

“Estudios de adsorción de colorante natural sobre arcillas naturales y sus aplicaciones en enseñanza de la química”



Seminario de Investigación para obtener el título de:

PROFESORA EN QUÍMICA

Rodríguez Ameijide Vanina Andrea

Directora: Dra. Roca Jalil María Eugenia

Neuquén, Junio 2018

Agradecimientos

En primera instancia quiero agradecer a todas las instituciones educativas a las que concurrí por permitir mi formación profesional como así también a todas aquellas personas que, en mayor o menor medida, influyeron en la elección de esta hermosa carrera, la cual día a día disfruto enormemente.

A toda la gente del “*Laboratorio de Aguas y Arcillas*”, gracias por recibirme y abrirme las puertas con tanta buena onda y predisposición. Muchas gracias por este año compartido entre tantas risas y comida, me llevo una hermosa experiencia de la cual aprendí muchísimo.

A *Euge*, mi directora del Seminario de Investigación que, sin saber dónde me metía, me encontré con una persona maravillosa donde el propósito de cada día de laboratorio era morir tentadas de risa. Gracias por ser tan paciente y compartir todo tu conocimiento sin guardarte nada.

A *María*, mi amiga con quien compartí momentos de todos los sabores, dulces y amargos, y con quien hoy, a más de veinte años de amistad, sigo disfrutando. Gracias por permitir y dejarme ser parte de la vida de mis dos pequeños amores, *Maia* y “*Sebas*”.

A mis amigos y amigas del “23” que aparecieron sin que nadie los llame y se quedaron sin que nadie los invite, miles de gracias por quedarse y formar parte de mis locuras. También quiero agradecerles por bancarme en mis “no puedo, tengo que estudiar” o “juntémonos el otro finde, rindo esta semana”.

A mis compañeras, y ahora amigas y colegas “*Las Profes*”: *Ana, Mica, Yaz, Nadia, Ivi y Dani* donde, si bien aparecieron en distintas etapas de mi trayectoria de la carrera, cada una aporta su cuota en la construcción de este hermoso grupo. A todas y cada una de ustedes no sólo quiero agradecerles por haber compartido tantas horas de estudio, dedicación y esfuerzo, sino también por todos los bellos momentos que pasamos y pasaremos.

A mis hermanos, *Camila* y *Waldir* que, por más distintos que sean los caminos que recorramos, sé que siempre pero siempre, siempre vamos a estar unidos como nos han enseñado. Y por más “*pesados*” que sean, los voy a amar y acompañar en todo lo que se propongan.

Por último, a quienes me han dado la vida y sin quienes yo no podría estar cerrando esta etapa, a mi *mamá* y mi *papá*, los dos pilares fundamentales de mi vida. A ustedes dos simplemente puedo decirles “gracias y más gracias” por todo el sacrificio que hicieron para dejarnos lo mejor que pudieron dejarnos, una educación. Y cuando me refiero a educación, no es sólo en cuanto a la carrera que cada uno escogió, sino también hago referencia a los valores y enseñanzas que nos han inculcado. “*Mamá Clau*” gracias por enseñarme que, por más fuerte que sea la caída, siempre hay que levantarse, luchar y continuar. “*Gordito*” te agradezco por todo el sacrificio que haces día tras día al pasar lejos de lo máspreciado que tenés y amas tanto, tu familia.

A todos y cada uno, muchas gracias.

ÍNDICE

Resumen.....	1
Capítulo 1: Introducción	
1.1 Referencias	5
Capítulo 2: Arcillas naturales	
2.1 Generalidades de las arcillas naturales.....	8
2.2 Clasificación de los filosilicatos.....	11
2.3 Propiedades fisicoquímicas.....	12
2.3.1 Capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	13
2.3.2 Superficie específica o área superficial.....	13
2.3.3 Hidratación e hinchamiento	14
2.3.4 Plasticidad	14
2.3.5 Propiedades coloidales.....	14
2.4 Caracterización de las arcillas naturales	15
2.5 Ubicación y características de los yacimientos	16
2.6 Análisis mineralógico.....	18
2.6.1 Difracción de rayos X.....	18
2.6.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)	21
2.6.3 Capacidad de Intercambio Catiónico.....	23
2.6.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	24
2.6.5 Índice de hinchamiento, pH y cálculo de humedad relativa.....	26
2.7 Conclusiones parciales.....	28
2.8 Referencias	29
Capítulo 3: antocianinas	
3.1 Antocianinas	34
3.1.1 Color y estabilidad.....	35
3.1.1.1 Efecto del pH.....	35
3.1.1.2 Efecto de la temperatura	37
3.1.1.3 Efecto de la concentración del pigmento	37
3.1.2 Las antocianinas como indicador natural de pH	37
3.2 Métodos y materiales.....	38
3.2.1 Extracción.....	39
3.2.2 Análisis por espectrofotometría UV-Vis	39

3.2.3 Cuantificación en solución acuosa.....	40
3.3 Estabilidad.....	42
3.4 Conclusiones parciales.....	43
3.5 Referencias	44
Capítulo 4: adsorción de antocianina	
4.1 Adsorción desde solución.....	47
4.1.1 Factores que afectan a la adsorción desde una solución.....	47
4.2 Estudios de adsorción de antocianina sobre montmorillonitas naturales	49
4.3 Estudios cinéticos de adsorción en solución	52
4.3.1 Cinéticas de adsorción de ACy sobre montmorillonita.....	53
4.4 Isotermas de adsorción en solución	55
4.4.1 Isotermas de adsorción de ACy sobre montmorillonitas.....	58
4.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	65
4.6 Estabilidad del complejo ACy-montmorillonita.....	67
4.7 Conclusiones parciales.....	68
4.8 Referencias	69
Capítulo 5: Propuestas didácticas	
5.1 Las antocianinas como tema disparador	73
5.2 Propuestas áulicas para los diferentes niveles	74
5.2.1 Nivel Primario	74
5.2.2 Nivel medio	79
5.2.3 Nivel universitario	90
5.3 Conclusiones parciales.....	95
5.4 Referencia.....	96
Capítulo 6: Conclusiones finales y perspectivas futuras	98
Anexos	
ANEXO I. Red Conceptual del Capítulo II.....	102
ANEXO II. Red Conceptual del Capítulo III.....	103
ANEXO III. Red Conceptual del Capítulo IV.....	104
ANEXO IV. Red Conceptual del Capítulo V.....	105

RESUMEN

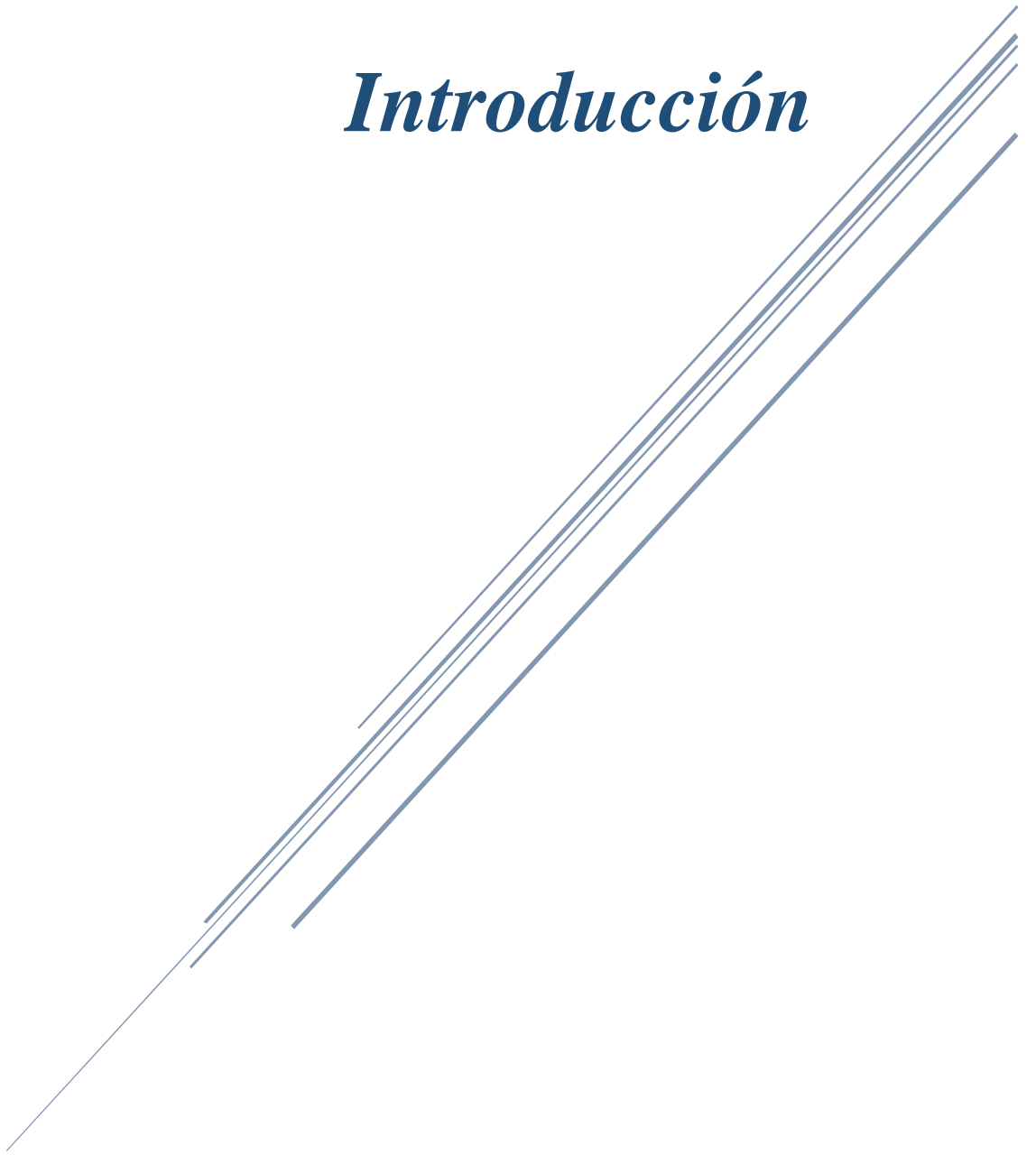
Gracias a su abundancia y por tratarse de materiales económicos que no afectan al medio ambiente, desde hace varios años que las arcillas naturales son empleadas como materia prima en distintos sectores de la industria. Así, la provincia de Río Negro toma relevancia en el mercado debido a la locación de uno de los yacimientos más importantes de bentonitas de nuestro país, las cuales tienen la particularidad de ser materiales de alta pureza siendo ésta una medida del elevado contenido del mineral arcilloso que la compone, la montmorillonita (*Mt*). En la búsqueda de nuevas aplicaciones para estos materiales y con el objeto de aumentar su valor agregado, en este trabajo, se caracterizaron física, química y mineralógica cuatro bentonitas naturales con el fin de seleccionar el material óptimo para ser empleados como soporte sólido de un indicador natural de pH extraído de la planta de repollo morado, *antocianina* (*ACy*).

Las antocianinas (*ACy*) forman parte de los grupos más importantes de pigmentos hidrosolubles, responsables del color rojo, púrpura y azul de diferentes plantas, frutas y flores. Los cambios de coloración están asociados a las transformaciones moleculares que sufren las moléculas de *ACy* en función de la acidez del medio en el que se encuentra. De esta forma, se considera al pH como uno de los factores que influye fuertemente en la estabilidad del colorante en solución donde, a partir de las pruebas experimentales, se demostró que la mayor estabilidad del colorante se consigue en condiciones extremadamente ácidas. No obstante, bajo estas condiciones, solamente puede conservarse el colorante durante períodos cortos de tiempo. Así, a valores de pH superiores a 6, las antocianinas en solución son relativamente inestables. A partir de resultados obtenidos experimentalmente durante este trabajo pudo establecerse que las antocianinas una vez adsorbida sobre una superficie montmorillonítica presentan mayor estabilidad no sólo en medio ácido, sino que también cuando se incrementa el valor de pH de la solución. Este comportamiento es asociado a la adsorción de la *ACy* en el espacio interlamilar del mineral.

La investigación realizada permitió generar propuestas áulicas experimentales para ser trabajadas con estudiantes en los distintos niveles educativos. En este sentido se propone utilizar la capacidad indicadora de pH de las antocianinas como tema disparador a diferentes contenidos de la disciplina, resaltándose la enorme ventaja de ser llevada a cabo en diferentes espacios áulicos sin necesidad de contar con los instrumentales ni el espacio físico del laboratorio. Asimismo, por la familiaridad de las sustancias utilizadas, es una propuesta sencilla y que genera gran interés en los estudiantes independientemente de su edad.

CAPÍTULO 1

Introducción



Las antocianinas (ACy) son sustancias orgánicas que constituyen uno de los grupos más importantes de los pigmentos hidrosolubles, que pueden ser detectados en el espectro electromagnético en la región del visible y por esto son responsables del color rojo, púrpura y azul de diferentes plantas, frutas y flores. Químicamente, se trata de glucósidos de antocianidinas pertenecientes a la familia de los flavonoides, y su color se encuentra asociado al número y orientación de los grupos hidroxilo y metoxilo de la molécula. En las plantas, las antocianidinas no se acumulan como tal, sino que presentan sustituciones glicosídicas con mono, di o trisacáridos favoreciendo al incremento de su estabilidad y solubilidad (Garzón, 2008). En este trabajo en particular, se estudiarán las propiedades que tiene la antocianina en solución acuosa extraída de la planta de repollo morado. De acuerdo a estudios realizados por otros autores, en el repollo morado se han identificado al menos 36 antocianinas diferentes siendo muchas de ellas glucósidos de la cianidina (Espino, 2014; Garzón, 2008).

Además de ser responsables de una amplia gama de colores en el reino vegetal, las antocianinas tienen la particularidad de ser útiles como indicadores naturales de pH cuando se encuentran disueltas (Garzón, 2008). No obstante, el interés en estos pigmentos ha aumentado considerablemente en los últimos años, dado que se ha descubierto que presentan interesantes propiedades medicinales y que podrían ser utilizados como sustitutos de colorantes sintéticos (Strack y Wray, 1986). Uno de los inconvenientes que se encuentran al momento de trabajar con ACy es que, en medios acuosos su estabilidad depende fuertemente del pH y por lo general son considerablemente inestables a valores de pH mayores de 6. Sin embargo, existen reportes sobre el aumento de la estabilidad de la molécula cuando la misma se encuentra retenida sobre soportes arcillosos (Kohno *et al.*, 2009).

Los minerales arcillosos son constituyentes principales de los distintos tipos de suelos y cumplen un rol fundamental en la determinación de las características como textura, estructura, porosidad, permeabilidad, infiltración, densidad, fertilidad, entre otros. En particular, en nuestra región, los minerales mayoritariamente extraídos se denominan *bentonitas*, nombre utilizado para la roca formada por la descomposición de cenizas volcánicas cuyo componente principal es la *montmorillonita* (un filossilicato perteneciente al grupo de las esmectitas).

En este sentido, y considerando que nuestra región contiene uno de los yacimientos de bentonitas más grandes del país, se plantea como un tema sumamente interesante el estudio de la capacidad de retención de ACy sobre minerales arcillosos regionales. Este estudio aportaría

importante información acerca de la extracción, cuantificación y estabilidad de las ACy presente en la planta de repollo morado, así como ampliaría el área de aplicación de las bentonitas regionales.

Ante lo mencionado previamente, se planteó como *objetivo general* del presente Seminario de Investigación conocer el proceso de extracción, cuantificación y adsorción de antocianinas presentes en el repollo morado sobre diferentes minerales arcillosos de la región del Lago Pellegrini y utilizar los conocimientos adquiridos para la elaboración de propuestas áulicas experimentales. En este sentido, la investigación estuvo orientada a estudiar los parámetros que influyen en la adsorción de ACy sobre montmorillonitas (Mt) y proponer el mecanismo mediante el cual ocurre la misma. Para esto, se realizaron estudios de cinética de adsorción, variación de pH, comparación de capacidad adsorptiva de diferentes materiales y evaluación de los complejos de adsorción Mt-ACy. Finalmente, los conocimientos adquiridos durante la investigación fueron utilizados para la elaboración de propuestas experimentales que puedan ser llevadas a cabo en los distintos niveles educativos. Estas últimas, fueron elaboradas con la concepción que al enseñar ciencias desde enfoques globales, integradores y contextualizados tales como el de Ciencia, Tecnología, Sociedad y Ambiente (CTSA) y el Aprendizaje Basado en Problemas (ABP) en los que se fomenta al desarrollo de las capacidades científicas de los estudiantes, buscando así la formación de seres críticos y responsables, capaces de comprender e intervenir ante problemas individuales y sociales. En este mismo sentido, las propuestas surgieron considerando que el conocimiento escolar es una selección de los científicos y hay que reconocer y hacer ver al estudiantado las limitaciones y carencias de cada una de las ciencias, con el fin de cultivar una actitud de permanente búsqueda de nuevos puntos de vista e interpretaciones ante los fenómenos sociales y naturales (Zabala Vidiella, 1999).

Con todas las consideraciones mencionadas, el presente Seminario de Investigación se encuentra organizado en seis capítulos que se detallan a continuación. En el *Capítulo 2: "Arcillas naturales"* se estudiarán las propiedades físicas, químicas y mineralógicas de cuatro bentonitas de la región del Alto Valle de Río Negro y Neuquén, las cuales permitirán seleccionar alguno de los materiales para, posteriormente, evaluarlo como adsorbente del colorante natural (ACy). En el *Capítulo 3: "Antocianinas"* el foco estará puesto en el estudio de la antocianina en solución acuosa, su extracción de la planta de repollo morado y la evaluación tanto de su capacidad indicadora de pH como de su estabilidad en función del pH de la solución. El *Capítulo 4: "Adsorción de antocianina"* se enfocará al estudio de diferentes parámetros de adsorción de ACy sobre las bentonitas seleccionadas. Los conocimientos

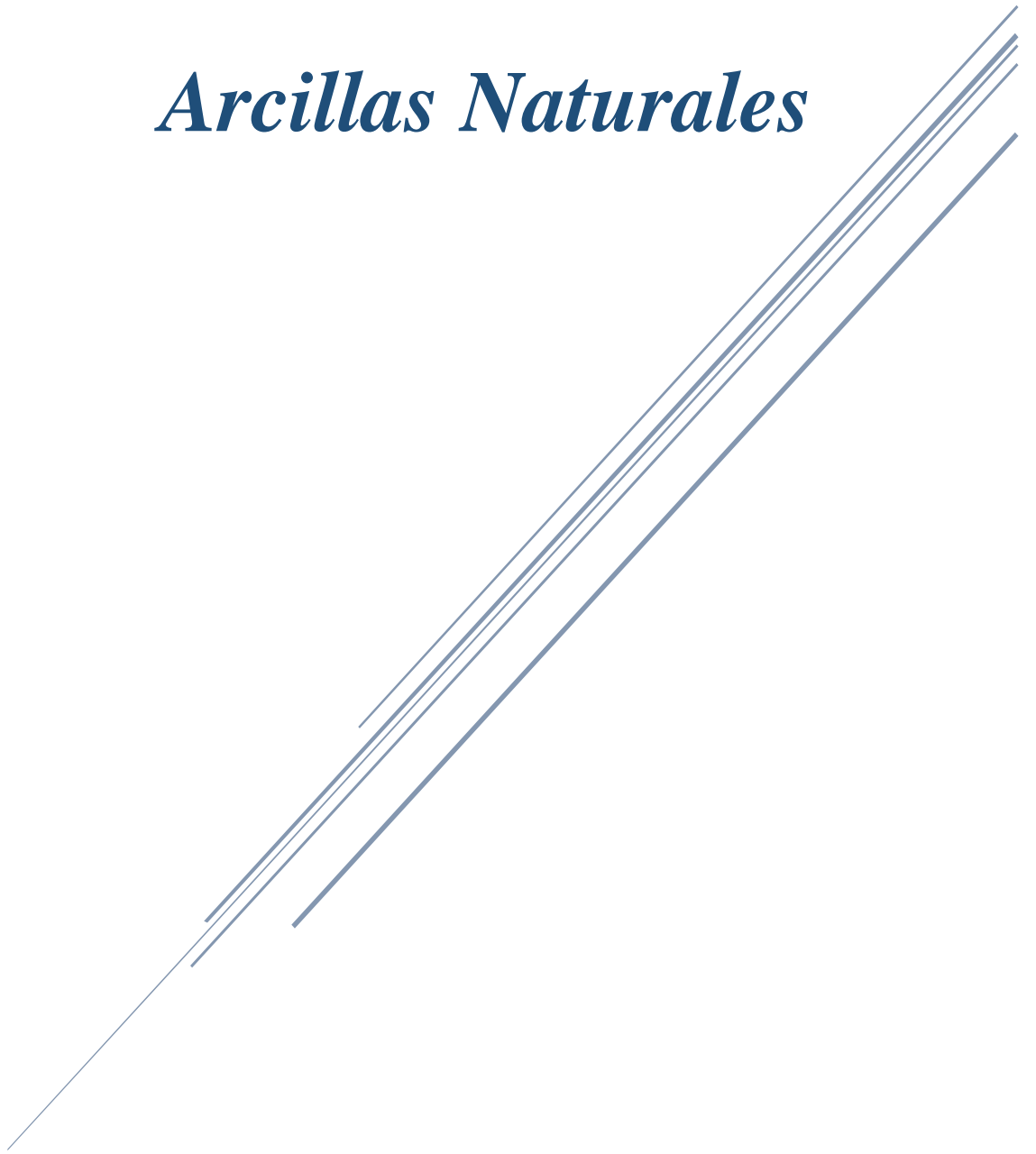
desarrollados en los capítulos previos permitieron elaborar propuestas didácticas áulicas para diferentes grupos (nivel primario, secundario y terciario) que son presentadas y discutidas en el *Capítulo 5: “Propuestas didácticas”*. En este último se proponen actividades experimentales contextualizadas que podrían funcionar como tema disparador al estudio de conceptos químicos específicos tales como sustancias, acidez y basicidad, pH, indicadores de pH, entre otros. Finalmente, en el *Capítulo 6: “Conclusiones finales”* se presenta un resumen de las conclusiones obtenidas en cada una de las etapas de este trabajo.

Referencias

- ESPINO, G. (2014). *Antocianinas: los otros pigmentos del reino vegetal*. Obtenido de <http://ubuscientia.blogspot.com.ar/2014/01/antocianinas-los-otros-pigmentos-del.html>
- GIUSTI, M. M., & WROLSTAD, R. E. (2001). *Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy*.
- GARZÓN, G. A. (2008). *Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos*.
- KOHNO, Y., KINOSHITA, R., IKOMA, S., YODA, K., SHIBATA, M., MATSUSHIMA, R., & KOBAYASHI, K. (2009). *Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite*. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 519-523.
- STRACK, D., & WRAY, V. (1994). *The anthocyanins*. *The Flavonoids: Advances in research since 1986*.
- ZABALA VIDIELLA, A. E. (1999). *Enfoque Globalizador y pensamiento complejo*.

CAPÍTULO 2

Arcillas Naturales



Desde el punto de vista de la Edafología se considera al suelo como una delgada capa situada en el límite entre la atmósfera y la corteza terrestre, cuyas interacciones entre éstos proporcionan los recursos esenciales (agua, energía, nutrientes minerales, etc.) para cubrir las necesidades de los seres vivos (Jordán López, 2005).

A través de un proceso de desintegración mecánica y descomposición química, las rocas de la corteza terrestre forman los materiales sueltos que se encuentran sobre ella. En este sentido, puede considerarse al suelo como resultado material tanto de la desintegración y/o alteración física y/o química de las rocas, como así de los residuos provenientes de las actividades de los seres vivos que sobre ella se asientan; donde factores como la composición del material de origen, el clima, el relieve, el tiempo y los seres vivos son condicionantes de sus propiedades físicas (permeabilidad, consistencia, textura, etc.) y químicas (acidez, riqueza en nutrientes, entre otros) (Crespo Villalaz, 2004).

En lo que respecta a su composición, se considera al suelo como una mezcla de diferentes tamaños de partículas de roca que, en ocasiones, puede contener materia orgánica. Dependiendo de su tamaño suele clasificarse a dichas partículas en:

- * *Gravas y piedras*: Este tipo de suelo consiste en partículas minerales sólidas. En el caso de las gravas, su diámetro está comprendido entre 0,2 y 7 cm; en caso de ser superior a 7 cm se las conoce como piedras.
- * *Arena*: Son partículas minerales sólidas cuyo diámetro se encuentra entre 0,02 y 2 mm.
- * *Limos*: Es una clase de partículas minerales de tamaño comprendido entre 0,002 y 0,02 mm. Tanto en las arenas como en el limo, sus partículas no se unen entre sí y aparecen de manera individualizada.
- * *Arcillas*: Es la fracción de partículas más pequeñas. Mientras que la arena y el limo provienen del fraccionamiento físico de la roca, la arcilla surge de la alteración química del material original. Los materiales arcillosos no se comportan como granos individuales en el suelo, sino que, tienen la capacidad de unir sus partículas entre sí. Su tamaño es inferior a 2 μm y poseen propiedades físicas y químicas especiales (Jordán López, 2005).

Los minerales arcillosos son constituyentes principales de los distintos tipos de suelos y cumplen un rol fundamental en la determinación de las características como textura, estructura, porosidad, permeabilidad, infiltración, densidad, fertilidad, entre otros. En particular estos minerales se extraen con el nombre de *bentonitas*, nombre correspondiente a

la roca formada por la descomposición de cenizas volcánicas cuyo componente principal es la montmorillonita (un filosilicato perteneciente al grupo de las esmectitas).

A lo largo de este capítulo se estudiarán las propiedades físicas, químicas y mineralógicas de cuatro bentonitas de la región del Alto Valle de Río Negro-Neuquén. Para ello, será necesario realizar una combinación de técnicas de análisis como difracción de rayos X (*DRX*), fluorescencia de rayos X (*FRX*), espectroscopia de infrarrojo (*FTIR*) y capacidad de intercambio catiónico (*CIC*). Los resultados mostrados permitirán seleccionar alguno de los materiales para, posteriormente, evaluarlo como adsorbente de un colorante natural.

2.1 Generalidades de las arcillas naturales

Gracias a su abundancia y por ser materiales económicos que no afectan al medio ambiente, desde hace varios años que las arcillas naturales son empleadas como materia prima en distintos sectores de la industria como, por ejemplo, en petroquímica y en las industrias alimenticia, farmacéutica, agrícola, cerámica, entre otras. Por consiguiente, al ser utilizado en diferentes ámbitos, el término “*arcilla*” adquiere múltiples significados. Desde el punto de vista mineralógico comprende a un conjunto de minerales, en su mayoría, filosilicatos cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su estructura y del tamaño de sus partículas. Desde la petrología es una roca sedimentaria con características bien definidas. Para un ceramista es un material natural que, al mezclarlo con la cantidad adecuada de agua, se convierte en una pasta plástica. Desde el punto de vista económico representa un grupo de minerales industriales que, al poseer múltiples propiedades, pueden ser aplicados en distintos sectores de la industria (Romero y Barrios, 2002).

De acuerdo a la definición establecida por la Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) y la Clay Minerals Society (C.M.S) nos referimos a las arcillas como materiales naturales constituidos fundamentalmente por minerales de pequeño tamaño de partículas que tienen la capacidad de adquirir plasticidad si el contenido de agua es apropiado y, además, se endurecen al ser secados o calcinados. Su composición química es diversa ya que comprende especies como minerales de arcilla, óxidos, hidróxidos metálicos, carbonatos, sulfatos, materia orgánica, entre otros (Guggenheim y Martin, 1995).

Los minerales arcillosos están constituidos principalmente por Silicio (Si), Hidrógeno (H), Aluminio (Al) y Oxígeno (O) y, en menor proporción, elementos como Sodio (Na), Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Hierro (Fe), entre otros. Existen diferentes tipos de minerales arcillosos dentro de los cuales los más comunes son los filosilicatos, denominados

así por ser estructuras laminares (del griego “*filos*” que significa *hoja*) (Besoain, 1985; Roca Jalil, 2015).

Los filosilicatos son constituyentes de sedimentos y rocas sedimentarias, de los depósitos hidrotermales y en la mayoría de los suelos. Químicamente, consisten en aluminosilicatos hidratados con unidades estructurales básicas: tetraedro de coordinación Si-O y octaedros de cationes trivalentes (comúnmente, Al^{3+} o Fe^{3+}) o divalentes (Mg^{2+} o Fe^{2+}).

Los tetraedros están compuestos por un átomo central de silicio rodeado de cuatro átomos de oxígeno coordinados a él en los vértices. En la Figura 1 puede observarse cómo los grupos tetraédricos se unen entre sí compartiendo tres de sus cuatro oxígenos formando una hoja tetraédrica (T) de extensión infinita y unidad estructural $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Ésta puede considerarse como una red hexagonal bidimensional formada por la unión de sucesivos tetraedros adyacentes. Los grupos octaédricos forman redes bidimensionales constituidas por un ión central rodeado por seis aniones en sus vértices. En este caso, los octaedros se unen entre sí compartiendo aristas con sus vecinos dando origen a las denominadas hojas octaédricas (O). Los minerales arcillosos pueden presentar dos tipos de láminas octaédricas: por un lado, las *hojas dioctaédricas* siendo dos tercios de los sitios octaédricos ocupados principalmente por átomos centrales trivalentes (por lo general, Al^{3+} o Fe^{3+}); y por el otro, las *hojas trioctaédricas* cuyos sitios son ocupados por átomos centrales divalentes (Mg^{2+} o Fe^{2+}) (Besoain, 1985; Jordán López, 2005; Madejová, 2003; Roca Jalil, 2015).

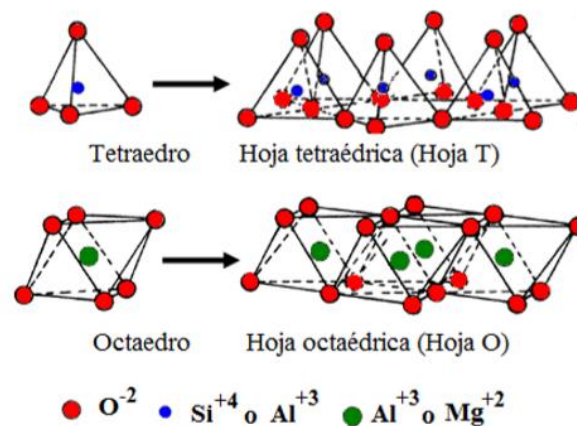


Figura 1. Representación esquemática de hoja tetraédrica y octaédrica. Extraído de (Roca Jalil, 2015)

La principal característica de los filosilicatos es presentar una estructura organizada de hojas tetraédricas de silicio y octaédricas de aluminio. Consisten en un apilamiento de éstas, formando estructuras laminares. El oxígeno libre de todos los tetraedros (también conocidos como oxígenos apicales) son el punto de conexión entre ésta y la hoja O. Dependiendo de la

organización espacial de las hojas, suele clasificarse a las arcillas en dos tipos: 1:1 o TO y 2:1 o TOT.

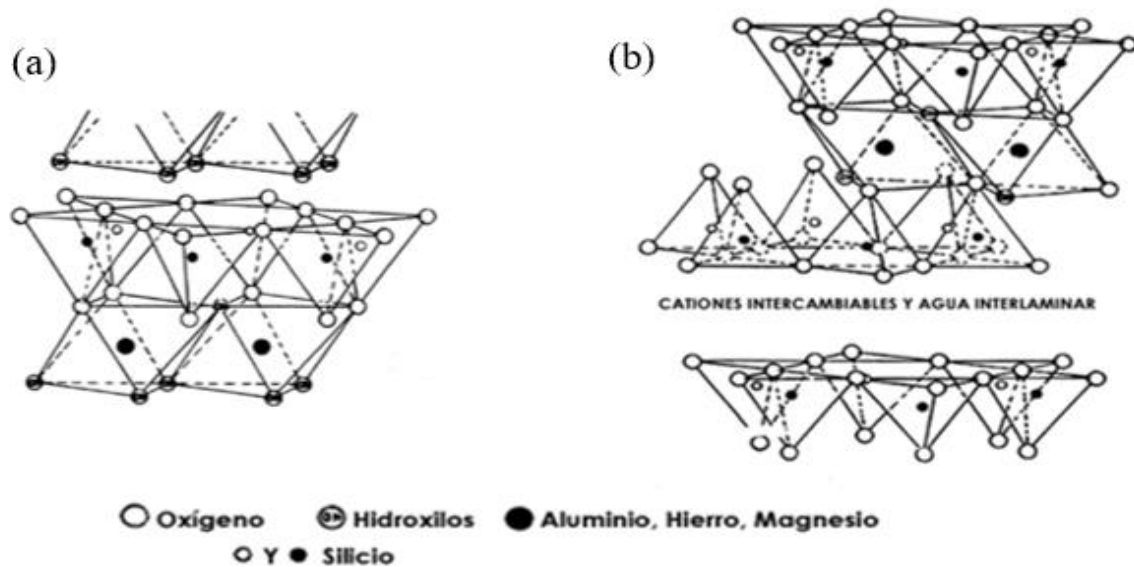


Figura 2. Estructuras laminares tipo (a) TO y (b) TOT. Modificado de (Domínguez y Schifter)

Como puede observarse en la [Figura 2a](#), los minerales del tipo TO presentan dos planos en su superficie, uno consiste en átomos de oxígeno basales pertenecientes a la hoja T y el otro está compuesto por átomos de oxígeno (que por lo general son grupos oxhidrilo) correspondientes a la hoja O. En la [Figura 2b](#) se muestra la estructura básica que presentan los minerales del tipo TOT, las cuales consisten en el apilamiento de dos hojas tetraédricas que contienen en el centro una octaédrica. En este caso, la superficie está constituida por oxígenos basales correspondientes a las hojas tetraédricas.

Tanto en las capas tetraédricas como en las octaédricas se intercambian los cationes centrales por otros de distinta valencia (*sustitución isomórfica*) generando cargas libres negativas en las láminas del material. Es importante destacar que en este tipo de sustituciones se conserva la estructura del mineral. En general, un ión puede sustituir a otro cuando sus radios iónicos difieren en menos de un 15%.

Las sustituciones ocurridas en la hoja T son fundamentalmente de Si^{4+} por Al^{3+} mientras que, en la octaédrica el catión Al^{3+} puede estar completamente sustituido por Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , entre otros. En ambos casos, debe mantenerse la electroneutralidad de la estructura y siempre debe compensarse el déficit provocado por la sustitución, sea admitiendo iones adicionales a la estructura o modificando la valencia de algún ión existente.

La magnitud de la carga laminar juega un papel importante a la hora de determinar la fuerza y el tipo de enlace existente entre las hojas. Si la carga es nula, como por ejemplo en la

estructura del talco y la pirofilita, las unidades estructurales se mantienen juntas por fuerzas de Van der Waals. En el caso particular de la caolinita y las cloritas, debido a que adoptan estructura del tipo TO enfrentan planos de oxígenos contra oxhidrilos, la unión entre las hojas se produce parcialmente por fuerzas de Van der Waals y enlaces puente de hidrógeno (Besoain, 1985).

En la mayoría de los minerales arcillosos, la carga laminar es negativa a causa de las sustituciones entre cationes que, cuando son de menor valencia, crean déficit de carga y para ser compensados son atraídos otros cationes (hidratados o no) que se introducen entre las láminas (*cationes interlaminares*). Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}). En este caso, las hojas se mantienen unidas electrostáticamente por los cationes en la interlamina. Éstos son quienes determinarán sus propiedades superficiales y coloidales. (Adams, 1995; Jordán López, 2005; Roca Jalil, 2015)

2.2 Clasificación de los filosilicatos

Actualmente se conoce que los minerales arcillosos son numerosos y difieren entre sí por su forma, estructura, asociación entre las capas y por la simetría de la red que forman. La clasificación y nomenclatura de estos cristales resultan complejas, debido a su pequeño tamaño y a las posibles sustituciones que sufren, dando lugar a una amplia variedad de minerales semejantes, pero con propiedades fisicoquímicas totalmente diferentes. Teniendo en cuenta la estructura laminar que adoptan, se los puede agrupar en:

- * Minerales 1:1 o TO, los cuales están compuestos por una hoja tetraédrica que comparte sus oxígenos con una octaédrica. Por ejemplo, caolinita y serpentina.
- * Minerales 2:1 o TOT, quienes están formados por dos hojas T unidas a otra central de octaedros. Por ejemplo, talco, esmectitas y vermiculitas.

Existen otras dos estructuras posibles que tienen en cuenta a las anteriores; por un lado, las cloritas (también conocidos como 2:2 o 2:1:1) y por el otro, los minerales fibrosos. En el primero de los casos, estos minerales están compuestos por una estructura 2:1 y una hoja adicional octaédrica. Los minerales fibrosos resultan, generalmente, de hojas mezcladas de los minerales 1:1 y 2:1 (Bernal *et al.*, 2003; Fassbender y Bornemisza, 1987; Ortega Castro, 2007).

En la [Tabla 1](#) se muestra la clasificación de filosilicatos propuesta por la Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) basándose en el tipo de apilamiento, el tipo de catión en la hoja octaédrica y la carga neta estructural.

Tabla 1. Clasificación estructural de los filosilicatos, modificada de (Fernández, 2015)

	Dioctaédricos	Trioctaédricos	Carga neta laminar
Bilaminares T: O 1:1	Canditas { Caolinita Nacrita Dickita Halloysita	Serpentina { Antigorita Crisotilo Lizardita Bertierina	X= 0
Trilaminares T: O: T 2:1	Pirofilita	Talco	X= 0
	Esmectitas { Montmorillonita Beidellita Nontronita	Esmectitas { Saponita Hectorita	X= 0,2- 0,6
	Vermiculitas	Vermiculitas	X= 0,6- 0,9
	Ilitas	Ilitas	X= 0,9
	Micas { Moscovita Paragonita	Micas { Biotita Flogopita Lepidolita	X= 1
T: O: T: O 2: 1: 1	Cloritas	Cloritas	X= variable
Fibrosos	Paligorskita	Sepiolita	

En la naturaleza, las arcillas no están constituidas por un único mineral arcilloso, sino que, es una mezcla de éstos y de otros silicatos y minerales de hierro, calcio, titanio, etc., acompañados frecuentemente por materia orgánica. Se considera que son constituyentes esenciales de gran parte de suelos y sedimentos, cumpliendo un papel fundamental en las características de éstos influyendo en su textura, estructura, porosidad, permeabilidad, infiltración, densidad y fertilidad (Bernal *et al.*, 2003).

2.3 Propiedades fisicoquímicas

Las aplicaciones de los minerales arcillosos en los distintos sectores industriales se deben a las propiedades fisicoquímicas que presentan. Como se ha mencionado, éstas proceden de su pequeño tamaño de partícula, estructura, disposición laminar y de las sustituciones isomórficas que sufren. En consecuencia, presentan un elevado valor de área superficial y superficie activa con enlaces no saturados. Por ello, pueden interactuar con diversas sustancias, en especial compuestos polares, siendo capaces en algunos casos de absorber agua y otros compuestos e hincharse adquiriendo comportamiento plástico (Ortega Castro, 2007).

A fin de evaluar la capacidad de adsorción que tienen las bentonitas es necesario analizar sus principales propiedades fisicoquímicas:

2.3.1 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Como se mencionó previamente, las arcillas suelen presentar un grado variable de sustituciones isomórficas que pueden afectar tanto a la hoja tetraédrica como a la octaédrica. En ambos casos se genera un déficit estructural de cargas en las láminas; por ello, los minerales arcillosos incorporan los denominados cationes de intercambio a su estructura en los huecos existentes entre los apilamientos de las hojas. Los cationes en solución acuosa tienden a estar solvatados y, por lo tanto, al incorporarse también se adhiere una cierta cantidad de agua.

Se define a la capacidad de intercambio catiónico (CIC) como la suma de todos los cationes que un mineral puede intercambiar a un determinado valor de pH. Comúnmente se mide en miliequivalentes de cationes intercambiados por cada 100 gramos de arcilla ($\text{meq} \cdot 100^{-1} \text{ g}^{-1}$ de arcilla). Esta propiedad es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral generadas por sustituciones isomorfas dentro de la estructura, enlaces insaturados en los bordes y/o superficies externas y disociación de los grupos hidroxilos accesibles. El primer caso, se conoce como carga permanente y es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Caso contrario a lo que ocurre en las últimas dos causas, las cuales varían en función del pH y de la actividad iónica del medio (Estrada Cárdenas, 2010; Fernández, 2015).

Cabe mencionar que, aquellos materiales más descompensados eléctricamente serán quienes posean mayor CIC. Además, no todos los cationes quedan igualmente retenidos ya que depende de la energía del enlace establecido entre el catión y la estructura y, a su vez, del lugar dónde se produzca la sustitución isomórfica (en la hoja tetraédrica o en la octaédrica) (Ortega Castro, 2007).

2.3.2 Superficie específica o área superficial

Se define como *área superficial* al área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que exista) de las partículas constituyentes por unidad de masa, expresada en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. En el caso particular de las arcillas, gracias a sus características estructurales, poseen una elevada superficie específica. Este rasgo es muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad (Castro y Villamarin Coral, 2013).

2.3.3 Hidratación e hinchamiento

Todas las arcillas tienen la capacidad de adherir moléculas de agua a su superficie, pero sólo algunas las introducen en su estructura. Algunos minerales como las esmectitas, principales constituyentes de las bentonitas, pueden incorporar agua sobre la superficie y en el interior de su estructura, provocando considerables cambios de volúmenes (Estrada Cárdenas, 2010; Peralta, 2015).

2.3.4 Plasticidad

Cuando se mezcla una arcilla con una cantidad limitada de agua se obtiene una masa cohesiva que puede ser moldeada con facilidad. Esta propiedad, característica de los minerales arcillosos, se denomina *plasticidad* y en ella se ha fundamentado el moldeado de los productos cerámicos desde la antigüedad. Se entiende por plasticidad a la capacidad que tiene un material de deformarse sin agrietarse por acción de una fuerza, conservando la deformación alcanzada cuando dicha fuerza es retirada. En el caso particular de las arcillas, la plasticidad depende fundamentalmente del contenido de agua, si está seca no es plástica ya que se disgrega, y con exceso de agua se separan las láminas. Esta característica se debe a una “*envoltura*” que realizan las moléculas de agua sobre las partículas laminares, produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. En este sentido, la plasticidad de las arcillas es consecuencia de su morfología laminar. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material (Ginés *et al.*, 1997).

2.3.5 Propiedades coloidales

En gran medida las aplicaciones de las arcillas en la industria están basadas en su capacidad de permanecer o no dispersos. Debido al pequeño tamaño de las partículas, cuando se encuentran en medio acuoso pueden presentar una fase sólida en suspensión, es decir, formar sistemas coloidales. Este tipo de sistema es estable cuando sus partículas presentan carga eléctrica. La repulsión entre las partículas debido a interacciones electrostáticas es equilibrada por atracciones tipo Van Der Waals.

El proceso por el cual una suspensión acuosa de arcilla es inestable y sufre sedimentación gravitacional se denomina *coagulación*. Éste está dado por la aglomeración de partículas formando grandes conglomerados que sedimentan rápidamente (Peralta, 2015).

2.4 Caracterización de las arcillas naturales

La bentonita, nombre comercial sugerido por Knight en 1898 tras la localización del yacimiento estudiado en Fort Benton (Montana, U.S.A), es una roca compuesta por más de un tipo de minerales de origen volcánico. La fracción arcillosa oscila entre 94 y 99%, siendo la montmorillonita su componente casi exclusivo (Rodríguez *et al.*, 2007).

El término *montmorillonita* fue propuesto por Damour y Salvétat en 1847 luego del hallazgo de un mineral arcilloso en Montmorillon, Francia. Actualmente, se utiliza para designar estructuralmente a un subgrupo de minerales que se encuentran en el grupo de las esmectitas dioctaédricas. Consisten de un filosilicato del tipo TOT con estructura básica formada por dos hojas tetraédricas y una dioctaédrica. Los sitios dioctaédricos son ocupados principalmente por Al^{3+} aunque pueden estar parcialmente sustituidos por Fe^{3+} y Mg^{2+} . Las hojas tetraédricas normalmente constan de Si^{4+} como átomo central con alguna sustitución de Al^{3+} (Madejová, 2003).

Las montmorillonitas son caracterizadas por no presentar composición constante, sino que, es función del grado de sustitución en las posiciones tetraédricas y octaédricas. La carga negativa generada en las láminas procede principalmente de las sustituciones isomórficas en las capas octaédricas y se ve parcialmente compensada por la presencia de cationes interlaminares Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , en menor proporción pueden encontrarse otros como K^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} (Roca Jalil, 2015).

Al ser relativamente pequeña la carga negativa entre sus láminas, las montmorillonitas presentan uniones débiles con los cationes interlaminares. A consecuencia, el agua penetra fácilmente en el espacio interlaminar generando una separación de las láminas (hinchamiento) y, a consecuencia, la expansión estructural de la arcilla. Esta propiedad además favorece al intercambio con otros cationes u otras moléculas polares que dependerá de la composición de cada mineral. Una montmorillonita sódica se hidrata con mayor facilidad que una cálcica, esto es debido al potencial atractivo de cada ión hacia las láminas. Por lo tanto, las primeras presentan una elevada capacidad de hinchamiento, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Caso contrario ocurre si el catión interlaminar es Ca^{2+} o Mg^{2+} , la propiedad de hinchamiento es muy reducida (Roca Jalil, 2015).

Este tipo de arcilla presenta propiedades jabonosas y es considerado como material plástico con gran capacidad expansiva que puede contener pequeñas cantidades de materia orgánica y, dependiendo de su origen, presentar cuarzo, zeolitas, carbonatos, cristobalita,

anfíboles, pirita, feldespatos, óxidos de hierro u otros minerales arcillosos secundarios como, por ejemplo, clorita, caolinita, illita y mica (Bernal *et al.*, 2003; Bisbal Cervelló, 1997; Ugarte Manzanares, 2016).

Además de poseer alta capacidad de intercambio catiónico y gran eficiencia como adsorbente de especies metálicas, las arcillas bentoníticas en medio acuoso y en la proporción adecuada tienen la capacidad de formar suspensiones que, tras un tiempo de reposo, dan lugar a “geles”; pero si se lo somete a una agitación, nuevamente se obtiene una suspensión fluida. Esta transformación, conocida también como tixotropía, puede repetirse indefinidamente.

Comúnmente en la industria clasifican a las bentonitas en base a su comportamiento y sus propiedades fisicoquímicas. Sin embargo, la clasificación industrial más aceptada establece los distintos tipos de bentonitas en función de su capacidad de hinchamiento al hidratarse (Hidalgo *et al.*, 2016). De acuerdo a este criterio, Patterson y Murray (1983) distinguen tres tipos:

- * Bentonitas altamente hinchables (*bentonitas sódicas*)
- * Bentonitas moderadamente hinchables o intermedias
- * Bentonitas poco hinchables (*bentonitas cálcicas*)

Las bentonitas sódicas son denominadas así por ser esmectitas cuyo catión intercambiable es Na^+ . Este ión posee gran afinidad por el agua, propiedad caracterizada por su alta capacidad de hinchamiento en su estructura, pudiendo aumentar hasta 15-25 veces su volumen y 30-50 veces su peso, formando una masa plástica, gelatinosa y deslizante, con apariencia jabonosa. Análogamente, las bentonitas cálcicas son nominadas así por presentar Ca^{2+} como catión intercambiable. Éstas presentan baja hinchabilidad, pero adquieren la capacidad de decolorar aceites, grasas u otros líquidos en su estado natural (Estrada Cárdenas, 2010; Rodas, 2009).

2.5 Ubicación y características de los yacimientos

La República Argentina exporta bentonita a más de una docena de países, tanto vecinos (Brasil, Chile, Bolivia, Uruguay, Paraguay, entre otros) como otros de América (Perú, Venezuela, Colombia, entre otros). Las provincias argentinas con mayor producción dedicadas a la extracción y actividad industrial son, en primer lugar, Rio Negro; luego La Pampa, San Juan, Neuquén y Mendoza. El gran crecimiento en la producción argentina de bentonita se encuentra relacionado con su alta pureza. Ésta es determinada por su alto contenido del mineral arcilloso que la compone, la montmorillonita (Roca Jalil, 2015; UNSAM, 2007).

Las bentonitas argentinas son, en su gran mayoría, bentonitas sódicas. Sin embargo, existen también bentonitas cálcicas y bentonitas blancas. Éstas últimas son denominadas así por su color generado debido al bajo contenido de hierro.

En la región norpatagónica se desarrolla una gran actividad minera asociada a la extracción de bentonita. Éstas pueden ser agrupadas en dos distritos mineralogénicos, los cuales pueden ser caracterizados desde el punto de vista geológico, geográfico y estratigráfico (Rodríguez *et al.*, 2007). Teniendo en cuenta estos criterios, los yacimientos pertenecientes a la cuenca neuquina se dividen de acuerdo a su edad en:

1. Distrito de bentonitas cretácicas (hace referencia a la división de la escala temporal geológica, en este caso, pertenece a la Era Mesozoica)
2. Distrito de bentonitas terciarias

Al primero de los distritos le corresponden los sectores: Área Teniente Maza (Valcheta- Río Negro) y área Lago Pellegrini; Área Río Colorado (el cual comprende los sectores de Catriel, Aguará y Puelén); Área del alto valle (comprende los sectores del norte de J. J. Gómez y norte de Allen); y, en cuarto lugar, el Área Cerro Bayo - El Caracol. En el segundo caso, comprende a la Bajada de la Tordilla (Añelo-Neuquén) y la Meseta de la Barda Negra (Zapala-Neuquén) (Rodríguez *et al.*, 2007)

En general, los materiales de esta región son bentonitas sódicas compuestas principalmente por una esmectita dioctaédrica, de la serie Montmorillonita-Beidellita con un grado de cristalinidad intermedia y porcentajes de pureza promedios del 95% dentro del total de componentes. Además, poseen altos valores de hinchamiento que normalmente exceden los 15 mL.g⁻¹; la capacidad de intercambio catiónico (CIC) ronda entre 98 y 132 meq.100⁻¹ g⁻¹ de arcilla y el pH se halla normalmente en los rangos ácidos (Rodríguez *et al.*, 2007).

Con objeto de seleccionar el material que se empleará en procesos de adsorción de un colorante natural extraído de la planta de repollo morado (antocianina), se caracterizaron dos grupos de bentonitas extraídas de dos sectores. Por un lado, del depósito ubicado en la periferia del Lago Pellegrini, propiedad de la empresa “*Bentonita del Lago*” y; por el otro, del yacimiento situado en el área del Alto Valle a cargo de la empresa “*Minera José Cholino e Hijos SRL*”. Se estudiaron cuatro bentonitas siendo dos de ellas extraídas de la zona del Lago Pellegrini, identificadas en función de sus nombres comerciales como: *TAE* (tipo AE) y *T5* (tipo 5 LI). Los materiales restantes fueron provistos por la empresa “*Minera José Cholino e Hijos SRL*”, también identificados según su nombre comercial: *BSAM* (bentonita sódica atrapa micotoxina) y *BCB* (bentonita cálcica blanca).

En la [Figura 3](#) se muestra la ubicación geográfica de los yacimientos mencionados previamente.



Figura 3. Ubicación de los yacimientos de bentonitas en la región del Alto Valle de Río Negro y Neuquén

2.6 Análisis mineralógico.

La caracterización física, química y mineralógica de las bentonitas empleadas permite analizar sus posibles aplicaciones en procesos de adsorción. Para ello fue necesario utilizar un conjunto de diferentes técnicas que, en combinación, permitieron conocer y evaluar con mayor precisión la estructura y composición de los materiales. A continuación, se presentarán las metodologías, principios básicos y equipos utilizados en las técnicas para dicha caracterización, así como los resultados obtenidos en cada caso.

2.6.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para la identificación y cuantificación de fases cristalinas de cualquier tipo de material, natural o sintético. Permite obtener información acerca de las dimensiones cristalinas, secuencia de las láminas e incluso proporciona indicios sobre la heterogeneidad del sólido en estudio (Skoog *et al.*, 2001). En este sentido, el estudio de la DRX es de gran importancia analítica, ya que cada sustancia cristalina tiene una estructura que le es propia y puede producir un único

difractograma (Ewing, 1978). El método más utilizado para el estudio de sólidos cristalinos utilizando difracción de rayos X es el *método del polvo*, el cual consiste en utilizar el sólido finamente molido de forma tal que se obtengan planos cristalinos en todas las direcciones posibles a fin de lograr una mayor intensidad de los haces difractados (Roca Jalil, 2015).

Teniendo en cuenta lo anteriormente dicho, puede determinarse la composición mineralógica de los materiales en estudio analizando los difractogramas que se muestran en la [Figura 4](#). Para realizar la técnica de DRX se utilizó un difractómetro de rayos X marca RIGAKU Geigerflex con radiación de Cobre $K\alpha$, λ (1,54) y filtro de Níquel, empleando una intensidad de corriente de 20 mA, una tensión de 40 kV y goniómetro horizontal. Las condiciones de análisis utilizadas para las muestras fueron: barrido en 2θ desde 3° hasta 60° con pasos de 0,02 y a una velocidad de 2° por minuto.

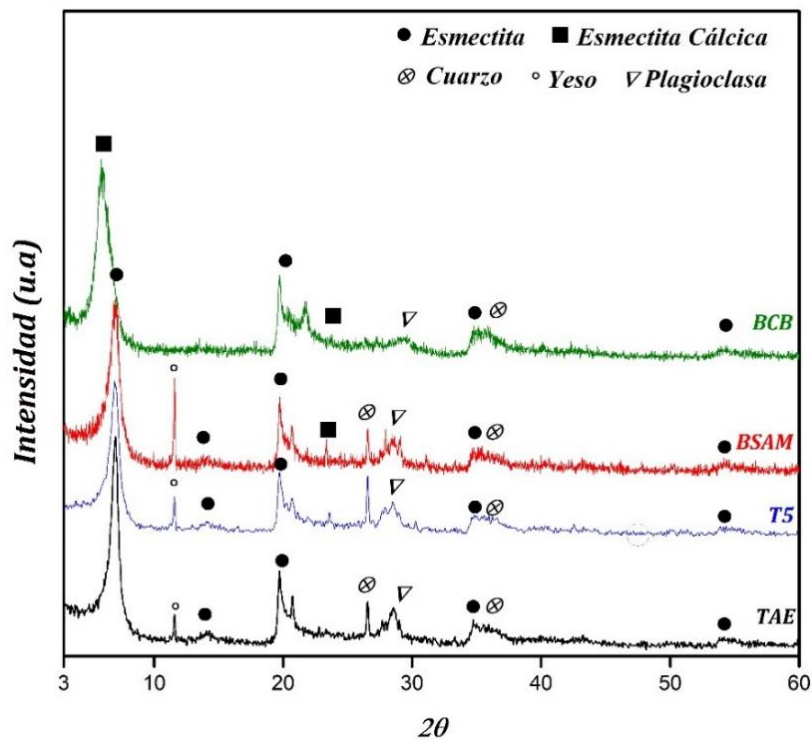


Figura 4. Difracción de rayos X para las cuatro muestras en estudio en los cuales se observa la composición mineralógica de cada uno.

Los resultados obtenidos y señalados en los difractogramas se resumen en la [Tabla 2](#) donde además se muestran los valores de referencia propuestos (d_{ref}) para las intensidades relativas (I_{rel}), los índices de Miller correspondientes (hkl) y el espaciado relacionado a cada pico (d). Los datos tomados como referencia corresponden a las asignaciones de los principales picos según diferentes fichas de referencias incluidas en el software “Match!”.

Del análisis de los difractogramas se puede evidenciar la presencia de al menos cuatro componentes principales. Uno se trata de un mineral arcilloso del grupo de las esmectitas que, a excepción de la muestra BCB, se lo ha identificado por el espaciado basal asociado al pico d_{001} que aparece cercano a 12,6 Å cuyo valor se corresponde con montmorillonitas sódicas con una capa de hidratación del catión sodio. Por otro lado, aparecen al menos tres posibles impurezas: a) un feldespato denominado *Plagioclasa* que químicamente se trata de un alúmino silicato de sodio y calcio cuyo pico de identificación es el de 3,2Å; b) *Cuarzo* o también conocido como óxido de silicio, el cual presenta un pico de identificación en 3,3 Å y; c) *Yeso* o sulfato de calcio, cuyo pico de identificación es el de 7,6 Å.

En el caso particular del mineral denominado BCB puede distinguirse un pico característico a 15,1 Å cuyo espaciado basal corresponde a la asignación d_{001} de las montmorillonitas cálcicas. Al igual que el resto, la muestra BCB presenta las posibles impurezas ya mencionadas.

Tabla 2. Asignaciones características de DRX para las bentonitas naturales

Asignación	d_{TAE} (Å)	d_{BSAM} (Å)	d_{BCB} (Å)	d_{T5} (Å)	d_{ref} (Å)	I_{rel}	hkl
<i>Esmectita cálcica</i>	---	---	15,1	---	15	100	001
<i>Esmectita</i>	12,6	12,6	---	12,8	12,9	100	001
<i>Yeso</i>	7,6	7,6	---	7,7	7,6	80	020
<i>Esmectita</i>	6,3	6,4	---	6,4	6,5	10	002
<i>Esmectita</i>	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	70	110
<i>Esmectita cálcica</i>	---	3,8	3,7	3,7	3,8	20	004
<i>Cuarzo</i>	3,4	3,3	---	3,3	3,3	100	101
<i>Plagioclasa</i>	3,1	3,1	3,1	3,1	3,2	100	002
<i>Esmectita cálcica</i>	---	---	3,02	---	3,02	60	005
<i>Esmectita</i>	2,6	---	2,6	2,6	2,6	20	104
<i>Cuarzo</i>	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	8	110
<i>Esmectita cálcica</i>	---	2,1	2,1	---	2,1	10	007
<i>Esmectita</i>	1,7	1,7	1,7	1,7	1,8	20	144
<i>Esmectita</i>	---	1,5	---	1,5	1,5	40	006

A partir de los difractogramas se puede realizar la semicuantificación de las muestras estudiadas, donde puede estimarse la composición porcentual de los materiales. En la [Tabla 3](#) se muestran los resultados obtenidos de la misma, los mismos evidencian que todas las

muestras en estudio presentan altísima pureza de montmorillonita (mayores al 90 %) y en las mismas la arcilla se encuentra acompañada de, como se mencionó anteriormente, feldespato, yeso y cuarzo en proporciones mínimas (Moore y Reynolds, 1997).

Tabla 3. Composición porcentual de las muestras empleadas

<i>Mineral</i>	<i>k</i>	<i>d_c</i> (Å)	% en peso de muestra			
			<i>TAE</i>	<i>BSAM</i>	<i>BCB</i>	<i>T5</i>
Montmorillonita [(Si, Al)(Al,Mg)[(OH) ₂ O ₁₀] Na,K,Ca]	0,1	4,5	97	92	99	91
Cuarzo [SiO ₂]	2,0	3,3	1	1	>1	2
Yeso [CaSO ₄ .2H ₂ O]	1,5	7,6	1	4	>1	1
Plagioclasa [(Ca,Na)Al(Al,Si)Si ₂ O ₈]	1,0	3,1	1	3	>1	5

2.6.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Conocer la composición química de una arcilla natural es de gran importancia ya que nos permite obtener información sumamente útil para analizar su comportamiento fisicoquímico. La espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica de emisión que ha encontrado utilidad en muchos campos de las ciencias y la industria. La misma proporciona una de las herramientas más importantes para la identificación cualitativa y cuantitativa de distintos tipos de materiales cuya composición consiste en elementos que tienen números atómicos superiores al del oxígeno. Este método tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva de la muestra, siendo ésta una característica que no poseen la mayoría de las técnicas de análisis elemental (Roca Jalil, 2015; Skoog *et al.*, 2001).

Las composiciones elementales de los minerales arcillosos fueron obtenidas mediante FRX. Para ello se utilizó un espectrómetro dispersivo en energía Shimadzu modelo EDX-800HS aplicando el método de parámetros fundamentales.

En la [Tabla 4](#) se muestran los resultados obtenidos expresados en porcentaje de óxido del elemento cuantificado para los cuatro materiales estudiados siendo PPC las pérdidas por calcinación efectuadas en horno mufla a 900 °C durante 1 hora. Como puede observarse la composición química de las muestras arcillosas estudiadas muestran altos porcentajes de silicio y aluminio lo cual es consistente con los obtenidos para minerales arcillosos. De la

misma manera, puede observarse en las muestras la presencia de otros elementos metálicos tales como Fe, Mg, Ti, Mn, entre otros. Estos átomos se encuentran sustituyendo posiciones en la hoja octaédrica y dando lugar a la carga negativa estructural del material. Finalmente, la presencia de sodio, potasio, calcio y parte del magnesio se asocia a los cationes de cambio presentes en la interlámina del material (Lombardi, 2003; Viseras, 2006; Roca Jalil, 2015).

Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango de los citados usualmente para materiales tipo montmorillonitas e incluso son también concordantes con resultados obtenidos en muestras de la región, estudiadas previamente por otros autores, Lombardi *et al.*, (2003) y Roca Jalil (2015).

Contemplando estos resultados y teniendo en cuenta la difracción de rayos X se puede afirmar que los materiales arcillosos son esmectitas dioctaédricas del tipo de las montmorillonitas sódicas y, en el caso de la muestra BCB, cálcica.

Tabla 4. Composición química elemental (% en peso) expresada como óxidos

<i>% en peso de Arcilla Natural</i>				
	<i>TAE</i>	<i>BCB</i>	<i>BSAM</i>	<i>T5</i>
<i>SiO₂</i>	<i>51,75</i>	<i>58,72</i>	<i>51,88</i>	<i>51,74</i>
<i>Al₂O₃</i>	<i>19,58</i>	<i>17,21</i>	<i>19,16</i>	<i>19,05</i>
<i>Fe₂O₃</i>	<i>3,61</i>	<i>0,95</i>	<i>3,96</i>	<i>3,66</i>
<i>MgO</i>	<i>2,82</i>	<i>4,44</i>	<i>2,81</i>	<i>2,67</i>
<i>Na₂O</i>	<i>2,52</i>	<i>0,82</i>	<i>2,04</i>	<i>2,26</i>
<i>CaO</i>	<i>0,95</i>	<i>1,04</i>	<i>1,62</i>	<i>2,02</i>
<i>TiO₂</i>	<i>0,21</i>	<i>0,12</i>	<i>0,49</i>	<i>0,25</i>
<i>K₂O</i>	<i>0,23</i>	<i>0,14</i>	<i>0,32</i>	<i>0,24</i>
<i>ZrO₂</i>	<i>0,00</i>	<i>0,01</i>	<i>0,02</i>	<i>0,00</i>
<i>V₂O₅</i>	<i>0,02</i>	<i>0,02</i>	<i>0,02</i>	<i>0,02</i>
<i>SrO</i>	<i>0,03</i>	<i>0,01</i>	<i>0,02</i>	<i>0,02</i>
<i>CuO</i>	<i>0,01</i>	<i>0,01</i>	<i>0,01</i>	<i>0,01</i>
<i>MnO</i>	<i>0,04</i>	<i>0,03</i>	<i>0,00</i>	<i>0,03</i>
<i>PPC</i>	<i>18,23</i>	<i>16,50</i>	<i>17,64</i>	<i>18,02</i>
<i>TOTAL</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>99,99</i>	<i>99,99</i>

2.6.3 Capacidad de Intercambio Catiónico

Como se ha mencionado, la capacidad de intercambio catiónico (CIC) es considerada como una medida de la cantidad de cationes intercambiables que neutralizan la carga negativa en la estructura del mineral arcilloso. Comúnmente, se expresa en miliequivalentes de cationes intercambiables por cada 100 gramos de arcilla (meq. 100^{-1} g^{-1}). La efectividad de reemplazo depende tanto de las propiedades del ión reemplazante como del reemplazado, del pH, la concentración de la solución en contacto, el acondicionamiento de la muestra, el tiempo de contacto entre solución saturante y muestra, entre otros (Fernández, 2015).

Existen una gran variedad de metodologías para determinar la CIC de un mineral arcilloso. Sin embargo, todas ellas requieren de métodos espectroscópicos adecuados para la determinación de la concentración de los cationes presentes. En este trabajo se utilizó el procedimiento de Cu (II) trietilentetramina (Cu-TEA) descrito por Meier y Kahr (1999). El mismo consiste en:

1. Pesar 0,025 g de arcilla seca y finamente molida.
2. Agregar 5 mL de agua destilada ajustada a pH 7. Luego de agitar la dispersión, mantener el sistema en ultrasonido (400 w / 20 KHz) durante una hora;
3. Agregar 3 mL del reactivo Cu-TEA y agitar durante 3 horas. La solución del complejo de Cu (II) 0,01M se prepara mezclando una solución 0,01M $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ y una solución 0,01M del ligando trietilentetramina (a partir de trietilentetramina di-sulfato).
4. Centrifugar a 8000 rpm durante 30 minutos. Separar el sobrenadante y registrar el valor de absorbancia a una longitud de onda de 584 nm.

Para determinar la concentración del complejo de cobre presente en el sobrenadante debe construirse previamente una curva de calibración a partir de distintas soluciones del complejo Cu-TEA comprendidas entre 0,001 a 0,015M. Las medidas de absorbancia a 584 nm se obtuvieron utilizando el espectrofotómetro T60 Visible Spectrophotometer de PG Instruments Limited.

En la [Tabla 5](#) se resumen los resultados de la capacidad de intercambio catiónico obtenidos para los materiales empleados, en la misma puede observarse que este tipo de material presenta elevada CIC. Estos valores eran de esperarse ya que, como se mencionó, las montmorillonitas extraídas de la región del Lago Pellegrini y alrededores presentan valores que rondan entre 80 y 150 meq por cada 100 gramos de arcilla (Lombardi *et al*, 2003).

Tabla 5. Capacidad de intercambio catiónico de las muestras en estudio

<i>CIC (meq.100⁻¹g⁻¹ arcilla)</i>			
TAE	T5	BSAM	BCB
89,1	84,9	90,9	101,4

2.6.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es una técnica útil cuando es aplicada en forma complementaria a los métodos que comúnmente se emplean en el estudio de minerales arcillosos. Un espectro IR provee información acerca de la composición química del mineral, la naturaleza de sus sustituciones isomórficas y del agua constitucional del mismo. Así, la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es la técnica individual que proporciona mayor cantidad de información útil para la evaluación de la mineralogía y estructura química de los minerales arcillosos. Esta técnica apunta a determinar la presencia de grupos funcionales, en donde cada sustancia presenta un espectro propio y característico, siendo éste la representación del porcentaje de transmitancia (%T) en función del número de onda (ν) (Roca Jalil, 2015).

La espectroscopia FTIR generalmente se emplea en la región comprendida entre 400 y 4000 cm^{-1} . Se basa en la excitación de las moléculas cuando absorben radiación infrarroja. En este sentido, la energía absorbida aumenta la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados, provocando que las moléculas se sitúen en un estado vibracional excitado.

En lo que respecta a la interpretación de un espectro IR se establece que a cada señal observada se le asigna empíricamente un modo vibracional, éstos suelen ser de tensión (ν) o de deformación (δ). Los primeros suelen encontrarse a altas frecuencias o número de onda (por encima de 1000 cm^{-1}) mientras que los segundos a valores más bajos (por debajo de 1000 cm^{-1}). La investigación estructural de familias bien caracterizadas de minerales arcillosos tanto naturales como sintéticos juega un rol esencial en relacionar características espectrales con la estructura del mineral (Castro y Villamarin Coral, 2013; Peralta, 2015).

En el caso particular de los minerales arcillosos se analizan luego de un previo tratamiento. Éste consiste en triturar y dispersar la muestra en bromuro de potasio (KBr) hasta conseguir una mezcla homogénea, cuya concentración de mineral no debe superar el 1% m/m. El siguiente paso es someter a la mezcla obtenida a alta presión dentro de un molde con una prensa que permite obtener una pastilla traslúcida que, posteriormente, se coloca en el

portamuestras del equipo para su radiación IR. El espectro obtenido es la representación del porcentaje de transmitancia (%T) en función del número de onda (ν) (Roca Jalil, 2015).

Las bandas de absorción producidas por los grupos estructurales OH y Si-O juegan un papel importante en la diferenciación de los distintos minerales arcillosos. La posición y la forma de la banda de estiramiento OH en los espectros FTIR de las esmectitas están influenciadas principalmente por la naturaleza de los átomos octaédricos a los que los grupos oxhidrilo están coordinados.

En la [Tabla 6](#) se resumen las bandas características de los minerales arcillosos reportadas por [Madejová \(2003\)](#). En su trabajo se plantea que la ocupación de la hoja octaédrica influye fuertemente en la posición de las bandas de flexión de los enlaces O-H. Una banda en la región $950 - 800 \text{ cm}^{-1}$ establece que dicha flexión corresponde a los grupos OH de las esmectitas dioctaédricas. En caso que la absorción tenga lugar en la región $700 - 600 \text{ cm}^{-1}$ indica que se trata de una esmectita trioctaédrica. Finalmente, a partir del análisis de los espectros IR puede obtenerse información acerca de la composición de la hoja octaédrica, en este sentido la absorción a 916 y 844 cm^{-1} refleja la sustitución parcial del catión Al^{3+} por Mg^{2+} .

Tabla 6. Bandas características de espectros infrarrojos de los minerales arcillosos

Banda (cm^{-1})	Asignación
3620	<i>Estiramiento de los enlaces O-H</i>
3400	<i>Estiramiento de los enlaces O-H de las moléculas de agua adsorbida o asociada los cationes interlaminares.</i>
1634	<i>Deformación de los enlaces O-H del agua adsorbida.</i>
1030	<i>Estiramiento de los enlaces Si-O</i>
620	<i>Deformación de los enlaces Si-O fuera del plano.</i>
524	<i>Deformación del enlace Al-O-Si</i>
466	<i>Deformación de los enlaces Si-O-Si</i>

La [Figura 5](#) muestra los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) obtenidos utilizando un espectrómetro INTRALUM FT-08 software ESPECTRA-LUM en la

región de 4000-400 cm^{-1} . Las muestras fueron examinadas siguiendo la técnica en pastillas en el cual se preparó una mezcla homogénea colocando 3 mg de material arcilloso en 300 mg de KBr.

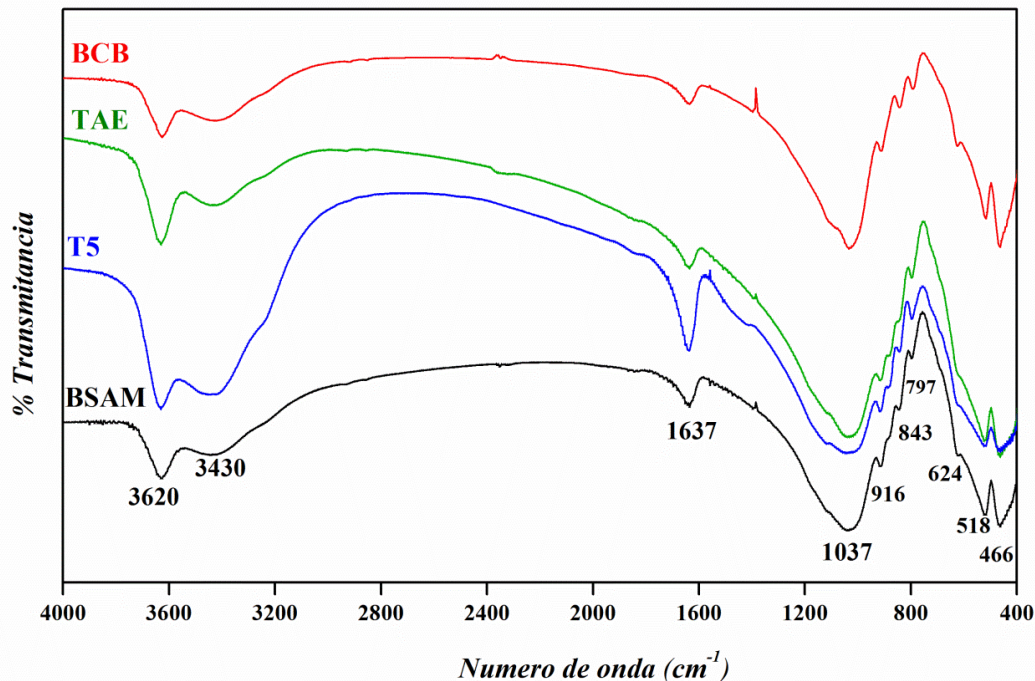


Figura 5. Espectros FTIR para muestras arcillosas empleadas

2.6.5 Índice de hinchamiento, pH y cálculo de humedad relativa

Como se ha mencionado, las esmectitas tienen la capacidad de incorporar moléculas de agua sobre la superficie y en el interior de su estructura provocando considerables cambios de volúmenes. Por lo tanto, este fenómeno de expansión del mineral arcilloso es resultado directo de la disponibilidad y variación de la cantidad de agua que posea.

Determinar la humedad relativa de los minerales arcillosos nos proporciona información acerca de la cantidad de agua que poseen estos materiales. La técnica empleada en este caso consiste en pesar 0,25 g de muestra y dejarla secar a 60 °C hasta que su peso sea constante. En este trabajo se utilizó una estufa de esterilización y secado marca FAc cuyo rango de temperatura se encuentra comprendido entre 40 y 210 °C.

Por otro lado, mediante la norma establecida por ASTM–D5890 es posible determinar el índice de hinchamiento que tienen los suelos arcillosos. La técnica consiste en dispersar 2 g de muestra seca y finamente molida en 100 mL de agua destilada en incrementos de 0,1 g cada 10 minutos (permite que el sólido no coagule). Luego de 24 horas, se mide el pH del sobrenadante utilizando peachímetro marca ALTRONIX modelo TPX II.

La [Tabla 7](#) muestra los resultados obtenidos de las bentonitas empleadas. En la misma puede observarse inicialmente que los valores de humedad relativa son, en todos los casos, superiores al 10 %. Dado que la temperatura de secado utilizada es relativamente baja, la humedad obtenida puede deberse principalmente al agua involucrada en la hidratación de los cationes de interlámina como así también de agua retenida en los poros más pequeños del material. No obstante, estos valores son similares a los reportados por otros autores para muestras de la zona y además se encuentran también dentro de los parámetros de humedad de las bentonitas provenientes de explotación según diferentes autores ([Lombardi, 2003](#); [Hidalgo, 2016](#)).

Tabla 7. Humedad relativa, índice de hinchamiento y pH de las bentonitas en estudio

	% Humedad relativa	Índice de hinchamiento [ml]	pH
T5	10,54	42,00	9,81
TAE	12,07	31,50	5,83
BSAM	11,48	20,50	5,89
BCB	11,36	5,00	8,63

El índice de hinchamiento de una esmectita es un fenómeno en el que ocurre la absorción de agua en el espacio interlamilar y que tiene como consecuencia la separación de las láminas. Este fenómeno se ve gobernado por el balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión con lo cual el comportamiento será diferente para montmorillonitas sódicas o cálcicas ([Hidalgo et al, 2016](#)). Cuando el catión en interlámina es el sodio los valores de hinchamiento serán mayores que si el catión prioritario en interlámina es calcio o magnesio dado que en este último caso las láminas se encuentran más “retenidas”. Para que una arcilla pueda ser considerada bentonita, según [Hidalgo et al., \(2006\)](#), debe hincharse aumentando por lo menos cinco veces su volumen considerando que las bentonitas de buena calidad se hinchan en agua de 10 a 20 veces su volumen. A partir de lo antedicho y observando los valores obtenidos para hinchamiento de los materiales puede decirse que todos los materiales son bentonitas. De la misma manera, si se tiene en cuenta que los cationes de interlámina son los que influyen en el hinchamiento, es de esperarse que aquellos materiales con mayor CIC presenten menor hinchamiento. En este sentido, como se muestra en la [Figura 5](#), existe una relación lineal para los resultados obtenidos donde a mayor CIC menor hinchamiento. Estos resultados son coincidentes con lo expuesto anteriormente

donde el menor índice de hinchamiento fue obtenido para la muestra BCB que, como se mencionó anteriormente, es una bentonita cálcica y el mayor valor obtenido fue para la muestra T5 que es la que presenta menor CIC.

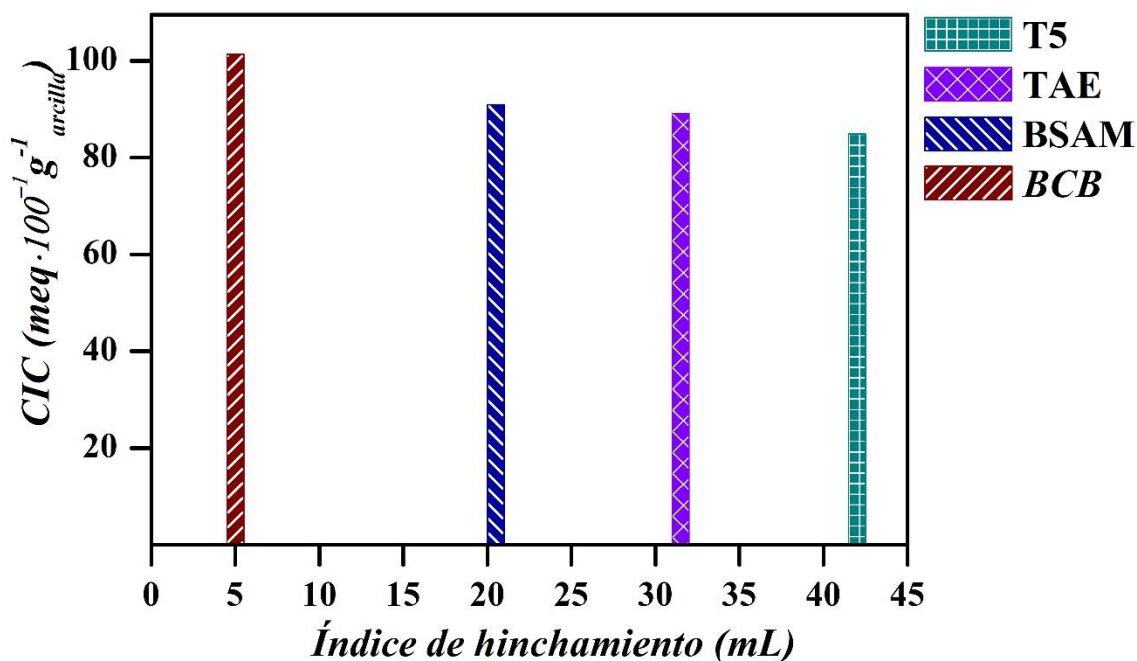


Figura 6. Relación CIC e índice de hinchamiento

Finalmente, la [Tabla 7](#) muestra también los valores de pH de las suspensiones arcillosas obtenidas. El pH de una suspensión arcillosa puede evidenciar presencia de impurezas en la muestra dado que pH básicos pueden indicar, por ejemplo, presencia de calcita en muestra. Cuando la pureza del material estudiado es alta, los valores de pH también indican la presencia de grupos superficiales en el material que son dependientes del pH y por esto mismo, pueden relacionarse con la sustitución isomórfica que pueda estar presente en el mismo. Los resultados muestran que dos de los materiales, TAE y BSAM, presentan valores de pH levemente ácidos mientras que las muestras T5 y BCB presentan valores considerablemente alcalinos. Ambos casos han sido reportados por diferentes autores y pueden estar relacionados con la presencia de sustituciones isomórficas diferenciadas en los materiales con lo que sería necesario realizar este análisis en mayor profundidad ([Lombardi, 2003](#); [Viseras, 2006](#); [Hidalgo 2016](#)).

2.7 Conclusiones parciales

En el presente capítulo se mostraron los resultados obtenidos para la caracterización de cuatro bentonitas extraídas de dos yacimientos distintos del valle de Rio Negro, en el

departamento de General Roca. Todas ellas presentaron características significativas (CIC, pH, índice de hinchamiento, entre otros) asociadas a las propiedades físicas, químicas y mineralógicas de estos minerales arcillosos.

A fin de determinar la composición química de los materiales arcillosos y luego de realizar una combinación de técnicas se concluye que las muestras presentan proporciones por encima del 90% de montmorillonitas dioctaédricas, donde tres de las cuatro muestras caracterizadas resultaron ser montmorillonitas sódicas (*TAE*, *T5* y *BSAM*) y la restante (muestra *BCB*) una montmorillonita cálcica. Cabe mencionar que todas las muestras resultaron ser de altísima pureza y esto, sumado a todas las propiedades ya mencionadas, podría significar que presenten elevada capacidad de adsorción. Ante esto, considerando lo previamente dicho y de acuerdo a estudios de otros autores acerca de las múltiples aplicaciones de las bentonitas como adsorbentes, en este trabajo se pretende utilizarlas como soporte sólido de un indicador natural de pH extraído de la planta de repollo morado, *antocianina* (*ACy*).

Referencias

- ADAMS, M. (1995). *Fundamento de Química de suelos*. Caracas, Venezuela: Anauco Ediciones, C. A.
- BERNAL, H. C., C. ESPITIA, J. M., & QUINTERO, J. (2003). análisis próximo de arcillas para cerámica. *Rev. Académica colombiana de ciencia*. Vol. XXVII, número 105.
- BESOAIN, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos*. San José, Costa Rica: IICA.
- BISBAL CERVELLÓ, L. (1997). 1997, Un año de conmemoración del descubrimiento de arcilla de aplicación tecnológica: Montmorillonita (150 aniversario), Bentonita (1 aniversario). *Revista de obras públicas*, 61-64.
- CARRIAZO, J., MOLINA, R., & MORENO, S. (2007). Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. *Revista Colombiana de Química*, 36(2), 213.
- CASTRO, D. P., & VILLAMARIN CORAL, K. M. (2013). Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales. Pereira, Risaralda: universidad tecnológica de Pereira.
- CRESPO VILLALAZ, C. (2004). *Mecánica de suelos y cimentaciones*. México: 5a Ed. LIMUSA.
- CUENCA, L. A., & BELLO, J. A. (2001). Curvas de titulación potencio métrica ácido-base de una bentonita.
- DOMÍNGUEZ, J. M., & SCHIFTER, I. (s.f.). "La ciencia para todos". Obtenido de http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/sec_6.html
- ESTRADA CÁRDENAS, J. E. (2010). "Propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las bentonitas de Socos-Ayacucho". Tesis para optar el grado de maestro en ciencias con mención en Ingeniería Geotécnica. Lima, Perú.

- EWING, G. W. (1978). Métodos instrumentales de análisis químicos. McGRAW-HILL DE MEXICO, S.A de C.V.
- FASSBENDER, H. W., & BORNEMISZA, E. (1987). Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. San José, Costa Rica: 2a. edición revisada y aumentada, IICA.
- FERNANDEZ, F. A. (diciembre de 2015). Adsorción de Antibióticos sobre bentonitas naturales y modificadas. Neuquén, Argentina: Universidad Nacional del Comahue.
- GINÉS, F., FELIU, C., GARCÍA-TEN, J., & SANZ, V. (1997). Análisis de los métodos tradicionales utilizados para evaluar la plasticidad. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 36 [1] 25-30.
- GUGGENHEIM, S., & MARTIN, R. (1995). Definition of Clay and Clay Minerals Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. Clays and Clay Minerals 43.
- HIDALGO, N., SENESE, A., CANO, E., & SARQUÍIS, P. (2016). "Caracterización y evaluación de la calidad de bentonitas provenientes de las provincias de San Juan y Rio Negro (Argentina) para uso en industria petrolera y cerámica". Boletín Geológico y Minero, 127 (4) 791-806.
- JORDÁN LÓPEZ, A. (2005). Manual de edafología. Obtenido de <http://biblioteca.utsem-morelos.edu.mx/files/asp/topografia/manual%20De%20Edafologia-Jordan.pdf>
- LOMBARDI, B. (2004). Caracterización y optimización de montmorillonitas de la Norpatagónica Argentina para su utilización como adsorbentes de pesticidas. Tesis para optar por el título de Doctor en Ingeniería. La Plata: Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata.
- LOMBARDI, B., BASCHINI, M., & TORRES, S. R. (2003). Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. Applied Clay Science.
- MADEJOVÁ, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. Vibrational Spectroscopy 31 (2003), 1-10.
- MEIER, L. P., & KAHR, G. K. (1999). Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(ii) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. Clays and Clay Minerals, Vol. 47, No. 3, 38(~388).
- MOORE, D., & REYNOLDS, R. (1997). X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. 2 Ed. Oxford Univ. Press. NY, 378 pp.
- ORTEGA CASTRO, J. (2007). Investigación mecano- cuántica del orden/desorden catiónico y propiedades elásticas de filosilicatos 2:1 dioctaédricos. Granada: UNIVERSIDAD DE GRANADA, Facultad de Ciencias.
- PATTERSON, S., & MURRAY, H. (1983). clays. Industrial Minerals and Rocks, 519-577.
- PERALTA, M. E. (2015). Síntesis y aplicación de nanocompuestos de desarrollo regional. Proyecto Integrador Profesional. Neuquén, Neuquén, Argentina: Universidad Nacional del Comahue.
- ROCA JALIL, M. E. (2015). Estudios de adsorción de fármacos en soluciones acuosas sobre arcillas naturales y pilareadas.

RODAS, M. (2009). "Bentonitas".

RODRÍGUEZ LICHTENHELDT, J., PÉREZ, L., & VERDEJA, F. (1998). Caracterización de las Diatomitas de Río Seco. Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio, 38 [5] 403-408.

RODRÍGUEZ, M. F., LEANZA, H. A., & SALVARREDY ARANGUREN, M. (2007). Hoja Geológica 3969-II- Neuquén. Programa Nacional de Cartas Geológicas de la República Argentina (Boletín N°370).

ROMERO, E. G., & BARRIOS, M. S. (S.F.). Las arcillas: Propiedades y usos. Obtenido de <http://campus.usal.es/~delcien/doc/GA.PDF>

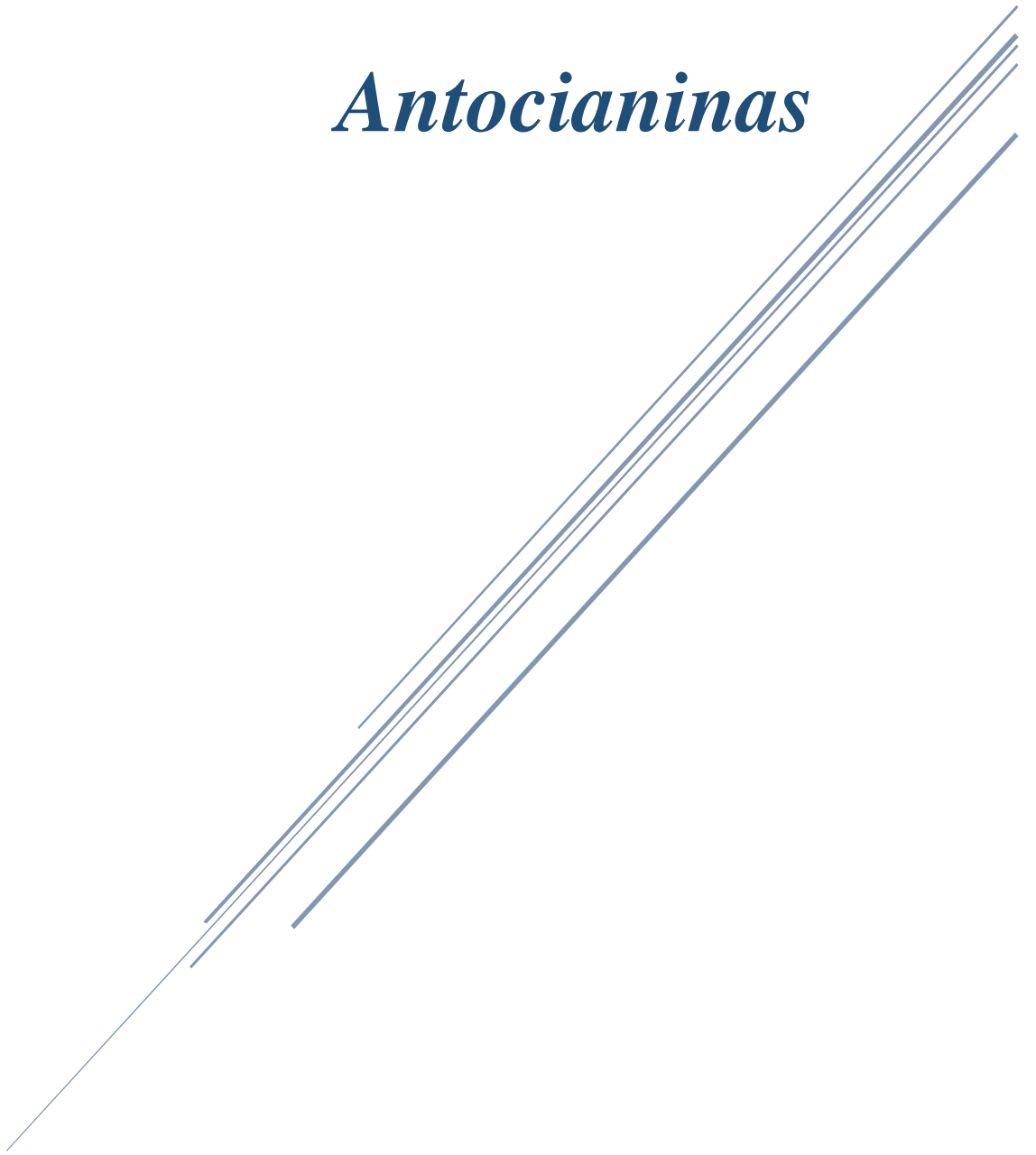
SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., & NIEMAN, T. A. (2001). Principios de análisis instrumental. McGraw-Hill Interamericana de España- 5ta Edición.

UGARTE MANZANARES, E. (2016). "Evaluación de las propiedades catalíticas de montmorillonitas procedentes de yacimientos del suroeste de la Península Ibérica sobre la síntesis sostenible de 2-fenilquinolina. España: Instituto Geológico y Minero de España.

UNSAM. (2007). Información económica de bentonita. Argentina: Informe Inédito, Publicación técnica.

CAPÍTULO 3

Antocianinas



Químicos y físicos, al profundizar en la teoría electrónica, han explicado que una parte de las ondas electromagnéticas de la radiación visible blanca son absorbidas por la materia y otras son reflejadas para dar al observador las ondas que caracterizan al color que muestra dicha materia (Flores *et al*, 1995). La luz blanca se compone de ondas cuyas longitudes (λ) oscilan entre 400 y 700 nm, donde cada una puede producir una sensación de color en el ojo humano. Como puede observarse en la Figura 1 este intervalo corresponde a una muy pequeña porción del espectro electromagnético.

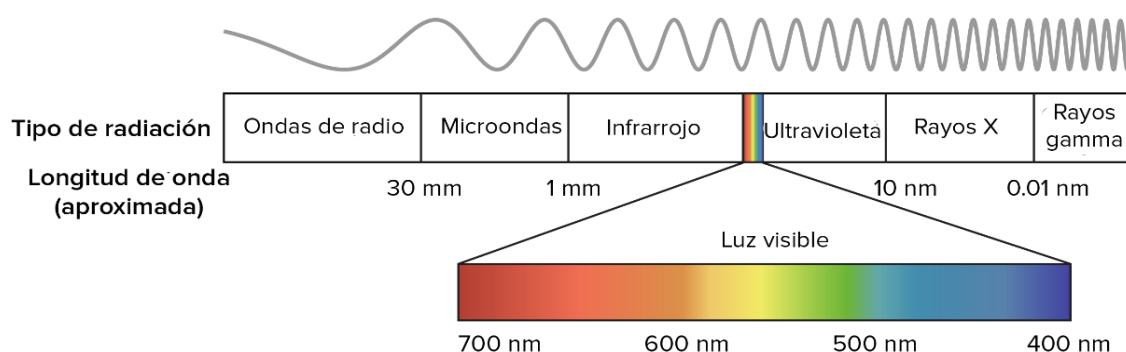


Figura 1. Espectro electromagnético

En la Tabla 1 se muestra la serie de colores que conforman al espectro de luz visible y sus respectivas longitudes de onda.

Tabla 1. Colores que componen el espectro de luz visible. Extraído de (Flores, 1995)

Color	Longitud de onda (λ) [nm]
Rojo	700 – 620
Anaranjado	620 – 592
Amarillo	592 – 578
Verde	578 – 500
Azul	500 – 450
Violeta	450 – 400

Aquellas sustancias químicas (naturales o sintéticas) que, a partir de una solución o de una mezcla de partículas, tengan la capacidad de unirse fuertemente a diferentes materiales confiriéndoles su coloración son denominados “colorantes” (Flores, 1995; Fennema y Tannenbaum, 1993). Si bien existen diversos criterios para clasificarlos, en este apartado se destacará aquellos vinculados a su origen y su composición química. En el primer caso, se

habla de colorantes naturales si son extraídos de una sustancia vegetal, animal o mineral; mientras que si se trata de productos modificados químicamente son denominados colorantes sintéticos. De acuerdo a su estructura química puede agruparse a los colorantes naturales en carotenoides, clorofilas, colorantes fenólicos (flavonoides, antocianinas y taninos), betalainas, hemopigmentos, entre otros; siendo los cuatro primeros provenientes de los vegetales (Legarreta *et al.*, 2006; Sánchez Juan, 2013).

En este capítulo el foco estará puesto en el estudio y aplicación de un tipo de colorante natural extraído de la planta de repollo morado, *antocianina* (ACy). El vocablo antocianina se deriva del griego, “anthos” que significa flor y “kyanos”, azul (Von Elbe y Steven, 1993). Las antocianinas representan uno de los grupos más importantes de pigmentos hidrosolubles que pueden ser detectados en la región del visible y son responsables del color rojo, púrpura y azul de diferentes plantas, frutas y flores. El interés en estos pigmentos ha aumentado considerablemente en los últimos años dado que se ha descubierto que tienen propiedades medicinales de gran interés pero además porque pueden ser utilizados como sustitutos de colorantes sintéticos (Strack y Wray, 1986).

3.1 Antocianinas

Las antocianinas (ACy) son glucósidos de antocianidinas (o agliconas) pertenecientes a la familia de los flavonoides. Como se muestra en la Figura 2, su estructura básica (también conocida como catión flavilio o 2-fenilbenzopirilo) está compuesta por dos grupos aromáticos: un benzopirilio (A) y un anillo fenólico (B) unidos por una cadena de 3 carbonos. Las variaciones estructurales en el anillo B dan como resultado seis tipos de las antocianidinas más conocidas (Garzón, 2008).

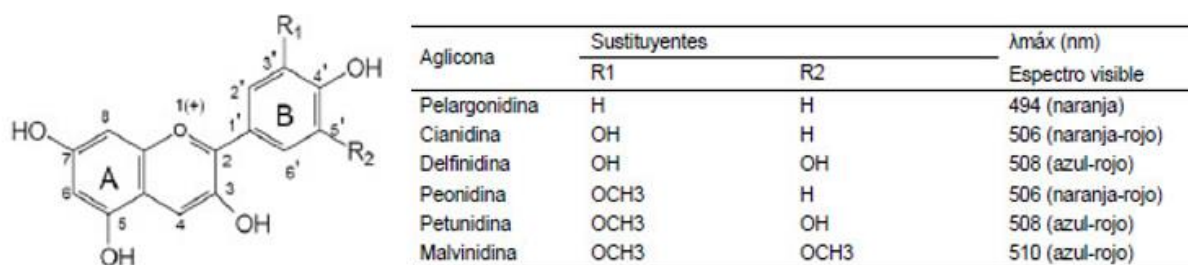


Figura 2. Estructura y sustituyentes de las antocianidinas (Durst y Wrolstad, 2001)

En las plantas las antocianidinas no se acumulan como tal, sino que, presentan sustituciones glicosídicas en las posiciones 3 y/o 5 con mono, di o trisacáridos favoreciendo al incremento de su estabilidad y solubilidad (Garzón, 2008). En este sentido, la velocidad de

degradación de las ACy está asociada a la velocidad a la cual el azúcar se degrada a compuestos furfurales derivados de la reacción de Maillard (Cevallos y Cisneros, 2003). En el caso particular de la planta de repollo morado se han identificado al menos 36 antocianinas diferentes, muchas de ellas son glucósidos de la cianidina. Por ejemplo, cianidina-3-O-glucósido, cianidina-3,5-O-diglucósido, entre otros (Espino, 2014; Garzón, 2008).

3.1.1 Color y estabilidad

El color y la estabilidad de las antocianinas dependen de diversos factores dentro de los cuales se incluyen su estructura química y concentración, pH, temperatura, intensidad de la luz, presencia de copigmentos, iones metálicos, azúcar y otros productos de degradación (Cevallos y Cisneros, 2003).

Como se ha mencionado, las antocianinas son responsables de un amplio abanico de colores, donde las distintas tonalidades dependen del número y orientación de los grupos sustituyentes hidroxilo (-OH) y metoxilo (-OCH₃) que contiene, como así también de la posición de los mismos en el catión flavilio. Así, a medida que incrementa la hidroxilación en el anillo fenólico (B) se producen desplazamientos hacia tonalidades azules mientras que las metoxilaciones provocan coloraciones rojas (Garzón, 2008; Ortíz Aguilera *et al.*, 2011).

Cabe mencionar que los incrementos de grupos -OH o -OCH₃ no son los únicos factores condicionantes de la estabilidad y coloración que presentan las ACy. En solución acuosa éstas tienen la capacidad de cambiar de color en función del pH del medio en que se encuentre, mostrando una amplia gama de tonalidades que van desde el rojo, pasando por el violeta, hasta el amarillo. Esta característica permite evaluar su capacidad indicadora de pH en solución acuosa; para ello será necesario definir los métodos de extracción, identificación y cuantificación del colorante en estudio. Teniendo en cuenta lo anteriormente dicho, es importante considerar la estabilidad de las antocianinas en medio acuoso, varios autores establecen que éstas son relativamente inestables y sólo se alcanza su mayor estabilidad en condiciones ácidas.

3.1.1.1 Efecto del pH

Además de ser un pigmento hidrosoluble responsable de una amplia gama de colores en el reino vegetal, las antocianinas son sustancias químicas que tienen la particularidad de ser utilizadas como indicador natural de pH. Este tipo de colorante natural sufre transformaciones e interacciones moleculares dependiendo del pH del medio en el que se

encuentre, siendo la acidez un factor protector sobre la molécula de antocianina. Así, en solución acuosa a valores de pH extremadamente ácidos las antocianinas adoptan la estructura más estable, el catión flavilio. Ésta es deficiente en electrones y por lo tanto muy reactivo y sensible a cambios de pH (Legarreta *et al.*, 2006).

En la Figura 3 pueden apreciarse las distintas estructuras que adopta la molécula de antocianina de acuerdo al grado de acidez del medio en el que se encuentra. A condiciones extremadamente ácidas la ACy adopta la estructura del catión flavilio, la cual presenta coloración roja. Al aumentar el valor de pH se promueve la desprotonación del catión flavilio; así, al alcanzar el valor de pH 4,5 ocurre una pérdida del protón y adición de agua en la posición 2, dando lugar a un equilibrio entre la forma pseudobase carbinol (o hemiacetal) y la forma chalcona (o de cadena abierta) siendo éstas estructuras incoloras y bastante inestables. A valores superiores a 7 se presentan formas quinoidales, las cuales se degradan rápidamente por oxidación con el aire. En estas condiciones el efecto batocrómico es considerable y afecta a la coloración en tal forma que se presentan tonalidades de la gama del azul (Garzón, 2008).

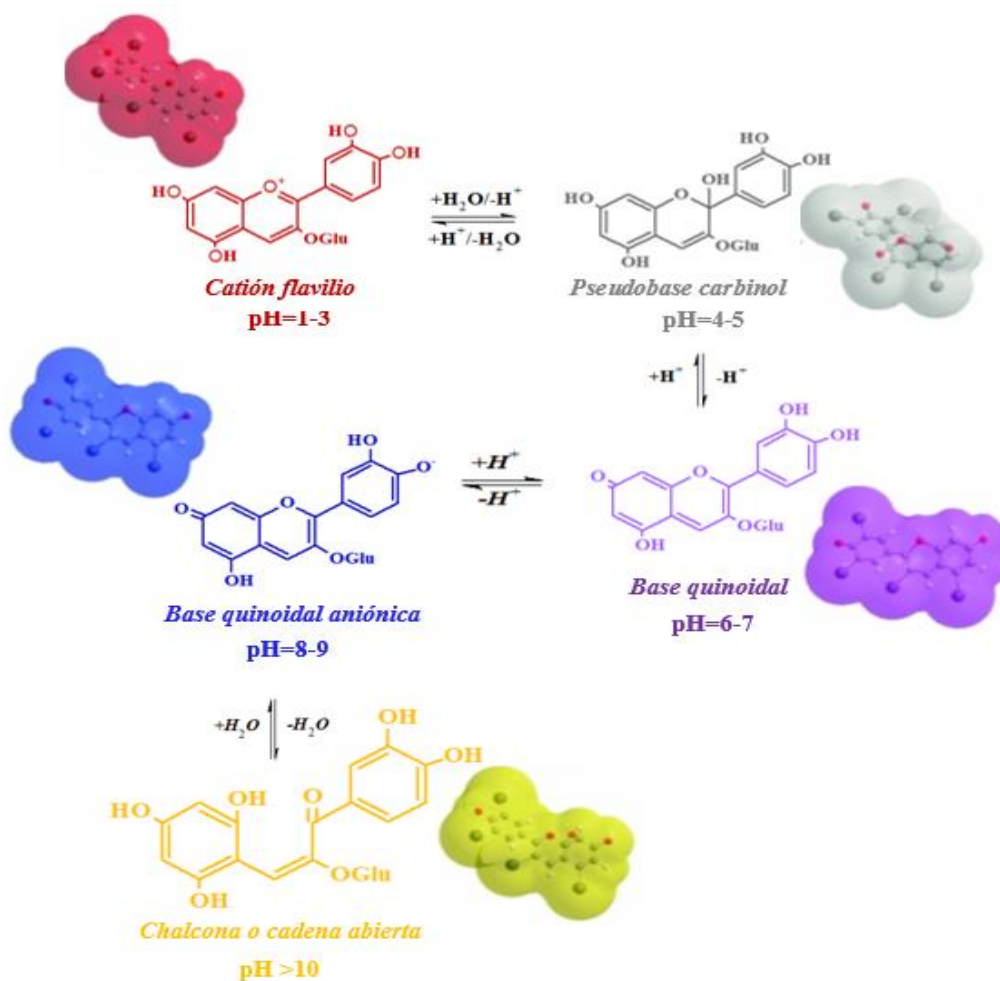


Figura 3. Transformaciones estructurales de la Cianidina en función del pH.

3.1.1.2 Efecto de la temperatura

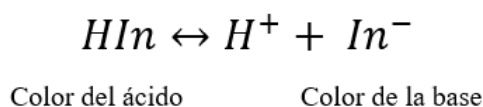
La temperatura es otro de los factores críticos que influyen en la degradación de antocianinas. Éstas resisten bien a procesos térmicos a altas temperaturas durante cortos periodos de tiempo. Los incrementos de temperatura resultan en la pérdida del azúcar glicosilante en la posición 3 de la molécula y apertura del anillo con la consecuente producción de chalconas incoloras (Garzón, 2008; Fennema, 2000).

3.1.1.3 Efecto de la concentración del pigmento

Cuando la concentración de antocianinas alcanza valores altos se presentan fenómenos de auto-asociación entre dos cationes flavilio y dos formas hemiacetales, dos bases quinoidales e inclusive entre una base quinoidal y un catión flavilio protegiendo la molécula de la antocianina. Por otro lado, incrementos en la actividad de agua del medio causan degradación de las antocianinas debido a una mayor interacción entre el agua y el catión flavilio para formar la pseudobase inestable (Garzón, 2008).

3.1.2 Las antocianinas como indicador natural de pH

Un indicador de pH es un ácido o una base débil orgánica cuyo color depende del valor de pH de la solución donde se ha añadido. El indicador existe en dos formas: un ácido débil (HIn) con determinado color y su base conjugada (In^-) con coloración diferente. Cuando se añade una pequeña cantidad de indicador a una solución no influye en su valor de pH. Sin embargo, el equilibrio de ionización del indicador se ve afectado por la concentración de protones en la solución (Petrucci *et al.*, 2003).



En la Figura 4 se muestran las tonalidades que adquieren las antocianinas en solución acuosa ajustadas a distintos valores de pH con soluciones de ácido clorhídrico (HCl) o hidróxido de sodio (NaOH) según corresponda, poniendo de manifiesto su capacidad indicadora de pH.

Químicamente ocurre una simple reacción ácido-base, donde el cambio de coloración se debe a una transformación estructural inducido por la protonación o desprotonación de la especie mayoritaria en la solución.

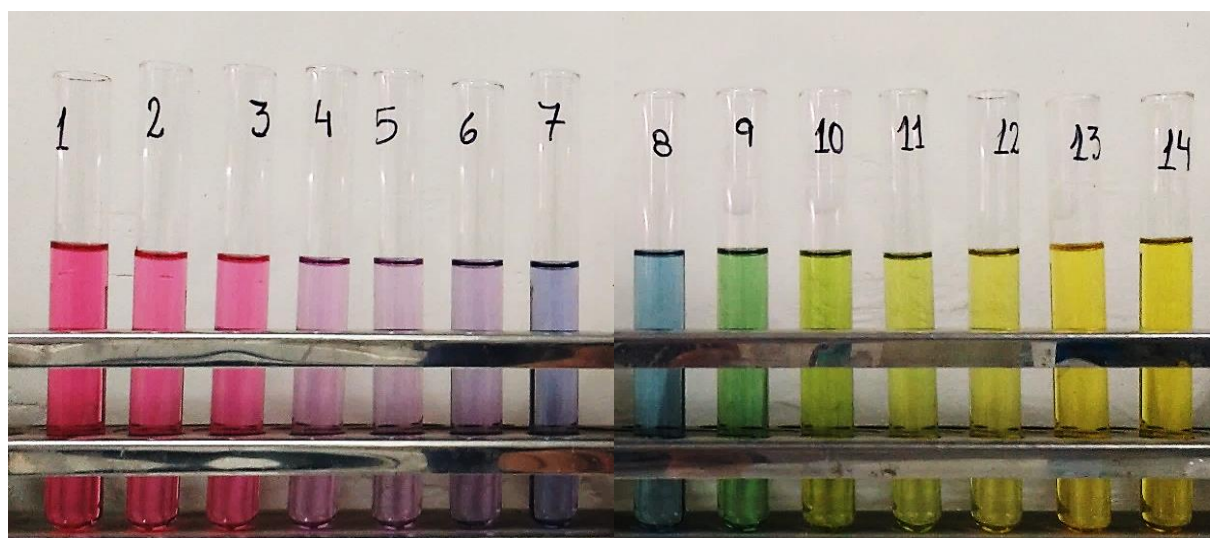


Figura 4. Antocianina en solución acuosa a distintos valores de pH

Como se muestra en la [Figura 5](#), las moléculas de antocianinas en solución acuosa adoptan estructuras moleculares dependiendo del grado de acidez del medio. En el primer caso adquiere la estructura del catión flavilio, mientras que al estar en una solución básica adquiere una forma quinoidal.

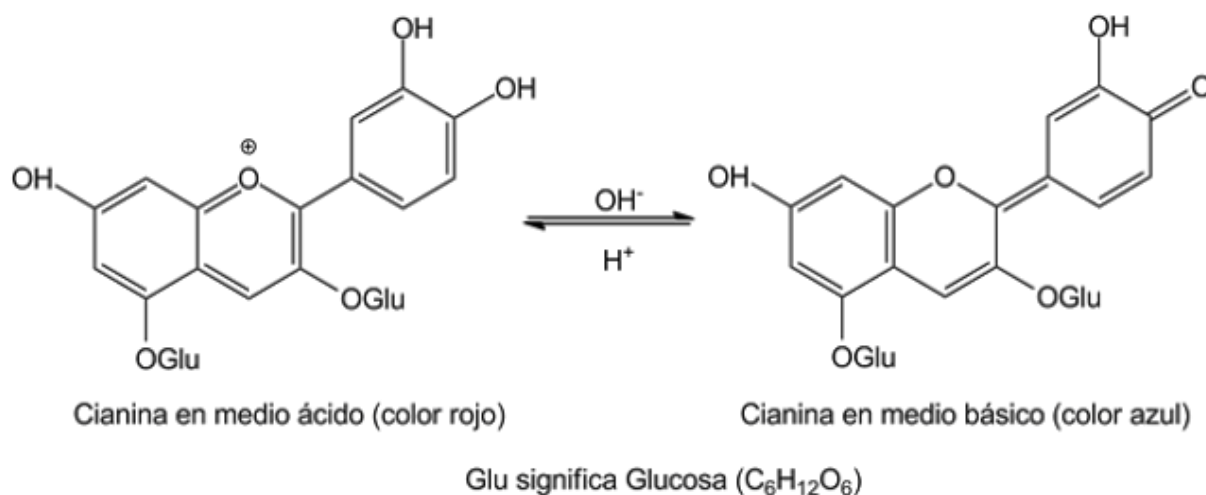


Figura 5. Estructuras moleculares que adoptan las ACy en medio ácido y básico.

3.2 Métodos y materiales

A continuación, se detallará la metodología experimental llevada a cabo en el presente trabajo indicando, en cada uno de los casos, los ensayos e instrumentos empleados para la recolección de datos experimentales.

3.2.1 Extracción

Las extracciones del colorante ACy se realizaron mediante el método de extracción simple. En cada una de ellas se mantuvo una relación de 0,6-0,8 g·mL⁻¹.

La técnica consiste en:

- * Enjuagar las hojas de repollo morado y seleccionar aquellas que tengan mayor coloración. Pesarse para definir la cantidad de agua destilada necesaria para mantener la relación mencionada.
- * Adicionar agua destilada y calentar el sistema hasta ebullición. Una vez que el sistema comenzó a hervir, dejar 45 minutos. Si se desea favorecer a la obtención de mayor volumen de colorante ACy y optimizar el tiempo de hervor será necesario tapar el sistema. Para calentar el sistema se utilizó un agitador magnético marca Auto Science modelo AM 3250 A, el cual incluye una placa calefactora.
- * Separar el residuo sólido de la solución coloreada ACy mediante el método tría.

3.2.2 Análisis por espectrofotometría UV-Vis

Las soluciones de antocianinas presentan máximos de absorción tanto en la región visible (Vis) como en la ultravioleta (UV) lo que resulta muy importante para la caracterización estructural de dichos compuestos, así como para su cuantificación. Sus espectros de absorción se caracterizan por tener dos bandas separadas cuyas longitudes de onda están comprendidas, por un lado, entre 480 y 550 nm y, por el otro, entre 240 y 285 nm. (Castañeda Ovando, 2005). Así, observando el espectro UV-Vis, puede identificarse a las antocianinas en solución acuosa. Debido a los cambios generados en su estructura, los espectros de absorción de las soluciones de ACy también se ven modificados cuando varía el pH.

En la [Figura 6](#) se muestran los espectros UV-Vis obtenidos a partir de soluciones de ACy a distintos valores de pH. En este trabajo se utilizó el espectrofotómetro T60 Visible Spectrophotometer de PG Instruments Limited para hacer barrido espectral desde 260 a 800 nm. Como puede observarse en la misma, las lecturas de absorbancia en la región 480-550 nm fueron disminuyendo a medida que aumentaba el valor de pH. Esta disminución en la absorbancia podría estar asociada a la transformación a estructuras incoloras. Así mismo, teniendo en cuenta lo que establece [Cevallos y Cisneros \(2003\)](#) se considera que, a valores de pH superiores a 5, las absorbancias cuyas longitudes de onda están comprendidas entre 570 y 630 nm están asociadas a la presencia de estructuras quinoidales azules inestables.

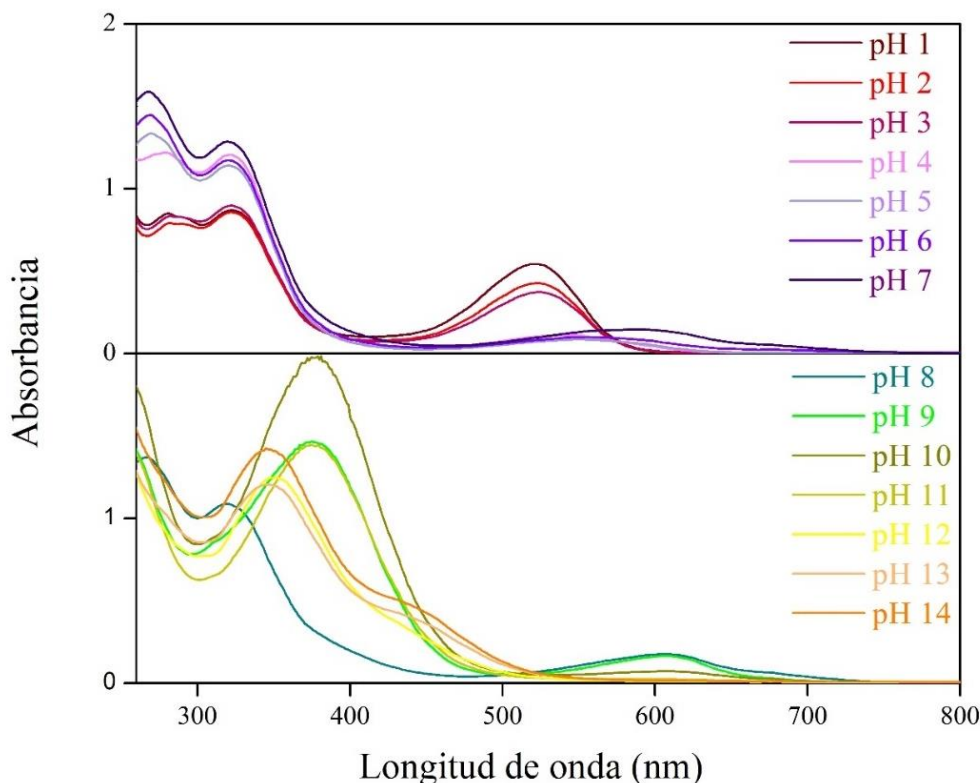


Figura 6. Espectros UV-Vis de las antocianinas en solución a distintos valores de pH

La técnica de espectrofotometría en la región UV-Vis además de ser empleada como método de reconocimiento fue utilizada para obtener información acerca de la estabilidad de las ACy en medio acuoso. Esto último fue realizado con el objetivo de evaluar la posibilidad de almacenar la solución concentrada de ACy extraída para ser utilizada en estudios posteriores. Como se mencionó anteriormente, las antocianinas en solución son estables a condiciones ácidas; por ello, se realizaron pruebas almacenando soluciones en las condiciones óptimas y realizando barridos espectrales que permitieran comprobar la estabilidad de la solución.

3.2.3 Cuantificación en solución acuosa

Luego de realizar la extracción del colorante se torna muy importante poder cuantificar a las antocianinas en solución acuosa. En este trabajo se utilizó el método diferencial de pH propuesto en [Giusti y Wrolstad \(2001\)](#) para conocer la concentración de ACy en solución. El método consiste en diluir 0,5 mL de solución ACy en dos sistemas. Por un lado, se adiciona a 4,5 mL de KCl 0,025 M (solución ajustada a pH 1); y por el otro, se diluye en 4,5 mL de solución amortiguadora $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,4 M ajustada a pH

4,5(buffer NaAc/HAc). Ambos se dejan en contacto por 15 minutos y finalmente se mide la absorbancia a una longitud de onda (λ) de 530 nm.

Teniendo en cuenta la [Ecuación 1](#) puede calcularse la concentración de antocianina en solución:

$$[ACy](g \cdot L^{-1}) = \frac{A \cdot M \cdot DF}{\varepsilon \cdot b} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Siendo M es la masa molar de cianidina-3-glucosido ($442,9 \text{ g mol}^{-1}$), ε es el coeficiente de absortividad molar ($26900 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), DF el factor de dilución (0,5:5), b corresponde al camino óptico (1 cm). Finalmente, A corresponde a la diferencia de absorbancias en los dos sistemas mencionados previamente ([Chandrasekhar et al., 2011](#)).

$$A = (A_{530 \text{ nm}} - A_{700 \text{ nm}})_{pH 1} - (A_{530 \text{ nm}} - A_{700 \text{ nm}})_{pH 4,5} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Cabe mencionar que los valores de absorbancia a 700 nm son significativos sólo en caso que la muestra presente turbidez. En este trabajo se midió a una longitud de onda (λ) de 530 nm usando el espectrofotómetro T60 Visible Spectrophotometer de PG Instruments Limited.

A modo de resumen, en la [Figura 7](#) se muestra un esquema con el procedimiento empleado en la extracción y cuantificación de una solución ACy.

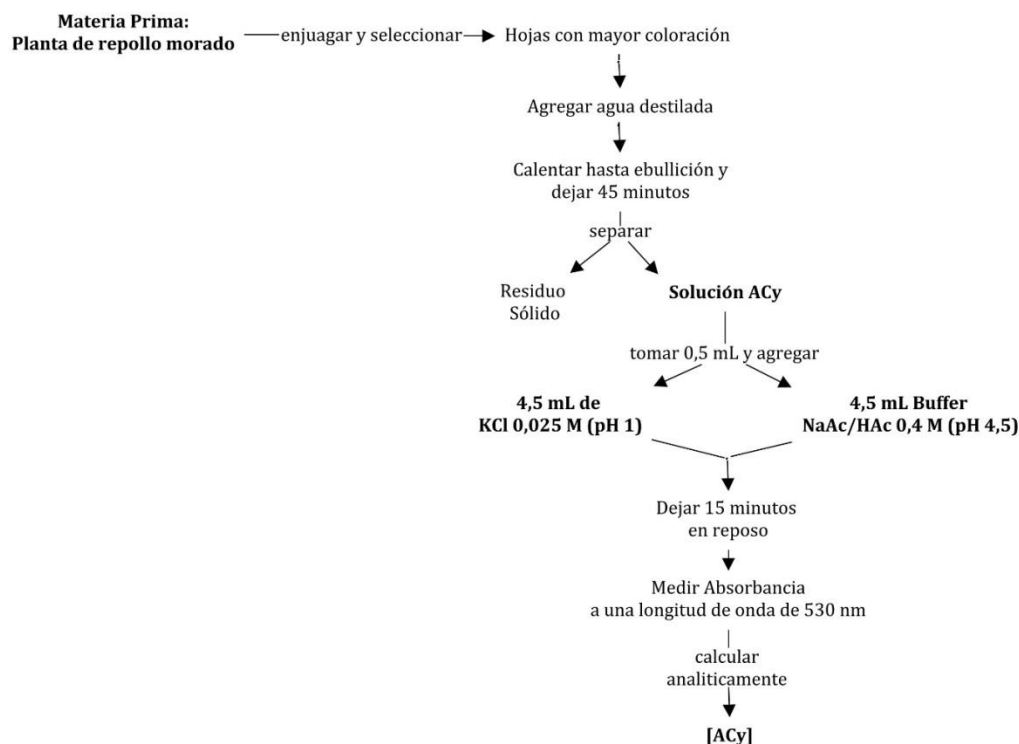


Figura 7. Procedimiento de Extracción y cuantificación de solución ACy

3.3 Estabilidad

La acidez y la temperatura son dos de los factores críticos que determinan la estabilidad de las antocianinas en solución. Como ya se ha mencionado, las ACy son relativamente inestables a temperatura ambiente y, además, sólo puede alcanzarse su máxima estabilidad en condiciones ácidas. La *Figura 8* muestra cómo los espectros de absorción se ven modificados de acuerdo al grado de acidez de la solución ACy como así también a medida que transcurre el tiempo. En este sentido, se ajustaron dos soluciones ACy a dos pH distintos, 3 y 8. Éstas fueron almacenadas en la heladera sin congelar durante 3 días.

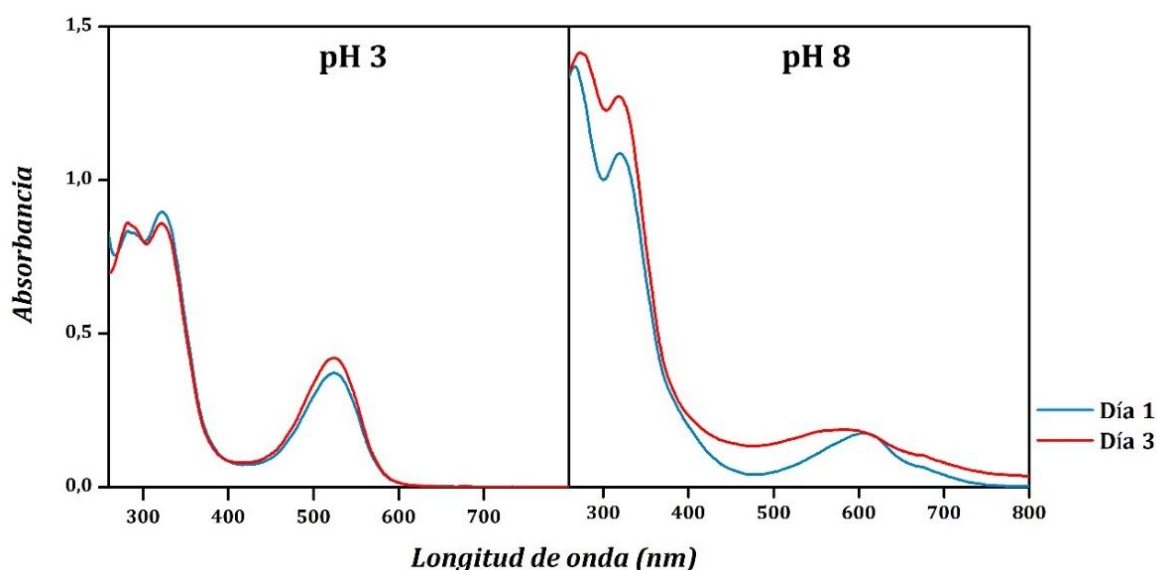


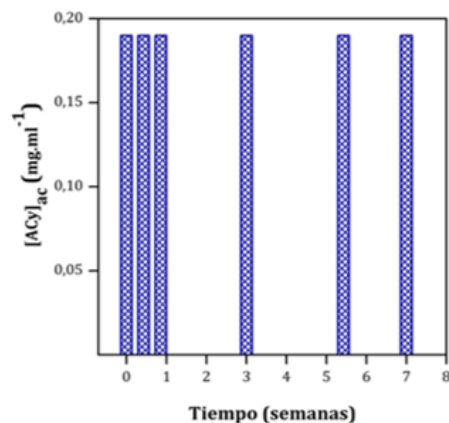
Figura 8. Estabilidad de las antocianinas en función del pH y el tiempo transcurrido

Como puede observarse las ACy en solución acuosa en medio ácido presentan mayor estabilidad a medida que transcurre el tiempo. No obstante, queda en evidencia que hay pequeña variación en la absorbancia a 530 nm, lo cual podría afectar en la precisión de los cálculos de concentración. Ante esto, y con objeto de obtener cuantificaciones más certeras, se llegó a la conclusión que es necesario realizar la extracción del colorante en el preciso momento en que se realicen las pruebas experimentales.

A fin de optimizar el tiempo de cada estudio a realizar, se estudia la estabilidad del colorante luego de ser almacenado durante casi dos meses en el congelador. Para ello se guardaron 10 frascos con 5 mL cada uno de una solución ACy. Como puede observarse en la *Tabla 2* se realizaron los cálculos de concentración y se lo comparó con la inicial, medida el día de la extracción. Cabe mencionar que en todas las mediciones se realizó el barrido espectral cuya longitud de onda está comprendida entre 400 y 700 nm.

Tabla 2. Almacenamiento de ACy

Tiempo (semanas)	[ACy] (mg.ml ⁻¹)	Error (%)
0,00	0,19	---
0,43	0,19	2,37
0,86	0,19	1,06
3,00	0,19	2,90
5,43	0,19	1,67
7,00	0,19	1,14



Considerando los resultados obtenidos puede establecerse que conservar congeladas las soluciones de antocianinas es una buena opción si se quiere optimizar tiempo o bien reutilizar las soluciones para análisis posteriores.

3.4 Conclusiones parciales

En este capítulo se tuvo como primer objetivo poder extraer, identificar y cuantificar las antocianinas presentes en la planta de repollo morado, para ello fue necesario realizar una extensa investigación en cuanto a su estructura química y comportamiento en solución acuosa.

El estudio de los factores que influyen en la estabilidad de las antocianinas fueron relevantes para definir, lo que en este trabajo se considera, las condiciones óptimas para trabajar de forma experimental. De esta manera, se llegó a la conclusión que la mayor estabilidad se alcanza a bajas temperatura y en condiciones ácidas. En caso de ser necesario conservar la muestra durante varias semanas fue implementado el almacenamiento en el congelador.

Por otro lado, realizar el estudio espectrofotométrico en la región UV-Vis a cada muestra no solo aportó información acerca del reconocimiento de las ACy en solución (mediante la aparición de dos bandas características) sino que también como un primer indicio en cuanto a su estabilidad. En este sentido, el análisis del espectro UV-Vis fue el criterio que permitió determinar y decidir si la muestra está en condiciones para ser empleada en las pruebas experimentalmente. En caso de estar degradada es necesario desecharla y realizar una nueva extracción.

Finalmente, un aspecto muy importante que se ha desarrollado a lo largo de este capítulo es en cuanto a la capacidad que han demostrado las ACy de cambiar de coloración dependiendo del pH del medio en el que se encuentren. Esta condición es la que permite, comúnmente, utilizarlas como indicador natural de pH y nos posibilita a pensar en aplicar este conocimiento en el campo de la enseñanza de la química.

Referencias

- CASTAÑEDA OVANDO, A. (2005). Estudio de cinética y cálculos teóricos de constantes de acidez para antocianinas presentes en el maíz criollo azul.
- CEVALLO, B., & CISNEROS, L. (2003). Stability of anthocyanin-based aqueous extracts of Andean purple corn and red-fleshed sweet potato compared to synthetic and natural colorants. *Food Chemistry*, 86 (2004)69-77.
- CHANDRASEKHAR, J., MADHUSUDHAN, M., & RAGHAVARAO, K. (2011). Extraction of anthocyanins from red cabbage and. *Food and Bioproducts Processing*. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308512000582>
- DOMÍNGUEZ, J. M., & SCHIFTER, I. (s.f.). "La ciencia para todos". Obtenido de http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/sec_6.html
- ESPINO, G. (2014). Antocianinas: los otros pigmentos del reino vegetal. Obtenido de <http://ubuscientia.blogspot.com.ar/2014/01/antocianinas-los-otros-pigmentos-del.html>
- FENNEMA, O. R., & TANNENBAUM, S. R. (1993). *Química de los alimentos*. ACRIBIA EDITORIAL. Obtenido de <https://sceqa.files.wordpress.com/2014/05/quc3admica-de-los-alimentos-fennema.pdf>
- FENNEMA, O. R. (2000). En *Química de los Alimentos*. Zaragoza, España.: 2a. Edición. Editorial Acribia. .
- FLORES, E., ROQUE, C., & OCHOA, R. (1995). *Química del color*. Revista de Química Vol. IX N°2.
- GARZÓN, G. A. (2008). Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos.
- GIUSTI, M. M., & WROLSTAD, R. E. (2001). Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy.
- LEGARRETA., G., HERNÁNDEZ., L., & LÓPEZ., A. (2006). Pigmentos. En S. Badui Dergal, & H. R. Cejudo Gómez, *Química de los alimentos* (págs. 401-444). Pearson educación.
- ORTÍZ AGUILERA, M., M., R. V., CHEW MADINAVEITIA, R., & MEZA VELÁZQUEZ, J. A. (2011). Propiedades funcionales de las antocianinas. *Revista BIOTecnia*, 16.
- PETRUCCI, HARWOOD, & HERRING. (2003). *Química General*. Prentice Hall- 8va Edición .
- QUIMINET. (2012). Obtenido de <https://www.quiminet.com/articulos/en-que-se-diferencian-los-colorantes-de-los-pigmentos-2842121.htm>
- SÁNCHEZ JUAN, R. (2013). La química del color en los alimentos. *Química viva* 12(3).
- SCIENCE MAGIC. (2009). Obtenido de <http://cosasdequimicos.blogspot.com.ar/2009/02/experimento-indicador-de-repollo-morado.html>
- STRACK, D., & WRAY, V. (1994). The anthocyanins. *The Flavanoids: Advances in research since 1986*.
- VON ELBE, .. H., & STEVEN, S. (1993). Colorantes. En O. R. Fennema, & S. R. Tannenbaum, *Química de los alimentos*. ACRIBIA EDITORIAL. Obtenido de <https://sceqa.files.wordpress.com/2014/05/quc3admica-de-los-alimentos-fennema.pdf>.

CAPÍTULO 4

Adsorción de antocianina



Cuando las partículas de un fluido (gas o líquido) se acercan a la superficie de un sólido pueden quedar “retenidas” y formar capas en cercanía de la interfaz establecida entre dicho fluido y el sólido. Este comportamiento es conocido como *adsorción* y se explica por la aparición de una fuerza neta de atracción, perpendicular a la superficie sólida, responsable del acercamiento de las moléculas del gas o líquido en contacto con el sólido.

De acuerdo a lo que establece la International Union of Pure and Applied Chemistry (I.U.P.A.C.) se define al fenómeno de adsorción como el enriquecimiento de uno o más componentes de un fluido en la región de la interfase formada entre éste y el sólido. Además, suele utilizarse el término *adsorbente* para referirse al sólido, *adsorbible* para el gas o líquido sin adsorberse y *adsorbato* para el gas o líquido que se encuentre adsorbido (IUPAC, 1997; Roca Jalil, 2015).

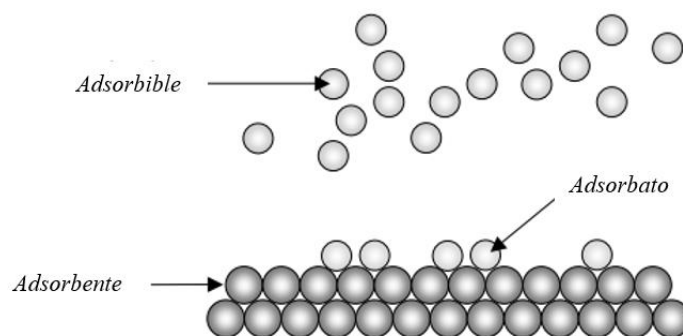


Figura 1. Terminología en procesos de adsorción

Como se ha mencionado, la adsorción surge por las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas del gas o líquido. En este sentido, si el adsorbato y el adsorbente se unen mediante enlaces químicos ocurre una *quimisorción*; mientras que, si las interacciones son generadas por fuerzas de atracción o repulsión débiles entre las moléculas del adsorbible o de las mismas con los átomos superficiales del adsorbente, ocurre el proceso de *fisorción* (Leyva Ramos, 2007).

En el segundo capítulo del presente trabajo se estudiaron las propiedades físicas, químicas y mineralógicas que caracterizan a las bentonitas extraídas de la zona del Alto Valle de Rio Negro y Neuquén; siendo la montmorillonita su componente casi exclusivo que presenta elevada superficie específica y capacidad de intercambio catiónico (CIC). Estas características convierten a este tipo de material en excelente adsorbente de especies catiónicas que, gracias a su abundancia y por tratarse de materiales económicos, su aplicación en la industria se torna cada vez más importante.

A fin de evaluar la capacidad indicadora de pH que tienen las antocianinas (ACy) en un soporte sólido, como lo son las arcillas, en este capítulo se enfocará al estudio de la

adsorción de ACy en solución acuosa sobre las bentonitas mencionadas. Para ello será necesario definir ciertos parámetros que formarán parte del estudio del comportamiento de la adsorción del sistema. Así, será relevante definir la relación arcilla-solución, la concentración de las soluciones de contacto, el pH de trabajo, la temperatura y el tiempo de contacto del sistema.

4.1 Adsorción desde solución

La adsorción desde una solución y la adsorción de gases sobre un sólido son procesos similares debido a que ambos surgen por las fuerzas intermoleculares desequilibradas existentes en la superficie de un sólido, las cuales provocan la atracción o repulsión de las moléculas en contacto con el mismo. La principal diferencia es que la adsorción desde una solución siempre implica una competencia entre el soluto y el solvente que la constituyen (Leyva Ramos, 2007; Roca Jalil, 2015).

Como se ha mencionado y teniendo en cuenta el tipo de interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, puede definirse dos tipos de adsorción: 1) la *fisisorción* es un proceso reversible que surge cuando las moléculas del adsorbato se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares relativamente débiles de tipo Van der Waals y; 2) la *quimisorción* ocurre en caso que las moléculas del adsorbato se unan a la superficie sólida formando un enlace químico fuerte, normalmente con alto carácter covalente. Por lo general este proceso es irreversible y muy específico ya que ocurre solamente sobre cierto tipo de sitios activos de la superficie del adsorbente (Martinez S., 2017).

4.1.1 Factores que afectan a la adsorción desde una solución

La adsorción desde una solución está influenciada por factores asociados tanto al tipo de adsorbente como al adsorbible. En el primero de los casos se encuentran aquellos relacionados con sus propiedades texturales (superficie específica, distribución de tamaño de poros y volumen de los mismos), propiedades fisicoquímicas (carga superficial, concentración y tipos de sitios activos) y composición química. En cuanto a los factores inherentes al adsorbible cabe destacar aquellos relacionados con sus propiedades fisicoquímicas como, por ejemplo, tamaño y polaridad de la molécula, solubilidad, composición química y concentración del mismo. A su vez, la adsorción desde una solución es afectada por un conjunto de factores relacionados únicamente a las características de la solución (pH,

temperatura y fuerza iónica), las cuales son igualmente importantes y deben tenerse en cuenta al momento de estudiar el proceso (Leyva Ramos, 2007; Roca Jalil, 2015).

La carga superficial de un sólido se ve afectada por el pH del medio acuoso debido a la presencia de grupos en la superficie, los cuales pueden presentar diferentes comportamientos ácido-base, posibles interacciones entre los iones presentes en el medio y, por último, diferentes sitios activos. Esto implica que la carga superficial del sólido dependerá tanto de la concentración de los sitios activos superficiales (determinados por su composición química) como de los iones presentes y el pH de la solución; información que ayuda a explicar la adsorción de iones y a elucidar el mecanismo mediante el cual ocurre (Leyva Ramos, 2007). En el caso particular de las montmorillonitas, como se ha dicho, los sitios superficiales que dan origen a las cargas en la superficie del mineral pueden ser: 1) las sustituciones isomórficas en la estructura que no dependerán del pH y son las responsables de la carga estructural permanente; 2) los grupos de borde que son los principalmente dependientes del pH generando carga positiva o negativa según el mismo y; 3) las cargas generadas debido a la adsorción de iones en la superficie; por ejemplo, agua asociada a cationes de interlámina, protones u otras especies que se encuentren quimisorbidas (Roca Jalil, 2015).

Con objeto de estudiar la capacidad de adsorción que tiene un determinado adsorbente sobre un adsorbato, deberá analizarse la interacción entre la concentración del adsorbible en solución, la concentración del adsorbato en la fase sólida y la temperatura del sistema cuando el mismo haya alcanzado la condición de equilibrio. El término *equilibrio de adsorción* hace referencia a un concepto dinámico que se da cuando la velocidad con la que se fijan las moléculas del adsorbato sobre la superficie del sólido se iguala a la velocidad a la que ocurre la desorción (Leyva Ramos, 2007).

En cuanto a la determinación de la cantidad adsorbida en estudios de adsorción desde solución es más compleja que en el caso de gases sobre sólidos pues al colocar en contacto un adsorbente con una solución ocurre tanto la adsorción del soluto como del solvente. Ante esta situación, la adsorción total no se puede medir directamente y por lo tanto en su lugar se determina la adsorción aparente. La cuantificación de adsorción aparente q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) se realiza a partir de la Ecuación 1 propuesta por Giles *et al.* (1974):

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Siendo C_i la concentración inicial de adsorbible ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), C_e la concentración del mismo en el sobrenadante luego del proceso de adsorción ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), V el volumen de solución (mL) y, m la cantidad de adsorbente en contacto con el adsorbible (mg). Cabe mencionar que el valor q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) expresa la masa de soluto adsorbida por unidad de masa del adsorbente (Fernandez, 2015). Además, es importante definir el tiempo suficiente para alcanzar un equilibrio y la temperatura de trabajo.

4.2 Estudios de adsorción de antocianina sobre montmorillonitas naturales

En este capítulo se estudiarán los procesos de adsorción de las antocianinas en solución acuosa (ACy) sobre las bentonitas naturales de la región del Alto Valle Río Negro y Neuquén estudiadas en el Capítulo 2. Luego de analizarlas física, química y mineralógicamente se ha concluido que dichas muestras presentan altísima pureza, siendo ésta una medida del elevado porcentaje de montmorillonita (Mt). Del mismo análisis se obtuvo información en cuanto al bajo contenido de posibles impurezas como cuarzo, yeso y plagioclasa. Cabe mencionar que las muestras fueron provistas por dos empresas de la región, por ello en este trabajo se las identifica teniendo en cuenta sus nombres comerciales: TAE (tipo AE), T5 (tipo 5 LI); BSAM (bentonita sódica atrapa micotoxina) y BCB (bentonita calcica blanca).

Antes de comenzar a estudiar los procesos de adsorción de ACy en solución sobre montmorillonitas naturales, es necesario definir los parámetros que serán relevantes para comprender el comportamiento de la adsorción del sistema. En este sentido, se considera que es de importancia seleccionar la relación arcilla-solución, la concentración de las soluciones de contacto, el pH de trabajo, la temperatura y el tiempo de contacto.

Estudios previos con arcillas naturales mostraron que una relación de 20 mg de adsorbente en 8 mL de solución (0,25 % m.v⁻¹) es una relación óptima que permite separar correctamente el sólido del medio utilizado (Roca Jalil, 2015). De la misma manera, basados en estos estudios, la separación del sólido del medio de adsorción se realizó mediante centrifugación en una centrífuga Sorvall RC-SC a 8000 rpm durante 20 minutos.

Por otro lado, como se ha mencionado, el pH de la solución en contacto y la temperatura son dos de los parámetros que pueden influir fuertemente en los procesos de adsorción desde una solución. En lo que respecta a la selección del pH, en el Capítulo 3 se ha explicado cómo las antocianinas en medio acuoso sufren transformaciones e interacciones moleculares de forma tal que éstas han demostrado ser más estables en condiciones ácidas

donde dicha estabilidad se asocia a la transformación del catión flavilio, la estructura más estable (Garzón, 2008). De la misma manera, existen reportes del ataque que pueden sufrir las montmorillonitas cuando el pH del medio de contacto es inferior a 3. Considerando que la acidez es un factor protector de la molécula antocianina y a fin de seleccionar condiciones en las que el material adsorbente no sea atacado por el medio, se puso en contacto una solución ACy $0,32 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ con las bentonitas ya mencionadas, a pH 3 y 20°C . En base a estudios previos se considera que la temperatura de trabajo es óptima para la adsorción sobre arcillas naturales (Roca Jalil, 2015).

En la Figura 2 se muestran los resultados en esta primera prueba en la que se evaluó el comportamiento de los materiales caracterizados frente a la ACy. Como puede observarse, la mayor capacidad de adsorción de ACy en las condiciones estudiadas fue obtenida para la muestra TAE, la cual mostró una cantidad adsorbida de alrededor de 2,5 veces mayor que la BCB.

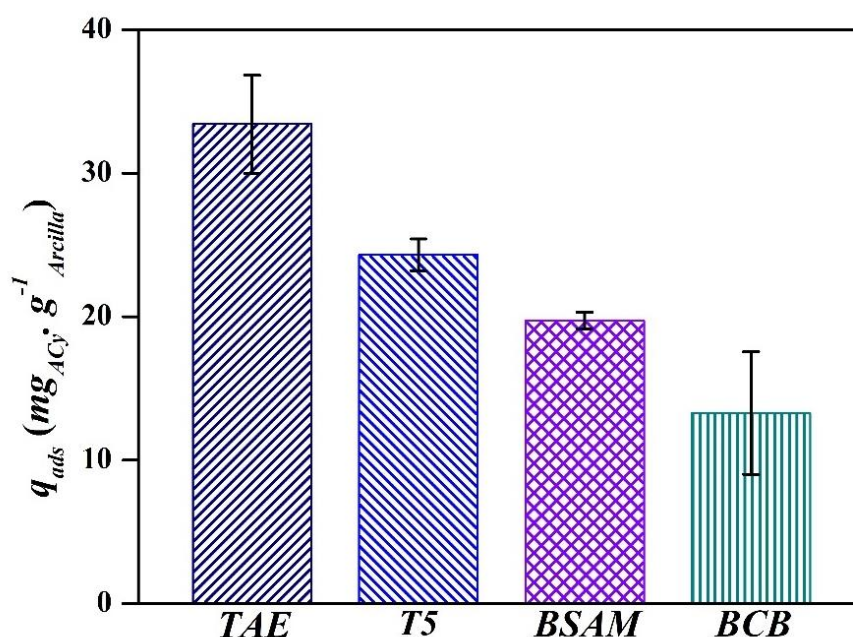


Figura 2. Capacidad de adsorción de las muestras empleadas

Como se ha mencionado anteriormente, el valor del pH de la solución influye tanto en la estabilidad de las antocianinas en solución como en los sitios superficiales que pueden estar disponibles en el sólido. Teniendo en cuenta esto, y a fin de seleccionar el valor de pH óptimo de trabajo para la obtención de las isothermas de adsorción, se evaluó la adsorción de ACy sobre el material que presentó mayor adsorción en un rango de valores de pH. De acuerdo a las investigaciones realizadas por Garzón (2008) en las cuales demuestra que las ACy en

medio acuoso son relativamente inestables a pH superiores a 7, se analizó la adsorción en un rango de pH comprendido entre 3 y 6. Con este fin, se colocaron en contacto 8 mL de una solución ACy $0,2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ con 20 mg de muestra TAE, el sistema se mantuvo en contacto durante 5 h a 20°C y se separó en las mismas condiciones indicadas anteriormente.

En la [Figura 3](#) puede muestran los resultados obtenidos para la adsorción de ACy sobre TAE a diferentes valores de pH del medio. En la misma puede observarse que la mayor capacidad de adsorción se obtiene a pH 3 y que a medida que incrementan los valores de pH, la adsorción decrece significativamente.

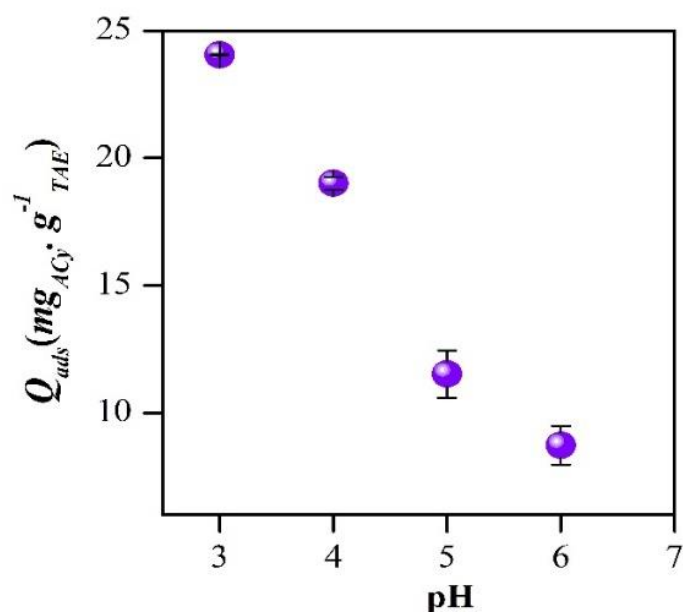


Figura 3. Capacidad de adsorción en función del pH de la solución ACy.

Si se considera que la arcilla presenta carga neta estructural negativa en todo el rango de pH y que, como se ha mencionado, a este valor de pH la especie en solución presente es el catión flavilio, es de esperar que la cantidad adsorbida sea mayor en estas condiciones. Posiblemente este comportamiento es debido a un mecanismo de intercambio catiónico del catión flavilio por los cationes propios del material natural. De la misma manera, esto explica que en la medida que aumenta en la solución la proporción de molécula de ACy sin carga (base quinoidal), debido al incremento del pH, la adsorción sea gradualmente menor.

La [Figura 4](#) muestra al sólido coloreado obtenido una vez que el sobrenadante fue separado. Como puede notarse, el material adsorbente ha “retenido” el color rojo característico del colorante a pH 3. En estudios realizados por [Lima et al. \(2007\)](#) se ha indagado sobre cómo ciertos materiales adsorbentes cambian o no su coloración luego de estar en contacto con una solución de antocianina a pH 3. En este sentido, la adquisición del

color de la solución hace referencia a que se han adsorbido los grupos cromóforos del colorante.



Figura 4. Complejo ACy-Mt a pH 3

Teniendo en cuenta los resultados expuestos hasta aquí, se estableció que el valor de pH 3 es el óptimo para realizar los estudios de adsorción del colorante ACy sobre montmorillonitas (Mt).

4.3 Estudios cinéticos de adsorción en solución

La cinética de adsorción determina la velocidad a la cual el adsorbente es capaz de “retener” al adsorbible presente en una solución, proporcionando datos valiosos sobre el proceso de adsorción y de la etapa controlante durante el mismo. Por lo general, los estudios cinéticos son empleados para obtener información acerca del tiempo de contacto apropiado para que el sistema alcance las condiciones de equilibrio (Roca Jalil, 2015).

Para analizar los procesos de adsorción se han propuesto varios modelos cinéticos. Algunos se basan en la idea de que la cinética de adsorción es determinada por la difusión del adsorbible hacia el sólido, mientras que otros proponen que es función de la capacidad de adsorción o concentración del adsorbible (Ho y McKay, 1998). En este trabajo se seleccionaron dos modelos que se incluyen dentro de este último grupo denominados los *Modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden*.

Modelo pseudo-primer orden

Este modelo fue representado por primera vez por Lagergren y se expresa de la siguiente manera:

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

Si se integra la Ecuación 2 cuyos parámetros de integración varían entre $t=0$ y $t=t$ para representar el tiempo de adsorción y entre $q=0$ y $q=q_t$ la cantidad adsorbida, la ecuación se transforma en:

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

Siendo q_t la cantidad adsorbida en un determinado tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_e la capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y, finalmente, k_1 la constante asociada a la velocidad de adsorción del modelo de pseudo-primer orden (min^{-1}) (Roca Jalil, 2015).

Modelo pseudo-segundo orden

La ecuación de pseudo-segundo orden o también conocida como ecuación cinética de quimisorción está expresada de la siguiente manera:

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

Al igual que en el caso anterior, si se integra en las mismas condiciones de borde, la Ecuación 4 se transforma en:

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

Donde, nuevamente, q_t es la cantidad adsorbida en un t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio del adsorbente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y k_2 es la constante asociada a la velocidad de adsorción del modelo de pseudo-segundo orden ($\text{g}\cdot\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$) (Roca Jalil, 2015).

4.3.1 Cinéticas de adsorción de ACy sobre montmorillonita

Sabiendo que el estudio de la cinética de adsorción proporciona información valiosa no sólo sobre el proceso de adsorción, sino que también acerca del tiempo de contacto apropiado para que el sistema alcance las condiciones de equilibrio. En este trabajo la prueba cinética se llevó a cabo poniendo en contacto 20 mg de arcilla con 8 mL de una solución de ACy $0,16 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, a pH 3 y $20 \text{ }^\circ\text{C}$, donde el tiempo de contacto varía entre 0,7 y 24 h. Una vez transcurrido el tiempo de contacto las muestras se centrifugaron a 8000 rpm durante 20 minutos y se determinó la concentración en el sobrenadante. Los cálculos de cuantificación de adsorción aparente se realizan teniendo en cuenta la Ecuación 1 propuesta por Giles *et al.* (1974) ya mencionada.

En la Figura 5 se muestra la cinética de adsorción obtenida y su correspondiente ajuste al modelo pseudo-segundo orden. A partir del análisis de los resultados queda en evidencia que el proceso de adsorción del sistema tiende rápidamente al equilibrio, mostrando que a partir de 1 h de contacto es suficiente para que dicho sistema alcance su máxima adsorción. Esto es consistente con el hecho que la adsorción de ACy bajo estas condiciones de trabajo ocurra por intercambio catiónico dado que este tipo de mecanismos son de cinéticas rápidas.

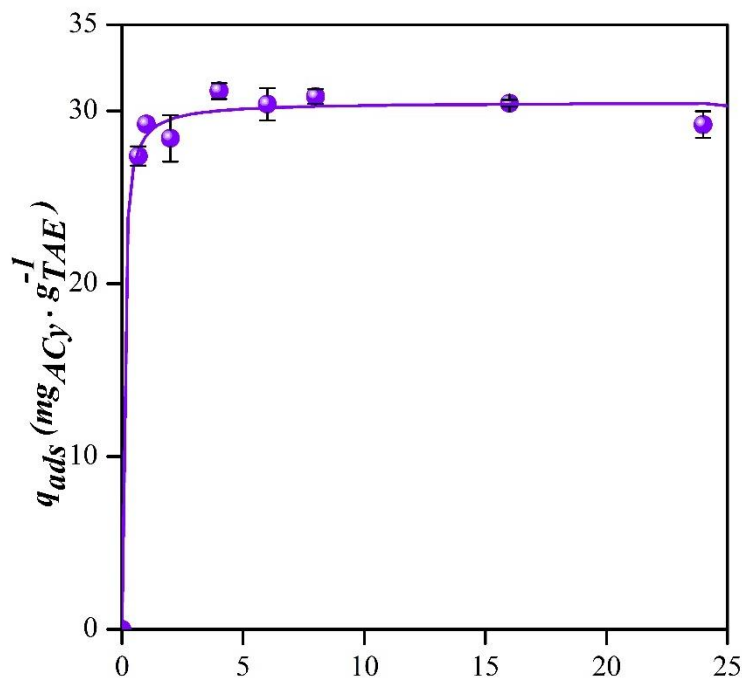


Figura 5. Cinética de adsorción de ACy sobre montmorillonita natural sódica a pH 3 y su correspondiente ajuste al modelo pseudo segundo orden.

Los datos experimentales obtenidos fueron ajustados a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. En la [Tabla 1](#) se muestran los parámetros cinéticos calculados mediante regresiones no lineales de las ecuaciones de dichos modelos que, como puede observarse, en ambos casos se obtienen buenos ajustes. No obstante, si se considera el marco teórico de cada uno de ellos puede decirse que el más apropiado es el modelo de pseudo-segundo orden dado que se basa en la capacidad de adsorción del sólido en estudio. De hecho, este último sostiene además que la etapa controlante del proceso de adsorción es el cambio generado en el sistema ya sea por algún proceso químico o electrostático. Éste último sería el caso de la adsorción del catión flavilio mediante intercambio catiónico.

Tabla 1. Parámetros obtenidos para la cinética de adsorción de ACy a pH 3 para los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden

Pseudo- primer orden	q_e (mg · g ⁻¹)	30,09
	k_1 (min ⁻¹)	3,58
	R^2	0,99
Pseudo- segundo orden	q_e (mg · g ⁻¹)	30,53
	k_2 (g · (mg · min) ⁻¹)	0,48
	R^2	0,99

4.4 Isotermas de adsorción en solución

El equilibrio del sistema puede representarse manteniendo constante una de las tres propiedades de un sistema: concentración del adsorbible en solución, la concentración del adsorbato en la fase sólida y la temperatura del sistema. Por lo general, experimentalmente suele mantenerse la temperatura a un valor fijo obteniéndose así una *isoterma de adsorción*. La forma de ésta no sólo permite analizar la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, sino que también aporta información acerca de la cantidad de adsorbible que puede ser adsorbido sobre un adsorbente luego de alcanzar el equilibrio a temperatura constante.

En la [Figura 6](#) puede apreciarse los cuatro principales modelos de isotermas de adsorción en solución propuestos por [Giles et al. \(1974\)](#).

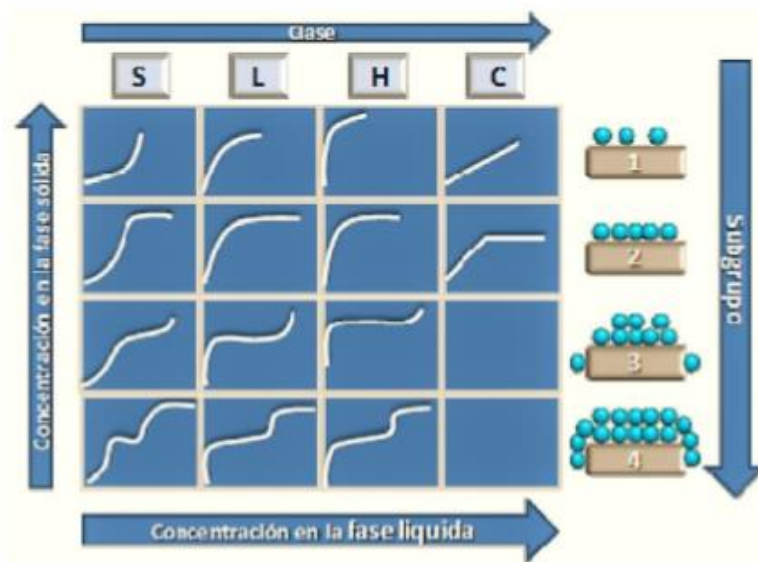


Figura 6. Isotermas de adsorción de acuerdo a la clasificación de Giles et al. (1974a)

Teniendo en cuenta su forma y la pendiente inicial de la isoterma de adsorción en solución se distinguen cuatro tipos fundamentales:

- * **Isotermas tipo S (tipo sigmoidal):** están asociadas a un proceso cuya afinidad entre el adsorbato y el adsorbente es baja. En este caso las interacciones entre las moléculas del adsorbato son considerables. No obstante, la curvatura inicial indica que la adsorción está favorecida a elevadas concentraciones de soluto debido a que existe una *adsorción cooperativa* donde inicialmente la molécula presenta baja afinidad por la superficie, pero a medida que ésta se cubre, las moléculas adsorbidas pueden funcionar como sitios de adsorción de nuevas moléculas.

- * **Isotermas tipo L (tipo Langmuir):** la curvatura inicial indica que a medida que transcurre la adsorción se incrementa la dificultad para que las moléculas de adsorbato

encuentren los sitios de adsorción vacantes. En este tipo de isoterma no suele existir competencia entre el soluto y el solvente por los sitios de adsorción, por lo que podría decirse que se trata de una adsorción específica. Además, se caracterizan por alcanzar una “meseta” debido a la disminución gradual de los sitios disponibles y por tanto la saturación progresiva de la superficie durante la adsorción. El valor de adsorción alcanzado en esta meseta se considera como la capacidad máxima de adsorción del sólido en las condiciones de estudio.

* **Isoterma tipo H (alta afinidad):** este tipo de isotermas son consideradas como un caso particular de las isotermas tipo L, donde el adsorbato presenta elevada afinidad por el adsorbente. En este sentido, a bajas concentraciones puede notarse un aumento brusco en la adsorción.

* **Isoterma tipo C (constante de partición):** Este tipo de isotermas son caracterizadas por presentar una relación lineal entre la cantidad de adsorbato y la concentración del mismo en el equilibrio. Esto se debe a que la superficie disponible para la adsorción se expande proporcionalmente en la medida que la molécula se adsorbe y por tanto la cantidad de sitios de adsorción es constante.

Con objeto de representar matemáticamente las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente, suele emplearse los denominados *modelos de isotermas de adsorción*, los cuales aportan herramientas para la interpretación de resultados con el fin de proponer el comportamiento de los sistemas de adsorción sólido-líquido. En este trabajo se seleccionaron tres modelos: Modelo de Langmuir, Modelo de Freundlich y el Modelo de Sips (también conocido como modelo de Langmuir-Freundlich).

Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir considera que la superficie del adsorbente posee un número finito de sitios de adsorción, siendo la energía de adsorción de cada molécula constante e independiente de la superficie que cubre. En este sentido, se entiende que todos los sitios activos son equivalentes. Además, cada sitio puede ser ocupado por una sola molécula de adsorbato y no existe interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes, por lo que la máxima adsorción corresponde a una monocapa sobre la superficie (Martinez S., 2017; Villaroel Rocha, 2012). Este modelo se representa matemáticamente según la Ecuación 6:

$$q = \frac{q_m k C_e}{1 + k C_e} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Siendo q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente, C_e ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) la concentración en el equilibrio de adsorbato en la solución, q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) la cantidad máxima de adsorbato para la formación de la monocapa y k ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) la constante de disociación de Langmuir, relacionada con el calor de adsorción (Limousin *et al.*, 2007).

Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich consiste en una representación empírica que relaciona la cantidad de adsorbato con la concentración en equilibrio en la solución. Se ha demostrado que puede ser aplicado en sistemas de adsorción líquido-sólido, donde los adsorbentes poseen superficies energéticamente heterogéneas y por tanto se considera una adsorción en multi-sitios. De esta forma, se supone que la superficie no se satura a una determinada concentración C_e , sino que q se incrementa exponencialmente con el aumento de la concentración (Roca Jalil, 2015; Villaroel Rocha, 2012). El modelo de Freundlich se expresa matemáticamente según la Ecuación 7:

$$q = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde q y C_e tienen el mismo significado que en el primer modelo; k_F ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-n}$) es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción y; n (adimensional) es una medida de la intensidad de la adsorción (Limousin *et al.*, 2007).

Modelo de Sips

También denominado modelo de Langmuir-Freundlich dado que es resultado de una combinación de ambas ecuaciones. Al igual que en la modelización de Freundlich, es un modelo empírico que asume una superficie heterogénea y una superficie con un número de sitios activos que interaccionan con las moléculas de adsorbato sin interacciones adsorbato-adsorbato.

El modelo de Sips se expresa matemáticamente según la Ecuación 8:

$$q = q_m \frac{(b \cdot C_e)^{1/n}}{1 + (b \cdot C_e)^{1/n}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Nuevamente q , q_m y C_e adquieren el mismo significado que arriba, b ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) representa el parámetro relacionado a la afinidad del adsorbato por la superficie y n es el parámetro que representa la heterogeneidad del sistema.

Cabe mencionar que, en este modelo, a valores altos de concentración describe una adsorción en monocapa (característica del modelo de Langmuir) y a valores bajos de

concentración su comportamiento se aproxima al modelo de Freundlich (Villaroel Rocha, 2012).

4.4.1 Isotermas de adsorción de ACy sobre montmorillonitas

Las isotermas de adsorción de ACy sobre las muestras en estudio fueron obtenidas colocando en contacto 20 mg de arcilla con 8 mL de solución de ACy de concentraciones entre 0,005 y 0,50 mg·mL⁻¹ ajustadas a pH 3. En todos los casos se mantuvo el sistema a 20°C en agitación constante durante 4 h. Una vez transcurrido el tiempo de contacto se separó el sólido mediante centrifugación a 8000 rpm durante 20 minutos y se determinó la cantidad de ACy en el sobrenadante (C_e).

En la Figura 7 se muestra el equipo utilizado para garantizar que la agitación del sistema ACy-Mt sea constante.

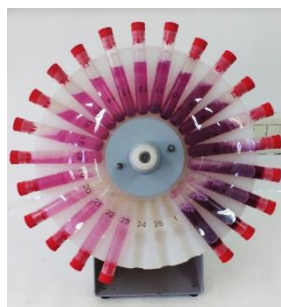


Figura 7. Sistema de adsorción a pH 3

En la Figura 8 se muestran los resultados obtenidos para las isotermas de adsorción de ACy sobre bentonitas naturales a pH 3 con sus correspondientes ajustes a los modelos descriptos previamente.

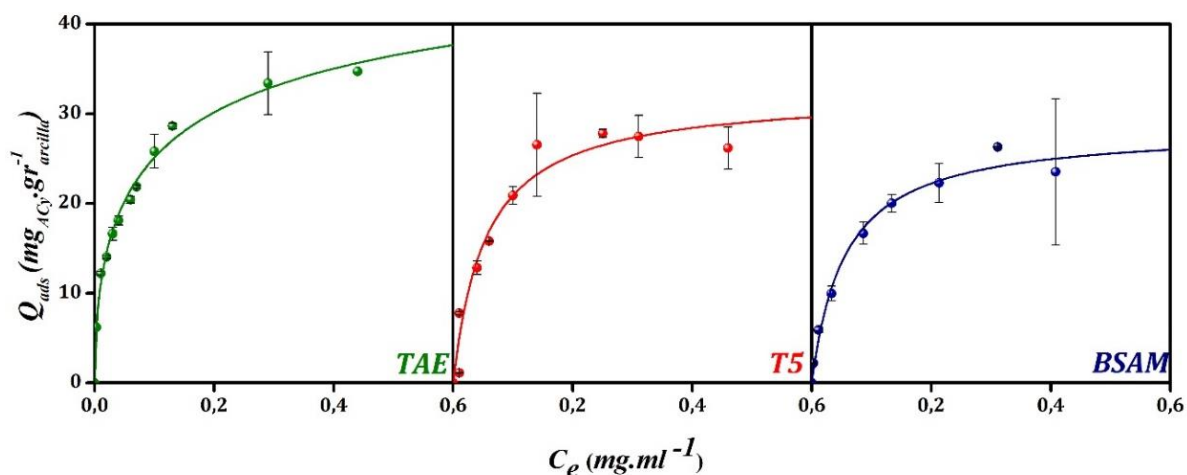


Figura 8. Isoterma de adsorción ACy sobre bentonitas naturales a pH 3

El material con mayor capacidad de adsorción fue la muestra TAE, en la misma puede observarse a simple vista que existe una alta afinidad entre el adsorbible y los sitios activos. Esto se evidencia debido a que a bajas concentraciones del colorante existe un incremento considerable de la adsorción. A medida que aumenta la cantidad de soluto en solución disminuye la probabilidad que éste encuentre un sitio donde pueda ser adsorbido (Giles *et al.*, 1960). Ante esta situación y teniendo en cuenta la clasificación propuesta por Giles *et al.* (1974) podría establecerse que, en este caso, se trata de una isoterma tipo H (alta afinidad).

Análogamente, a partir de los resultados obtenidos en las isotermas de adsorción para las muestras T5 y BSAM puede observarse que la afinidad del colorante con las superficies del sólido no es tan alta como en el caso anterior. Teniendo en cuenta esto, se las puede clasificar como isotermas tipo L (Langmuir). Es de importancia considerar que tanto en la isoterma de alta afinidad (tipo H) como en las de Langmuir (tipo L) se desprecia la competencia de adsorción entre las moléculas de ACy y las del solvente por los sitios activos de la superficie (Villaroel Rocha, 2012).

Como puede observarse y de acuerdo a los reportes citados, los tipos de isotermas que caracterizan a los procesos en estudio presentan una disminución en la pendiente de la curva a medida que incrementa la concentración del soluto en solución. A altas concentraciones de ACy puede observarse que el sistema de adsorción tiende a alcanzar una “*meseta*” que indica la cantidad máxima de ACy que las muestras pueden adsorber a pH 3, denominada capacidad máxima de adsorción.

La [Tabla 2](#) resume los parámetros calculados mediante los modelos empíricos que ajustan a las isotermas en estudio. De acuerdo a los resultados obtenidos se establece que la adsorción de ACy sobre la muestra TAE ajusta al modelo de Sips lo que sugiere la mayor heterogeneidad de este sistema respecto a los otros materiales donde los resultados experimentales obtenidos ajustan al modelo empírico de Langmuir. Esto último podría sugerir que, en estos dos casos, la ACy se adsorbe sobre sitios superficiales que son energéticamente similares y que una vez ocupados los mismos, el material se satura y no puede seguir adsorbiendo. La diferencia en los comportamientos entre los materiales puede estar relacionada principalmente con su composición dado que trabajos previos como el de Lima *et al.*, (2007) han demostrado que la ACy interactúa con el aluminio presente en la hoja tetraédrica de forma tal que, por un lado, depende del grado de sustitución isomórfica y por otro, la ACy una vez adsorbida protege la hoja TOT del medio ácido circundante.

Tabla 2. Parámetros calculados mediante modelos de Freundlich, Langmuir y Sips para las isotermas de adsorción de ACy sobre arcilla natural a pH 3.

		BSAM	T5	TAE
Modelo de Langmuir	q_m (mg·g ⁻¹)	28,41	32,31	36,07
	k (L·mg ⁻¹)	17,97	18,26	28,43
	R^2	0,99	0,95	0,96
Modelo de Freundlich	k_F (mg·g ⁻¹ (mg·L ⁻¹) ⁿ)	37,71	41,18	47,30
	n	2,71	2,87	3,40
	R^2	0,95	0,87	0,98
Modelo de Sips	q_m (mg·g ⁻¹)	30,70	29,75	55,16
	b (L·mg ⁻¹)	14,77	21,36	7,13
	n	1,16	0,78	1,89
	R^2	0,98	0,95	0,99

Con el fin de obtener la mayor cantidad de información posible acerca de la interacción existente entre la ACy y la montmorillonita, se obtuvo un complejo de adsorción y se realizaron los FTIR y los DRX correspondientes. La preparación del complejo de adsorción consistió en poner en contacto 1,5 L de solución ACy 0,31 mg·ml⁻¹ (pH=3,05) con masa de TAE suficiente para alcanzar la relación del 0,25 % m.v⁻¹ idéntica a la utilizada en las isotermas de adsorción. Además, a fin de trabajar bajo las mismas condiciones se mantuvo el sistema ACy-Mt a 20°C y en agitación constante. Una vez alcanzado el tiempo de contacto se separó el sólido del sobrenadante de igual manera que las indicadas anteriormente. Una vez seco se obtuvo el difractograma para el complejo de adsorción, para el cual se utilizó la técnica de orientado sobre vidrio en la cual el sólido se resuspende en agua y la suspensión se agrega sobre un vidrio, se deja secar de forma tal que el material arcilloso se “orienta” sobre el vidrio y posteriormente se obtiene el difractograma.

En la [Figura 9](#) se muestran los resultados obtenidos para dicho complejo como así también de la muestra TAE antes del proceso de adsorción. Es importante resaltar que sólo se muestra la región que comprende al espaciado basal asociado al pico d_{001} que aparece cercano a 12,6 Å para el material natural dado que es el único que se ve modificado cuando alguna molécula se encuentra adsorbida en la interlámina del mismo.

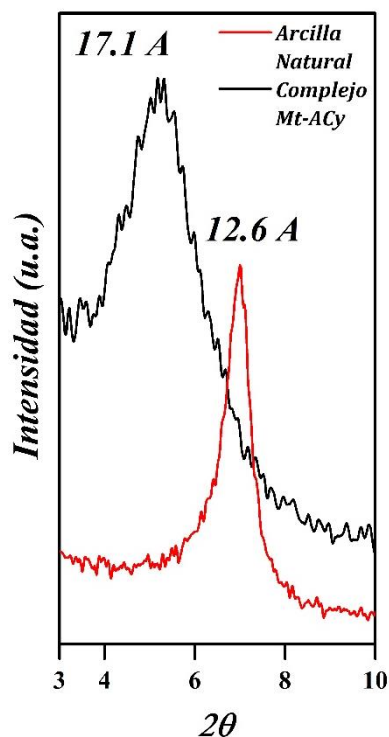


Figura 9. Difractograma del complejo Mt-ACy

Como se ha mencionado anteriormente, las montmorillonitas sódicas con una capa de hidratación del catión sodio son identificadas por el espaciado basal asociado al pico d_{001} que aparece en cercanía de $12,6 \text{ \AA}$. Teniendo en cuenta que éste valor hace referencia al espesor de una lámina TOT ($9,6 \text{ \AA}$) sumado al espacio interlaminar y, considerando que la estructura laminar del mineral no se ve modificada durante el proceso de adsorción, un aumento de esta medida indicaría que las moléculas de antocianinas fueron adsorbidas en el espacio interlaminar de la misma. Esto se evidencia por el desplazamiento del espaciado basal a un d_{001} de $17,1 \text{ \AA}$.

Teniendo en cuenta los resultados mostrados y a fin de interpretarlos evaluando las posibles formas en que se adsorbe las moléculas del colorante sobre la superficie de la montmorillonita en el espacio interlaminar, es de suma importancia analizar las dimensiones que presenta la molécula ACy. Ante esta situación, es necesario tener en cuenta que las antocianinas son, como se ha mencionado en el [Capítulo 3](#), glucósidos de antocianidinas puesto que en la naturaleza presentan en su estructura restos de glucósidos. En el caso particular de la planta de repollo morado, la antocianina mayoritaria es la *cianidina-3-glucósido*. En la [Figura 10](#) se muestra la estructura química de la ACy en estudio y su representación obtenida utilizando el editor molecular “Avogadro” versión 1.0.0.

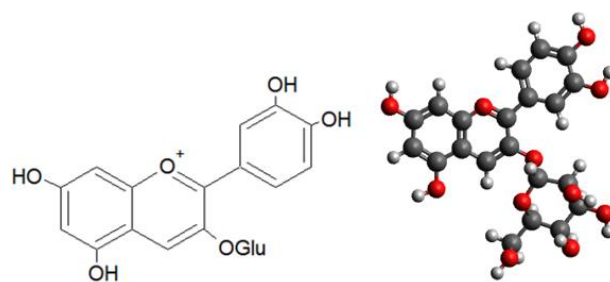


Figura 10. Estructura molecular de la cianidina-3-glucósido

Como se muestra en la Figura 11b, la molécula ACy presenta una parte “plana” que involucra a los anillos aromáticos y otra que más “ancha” correspondiente al resto de glucosa debido a la presencia del anillo en forma de bote (más estable). En este sentido, puede establecerse que la porción del azúcar es la responsable del espesor de la molécula.

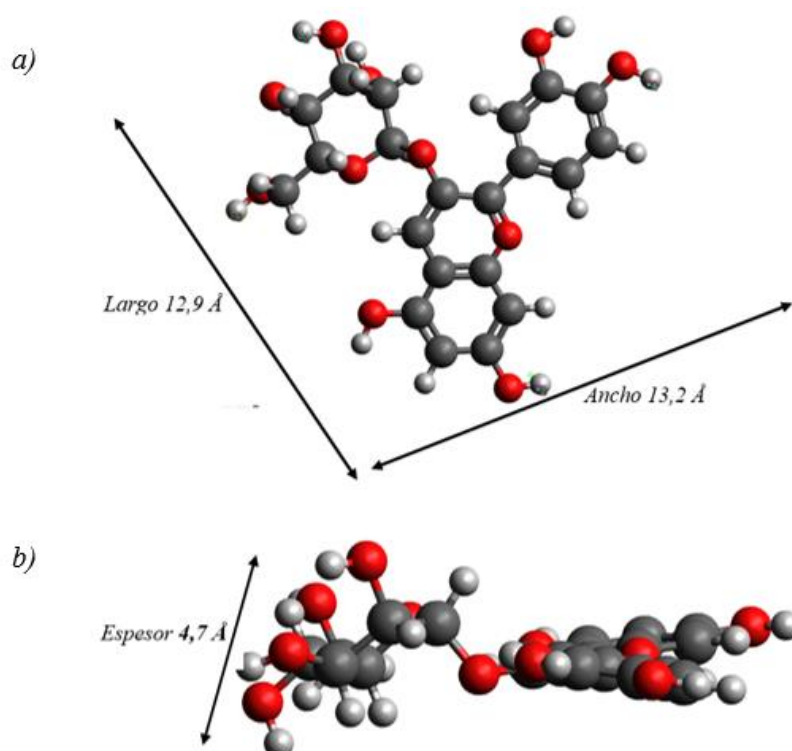


Figura 11. Estructura química de la antocianina. a) Largo y ancho; b) Espesor

Kohno *et al.*, (2009) ha estudiado el mecanismo de adsorción que presentan las antocianinas en solución sobre la superficie de montmorillonita realizando el seguimiento de la cantidad adsorbida mediante la determinación del aumento en el d_{001} del mineral y demostrando que parte del colorante adsorbido se encuentra intercalado entre las capas TOT. Teniendo en cuenta estos resultados y las dimensiones obtenidas para la molécula de ACy, el difractograma obtenido y mostrado anteriormente para el complejo Mt-ACy permite asegurar,

en primera instancia, que la ACy está adsorbida en la interlámina del material natural. De la misma manera, el aumento del espaciado basal en $7,5 \text{ \AA}$ indica que las moléculas de antocianina se adsorben en la interlámina en forma paralela a las láminas TOT. No obstante, el espesor calculado de la molécula es de $4,7 \text{ \AA}$ y, por lo tanto, puede suponerse que la diferencia encontrada podría estar asociada a agua de hidratación debido al carácter fuertemente hidrofílico del grupo glucosídico presente o bien a que la molécula se adsorba con cierto ángulo. Si el primero fuera el caso, la Figura 12 representa un esquema de la adsorción de ACy sobre la montmorillonita (Mt).

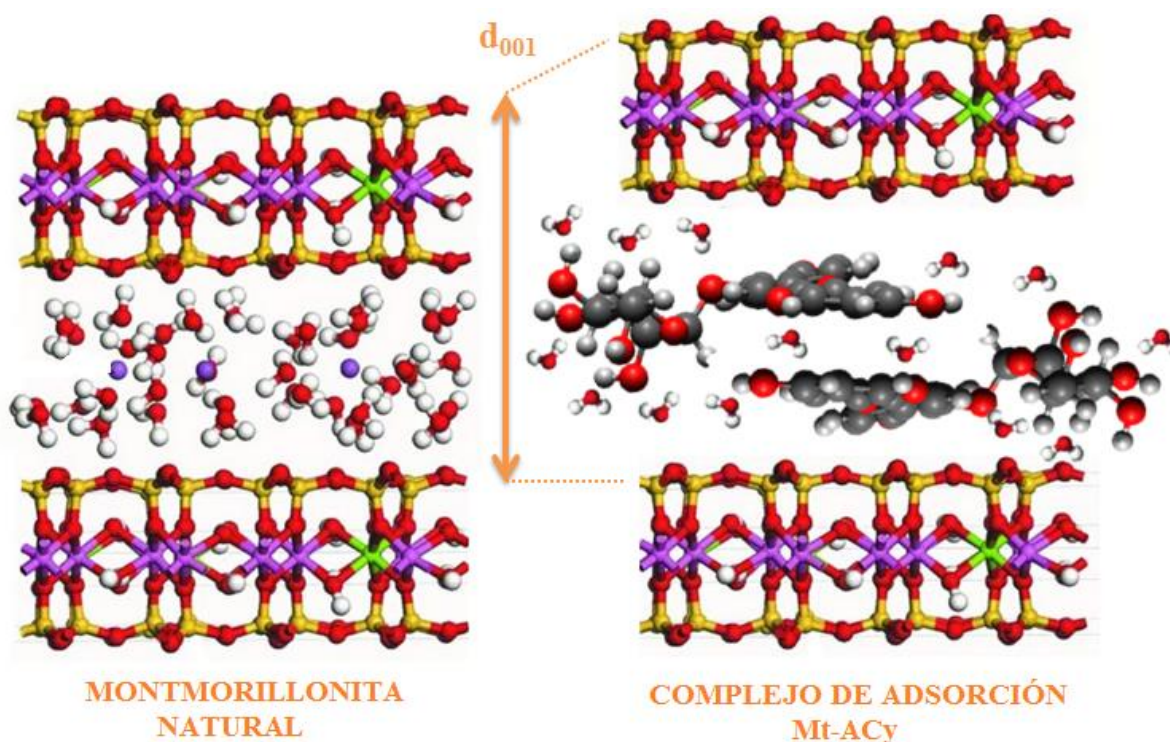
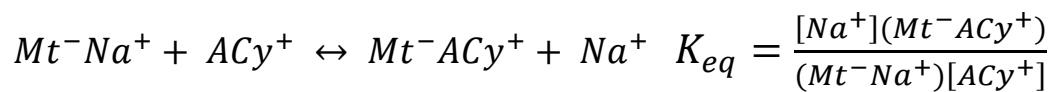


Figura 12. Esquema de adsorción de ACy sobre montmorillonita

Por otra parte, es interesante considerar que estos resultados son concordantes con el hecho planteado anteriormente acerca de la posibilidad de que la ACy se esté adsorbiendo mediante el mecanismo de intercambio catiónico. No obstante, si se realiza el cálculo de la máxima cantidad adsorbida para cada una de las muestras estudiadas se puede observar que, en las condiciones de trabajo seleccionadas, la $q_{m\acute{a}x}$ para la TAE representa alrededor de un 14% de su CIC lo cual es un porcentaje bajo pero mayor al 8,6 y 7 % que se obtuvieron para la T5 y BSAM, respectivamente. Esto último puede deberse al tamaño de la molécula, esto implica que una vez adsorbida podría bloquear sitios de adsorción que generaría una menor

proporción de cationes de ACy adsorbidos respecto a los inorgánicos de menor tamaño como, por ejemplo, el Na^+ .

Ante lo mencionado previamente y considerando que, en principio, la molécula de ACy podría estar adsorbiéndose por intercambio catiónico ocupando los sitios activos generados por las sustituciones isomórficas en la estructura del mineral mediante el desplazamiento de los cationes presentes inicialmente en la interlámina (mayoritariamente, Na^+), se propone que este mecanismo se representa a partir de la siguiente reacción química global:



Siendo MtNa^+ el mineral arcilloso natural cuyos sitios activos son ocupados por el catión sodio, ACy^+ la antocianina cuya estructura molecular predominante a pH 3 es el catión flavilio, MtACy^+ el complejo Mt-ACy obtenido luego del proceso de adsorción, Na^+ el catión sodio desplazado y, finalmente, K ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$) es la expresión de la constante de afinidad de la reacción química global.

Cabe mencionar que, la reacción química global es producto de distintas hemirreacciones cuyas constantes de afinidad se expresan de acuerdo a las Ecuaciones 9 y 10.

$$K_{ACy} = \frac{(\text{Mt}^-\text{ACy}^+)}{[\text{ACy}^+](\text{Mt}^-)} \quad (\text{Ecuación 9})$$

$$K_{Na} = \frac{[\text{Na}^+](\text{Mt}^-)}{(\text{Mt}^-\text{Na}^+)} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Si bien en este trabajo no se realizaron los cálculos necesarios para determinar las constantes de afinidad expresadas previamente, existen estudios que demuestran que una molécula orgánica (similar a la antocianina a pH 3) presenta altísima afinidad por un mineral arcilloso extraído de la misma región a las empleadas en este estudio. En este sentido, la afinidad de sustancias orgánicas por los minerales arcillosos es 10.000 veces superior a la afinidad entre el adsorbato y una sustancia inorgánica, como por ejemplo el catión sodio (Parolo, 2010).

4.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En el [Capítulo 2](#) se ha analizado en profundidad los espectros IR de cada una de las muestras donde el estudio de las bandas de absorción producidas por los grupos estructurales OH⁻ y Si-O juegan un papel relevante para la diferenciación de los distintos minerales arcillosos. Considerando que la muestra TAE posee mayor capacidad de adsorber a las antocianinas en solución, en este apartado se estudiará el espectro IR del sólido coloreado denominado complejo Mt-ACy del cual se espera que proporcione información acerca la interacción entre el mineral y el colorante.

De acuerdo a los estudios realizados por [Pappas et al., \(2011\)](#), la región espectral característica de las antocianinas está comprendida entre 1700 y 1550 cm⁻¹ donde puede visualizarse una superposición de bandas múltiples de los cuales sólo tres picos caracterizan a las moléculas del colorante. En este sentido, la absorción cercana a 1700 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de tensión del carbonilo (C=O), los picos entre 1640-1630, 1604-1585 y 1580-1562 cm⁻¹ están correlacionado con el estiramiento de los enlaces C=C, siendo el primero asociado al estiramiento del doble enlace de los anillos aromáticos. Cabe mencionar que, en esta misma región también absorben algunos otros componentes presentes en los alimentos como, por ejemplo, proteínas, agua, cetona, entre otros.

En la [Figura 13](#) se muestra FTIR obtenido del sólido coloreado Mt-ACy en idénticas condiciones a las realizadas las muestras arcillosas naturales.

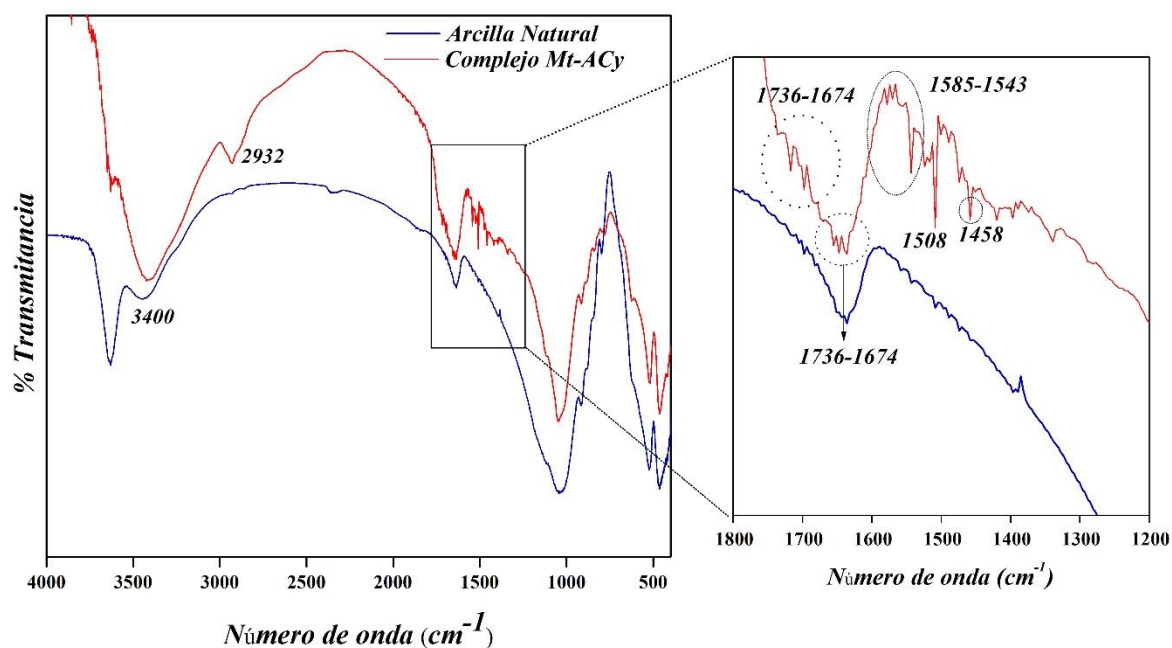


Figura 13. Espectro IR del complejo Mt-ACy

En la [Tabla 3](#) se resumen las asignaciones correspondientes a las bandas características de las antocianinas reportadas por [Pappas *et al.*, \(2011\)](#) y [Wade \(2011\)](#). Cabe mencionar que sólo se han destacado las bandas asociadas a la molécula del colorante.

Tabla 3. Asignaciones correspondientes a los minerales arcillosos y antocianina.

<i>Banda (cm⁻¹)</i>	<i>Asignación</i>
3400	<i>Estiramiento de los enlaces O-H de las moléculas de agua adsorbida o asociada los cationes interlaminares.</i>
2935-2915	<i>Estiramiento asimétrico de los enlaces C-H</i>
2000 a 1660	<i>Sobretono de las flexiones fuera del campo de los enlaces C-H y combinaciones</i>
1700	<i>Estiramiento del enlace C=O</i>
1640	<i>Deformación de los enlaces O-H del agua adsorbida.</i>
1640-1620	<i>Estiramiento de los enlaces C=C conjugados</i>
1600	<i>Estiramiento del enlace C=C de los anillos aromáticos</i>
1450	<i>Flexión tijera de los -CH₂- en ciclohexano</i>
1200	<i>Estiramiento del enlace C-C</i>
1270-1200	<i>Estiramiento asimétrico del enlace C-O de éteres aromáticos y no saturados</i>
1070-1020	

Como puede observarse, los resultados obtenidos son concordantes con los aportes realizados por los autores citados. En este sentido, pueden visualizarse tres conjuntos de bandas asociadas tanto al catión flavilio como así también al resto glucosídico. Dentro del primer conjunto se encuentran las bandas asociadas a las moléculas de agua adsorbida. Así, puede observarse una banda ancha a 3400 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento de los enlaces O-H. Mientras que la absorción infrarroja en la región 1670-1631 cm⁻¹ está asociada a la deformación de dichos enlaces como así también al estiramiento de los enlaces C=C conjugados. Por otra parte, en el barrido espectral puede visualizarse bandas vinculadas al resto glucosídico. En este sentido, la banda a 2932 cm⁻¹ está asociada a la flexión tijera de los grupos -CH₂- en los ciclohexanos. Mientras que las bandas comprendidas entre 1736 y 1674 cm⁻¹ hacen referencia a las flexiones fuera del plano de los enlaces C-H. No obstante, estas bandas pueden aparecer superpuestas a la banda que aparece a 1600 cm⁻¹ para todos los minerales arcillosos relacionada con agua de hidratación. Finalmente, el tercer conjunto se encuentra referenciado a los enlaces del catión flavilio. En el caso particular de la antocianina,

el núcleo bencénico absorbe en la región $1585\text{-}1543\text{ cm}^{-1}$ y a 1508 cm^{-1} cuyas bandas son asociadas a los grupos dienos conjugados y esto puede deberse a la interacción de esta fracción de la molécula con el material natural.

4.6 Estabilidad del complejo Mt-ACy

Estudios realizados por Kohno *et al.*, (2009) han demostrado que la adsorción de la antocianina a pH 3 sobre la superficie de montmorillonitas favorece a la estabilidad del colorante no sólo en medio ácido sino también cuando se incrementa el valor de pH de la solución. Con base en estos estudios, es posible analizar la estabilidad del colorante adsorbido a una montmorillonita de acuerdo a la persistencia de la coloración del sistema en función del tiempo y a la exposición de la luz.

Teniendo en cuenta lo anteriormente dicho y a fin de evaluar la estabilidad del complejo Mt-ACy, en la Figura 14 se muestra al sólido coloreado obtenido por adsorción. A éste se le ha modificado su valor de pH con soluciones: ácida (1 negro), neutra (2 negro) y básica (3 negro). Con objeto de comparar las tonalidades y estabilidad se prepara una solución de ACy bajo las mismas condiciones: ácida (1 azul), neutra (2 azul) y básica (3 azul). Las muestras fueron guardadas en un desecador a temperatura ambiente durante varios días.

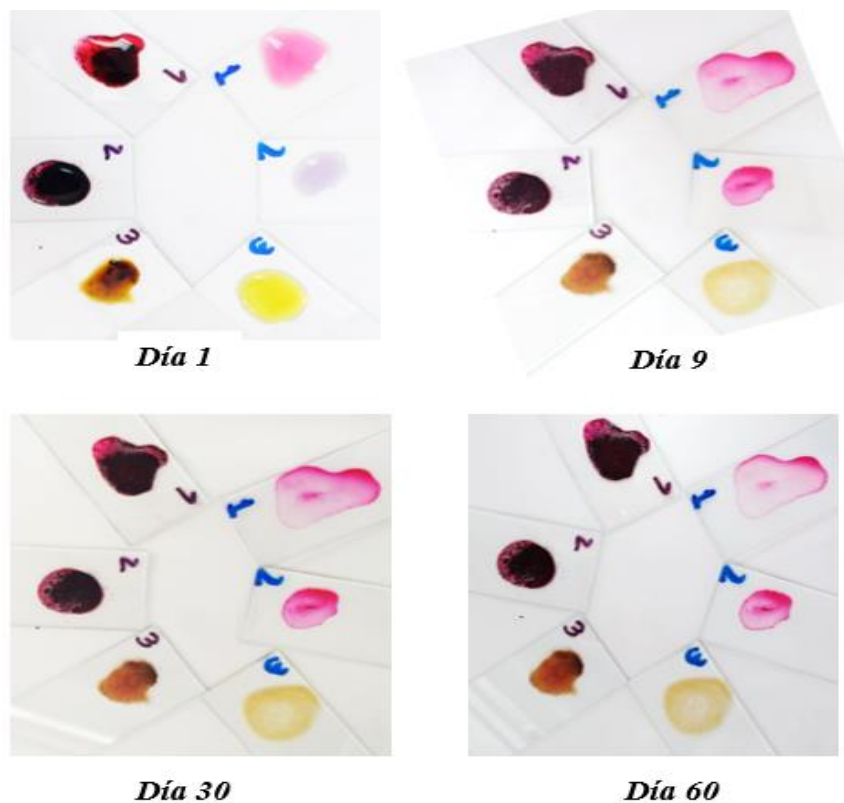


Figura 14. Estabilidad de la ACy en soporte sólido

Cabe mencionar que, si bien esta prueba es cualitativa, el análisis de las variaciones en las tonalidades aporta información valiosa en cuanto a la estabilidad del colorante en un soporte sólido. Como puede observarse, a medida que transcurre el tiempo, no se registran cambios de color en el complejo Mt-ACy. Caso contrario a lo ocurrido con la ACy en solución acuosa que, como se ha mencionado, se degradan rápidamente a pH superiores a 6.

Por otro lado, al modificar las condiciones del medio puede observarse como el complejo adquiere distintas tonalidades que van desde el rojo, pasando por el violeta hasta el amarillo. Ante esta situación y teniendo en cuenta que, al adsorberse la antocianina no modifica la estructura de la arcilla puede considerarse que además de ser más estables que en solución, podría ser utilizado como un buen indicador ácido-base en un soporte sólido.

4.7 Conclusiones parciales

En los capítulos anteriores fueron descriptas las arcillas naturales estudiadas, así como la estabilidad y propiedades de las antocianinas. En el presente capítulo, se estudió la interacción entre ellas evidenciando que las arcillas naturales de la región tienen buena capacidad de retención de antocianinas.

Los estudios de adsorción vs pH del medio evidenciaron que en la medida que aumenta el pH, la cantidad de ACy retenida por el material es menor. Esto último, analizado en conjunto con las cinéticas de adsorción obtenidas, puede deberse a que la adsorción ocurre mediante un mecanismo del tipo de intercambio catiónico entre el catión flavilio y los cationes propios del material natural. En este sentido, el difractograma de rayos X del complejo de adsorción mostró que la ACy se adsorbe en la arcilla ingresando a la interlámina del material. No obstante, la capacidad de adsorción de la arcilla fue considerablemente menor a su capacidad de intercambio catiónico y esto puede deberse a que, inicialmente la molécula ingresa a interlámina por un intercambio catiónico, pero posteriormente interactúa con la superficie siloxánica expuesta mediante interacciones del tipo de van der Waals entre los anillos apolares de la molécula y debido a su tamaño molecular, bloquea sitios de adsorción para los cationes posteriores.

Los FTIR permitieron evidenciar la interacción entre la molécula de ACy y el mineral arcilloso de forma tal que pequeños corrimientos de las bandas asociadas al anillo aromático sugieren que esta fracción de la molécula es la que podría estar interactuando con la superficie de la arcilla, lo que sustenta lo planteado anteriormente. Finalmente, de acuerdo a las investigaciones planteadas por otros investigadores, se ha observado que existe una mayor estabilidad de la ACy retenida en el mineral arcilloso sin pérdida de su capacidad indicadora

lo que puede ser de gran utilidad ya sea para sus propiedades como indicador como para sus propiedades farmacológicas.

Referencias

- FERNANDEZ, F. A. (2015). "Adsorción de Antibióticos sobre bentonitas naturales y modificadas" . Proyecto Integrador Profesional para obtener el grado de "Ingeniero Químico". Neuquén : Universidad Nacional del Comahue.
- GARZÓN, G. A. (2008). Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos. *Acta biol. Colombiana*, Vol. 13 No. 3 (27-36).
- GILES, C. H., MACEWAN, T. H., 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. *Journal of the chemical society (resumed)*, 3973-3993.
- GILES, C., SMITH, D., & HUITSON, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (a) 755-765.
- HO, Y. S., & MCKAY, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *IChem*.
- IUPAC. (1997). *Compendium of chemical terminology: the gold book*. 2^o Edition Scientific Publications, Oxford.
- KOHNO, Y., KINOSHITA, R., IKOMA, S., YODA, K., SHIBATA, M., MATSUSHIMA, R., & KOBAYASHI, K. (2009). Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 519-523.
- LEGARRETA., G. H. (2006). Pigmentos. En S. Badui Dergal, & H. R. Cejudo Gómez,. Pearson educación (págs. 401-444). .
- LEYVA RAMOS, R. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. *Solidos Porosos, Preparacion, Caracterizacion y Aplicaciones*. ResearchGate, Leyva-Ramos, R. (2007)Ediciones Uniandes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, 155-211.
- LIMA, E., MARTINEZ-ORTIZ, M. J., FREGOSO, E., & MENDEZ-VIVAR, J. (2007). Capturing natural chromophores on natural and synthetic aluminosilicates. *Studies in Surface Science and Catalysis*, (Vol. 170, pp. 2110-2115).
- LIMOUSIN, G., GAUDET, CHARLET, SZENKNECT, S., BARTHE'S, V., & KRIMISSA, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22, 249-275.
- MADEJOVÁ, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. . *Vibrational Spectroscopy* , (31), 1-10.
- MARTINEZ S., S. Y. (2017). Evaluación sobre el uso de arcillas para la adsorción de colorantes utilizados en la industria textil. Tesis de Doctorado. Argentina: Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería .
- MEDINA, V. (2012). Remoción de Tiabendazol de soluciones acuosas por arcillas modificadas químicamente. Tesis de grado.
- PAPPAS, C. S., TAKIDELLI, C., TSANTILI, E., TARANTILIS, P. A., & POLISSIOU, M. G. (2011). Quantitative determination of anthocyanins in three sweet cherry varieties using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. . *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(1). 17-21.
- Parolo, M. E. (2010). "Minerales Arcillosos de la NorPatagonia Argentina en la Retención de Compuestos Orgánicos que Impactan sobre la Salud Humana y el Medio Ambiente". *Tesis de Doctor en Química*. Bahía Blanca , Argentina.
- PERALTA, M. E. (2015). Síntesis y aplicación de nanocompuestos de desarrollo regional . Proyecto Integrador Profesional . Neuquén, Neuquén , Argentina : Universidad Nacional del Comahue.
- ROCA JALIL, M. E. (2015). Estudios de adsorción de fármacos en soluciones acuosas sobre arcillas naturales y pilareadas . TESIS DOCTORAL . San Luis .

VILLAROEL ROCHA, J. (2012). Desarrollo de adsorbentes basados en arcillas y fosfatos naturales para la remoción de iones metálicos presentes en aguas. . San Luis, Argentina.

WADE, L. (2011). Química Orgánica. Volumen 1. México: PEARSON EDUCACIÓN.

CAPÍTULO 5

Propuestas didácticas



Hoy en día puede notarse que, en ocasiones, los estudiantes muestran un gran desinterés hacia el aprendizaje de las ciencias. Ante esto, [Monereo y Pozo \(2001\)](#) plantean que “*a menudo la escuela enseña contenidos del siglo XIX con profesores del siglo XX a alumnos del siglo XXI*” siendo esta problemática producto de la descontextualización de los contenidos propios de cada disciplina. Ante esta situación, se considera que es de gran importancia saber seleccionar adecuadamente dichos contenidos con un enfoque global, integrador, sistémico y contextualizado, que permita a los estudiantes resolver cuestiones y problemas abiertos y difusos que les plantea la realidad ([Zabala Vidiella, 1999](#)). En este sentido, en los últimos años enseñar ciencias se ha transformado en un reto para los docentes de los diferentes niveles educativos, impulsando la generación de nuevas estrategias con el objeto de promover el interés del estudiantado por la disciplina ([Meroni et al., 2015](#)). De acuerdo a esto, han surgido distintos enfoques para la enseñanza de las ciencias como son el de ciencia, tecnología, sociedad y ambiente (CTSA) y el de aprendizaje basado en problemas (ABP). Así, contrario a lo que antaño significaba el aprendizaje de contenidos específicos, hoy se busca que los conocimientos adquiridos promuevan a la formación de ciudadanos que, además de conocer de ciencia, puedan intervenir críticamente en cuestiones científicas y tecnológicas donde no sólo sean capaces de tomar decisiones en relación a su autonomía personal sino también en la participación colectiva en asuntos de interés común ([Delgado et al., 2016](#); [Fernández y Aguado, 2017](#); [Massarini, 2011](#)).

En función a lo anterior, se pretende que el proceso de enseñanza aprendizaje sea atravesado por la ciencia, la vida cotidiana y los aspectos sociales. En este marco, es inherente concebir a la ciencia como una construcción humana en un proceso en el que la alfabetización científica es necesaria y para lo cual es igual de necesario entender que su enseñanza debe ser contextualizada en la vida real y en las necesidades de nuestros alumnos ([Delgado et al., 2016](#); [Fernandez y Aguado, 2017](#)). En este sentido, los estudiantes aprenden adquiriendo competencias que posibilitan el desarrollo de la capacidad de observar la realidad que lo rodea como así también el pensamiento lógico, la imaginación o búsqueda de evidencias detrás de argumentos provistos por otros y por uno mismo.

Ante lo mencionado, en este trabajo se pretende aplicar los conocimientos desarrollados en los capítulos previos mediante la propuesta de intervenciones didácticas para los distintos niveles educativos (primario, medio y universitario). Con este fin se realizaron actividades experimentales contextualizadas que podrían funcionar como tema disparador al estudio de conceptos químicos específicos tales como sustancias, acidez y basicidad, pH,

indicadores de pH, colorantes, equilibrio y cinética química, adsorción, absorción, espectroscopia UV-vis, capacidad de intercambio iónico, entre otros. Estas actividades, si bien tienen su origen en la investigación realizada durante el seminario, fueron llevadas a cabo con alumnos de los diferentes niveles educativos con el objeto de evaluar su factibilidad.

5.1 Las antocianinas como tema disparador

Con base en los enfoques descriptos previamente y considerando que los aprendizajes resultan significativos cuando se confronta la realidad con la teoría, se emplean las propiedades de las ACy en solución para diseñar propuestas didácticas enmarcadas en prácticas de laboratorio. Así, además de motivar a los estudiantes se fomenta al desarrollo de las competencias científicas mencionadas.

De acuerdo a lo anteriormente dicho, las propuestas diseñadas en este trabajo fueron llevadas a cabo en distintos contextos educativos. En primera instancia, se trabajó con estudiantes de sexto y séptimo grado de la escuela primaria N° 207 en el marco de la *Semana Provincial de la Ciencia y la Tecnología: “Los científicos en las Escuelas Primarias”* en forma de taller. Esta misma modalidad fue utilizada para realizar actividades con alumnos de primer y segundo año del nivel medio pertenecientes al Centro Educativo Especial Integrador del Sol (C.E.E.I del Sol) de Neuquén Capital. En ambos casos, la realización de esta experiencia fue el primer acercamiento de los estudiantes con la ciencia como práctica. Posteriormente se realizó la actividad con estudiantes de cuarto y quinto año de esta misma institución, utilizándola como disparador a la unidad “*Ácidos y Bases*” correspondiente al programa de Química, pero con el objeto de, además, trabajar sobre las ideas previas de cada uno. Finalmente, se adaptó la actividad para trabajar con alumnos en el curso de ingreso de la Facultad de Ciencias Agrarias de la Universidad Nacional del Comahue, en este caso se propuso emplear la antocianina como indicador natural de pH con el fin de determinar la acidez de distintos tipos de suelos.

En todos los casos descriptos previamente es interesante destacar cómo a partir de un mismo tema es posible abordar múltiples contenidos propios de la disciplina. Esto último queda representado en la [Figura 1](#) en la que se muestran los posibles conceptos químicos que podrían ser desarrollados mediante el uso de antocianinas (ACy) en solución como indicador natural de pH. Como puede observarse, teniendo en cuenta el contexto educativo en el cual se desarrolla la actividad y la realidad del aula, es posible abordar contenidos específicos de la asignatura. Cabe mencionar que los objetivos y la complejidad de cada uno de ellos es

funcional al grupo que aprende. De acuerdo a las propuestas que se llevaron a cabo en este trabajo, se ha resaltado con color verde los conocimientos que fueron abordados. De la misma manera, la realización de este tipo de actividad experimental tiene la enorme ventaja que puede ser desarrollada sin necesidad de contar con los instrumentales ni espacio físico de laboratorio, sino que puede ser llevada a cabo dentro del aula sin exponer a los estudiantes a situaciones de riesgo.

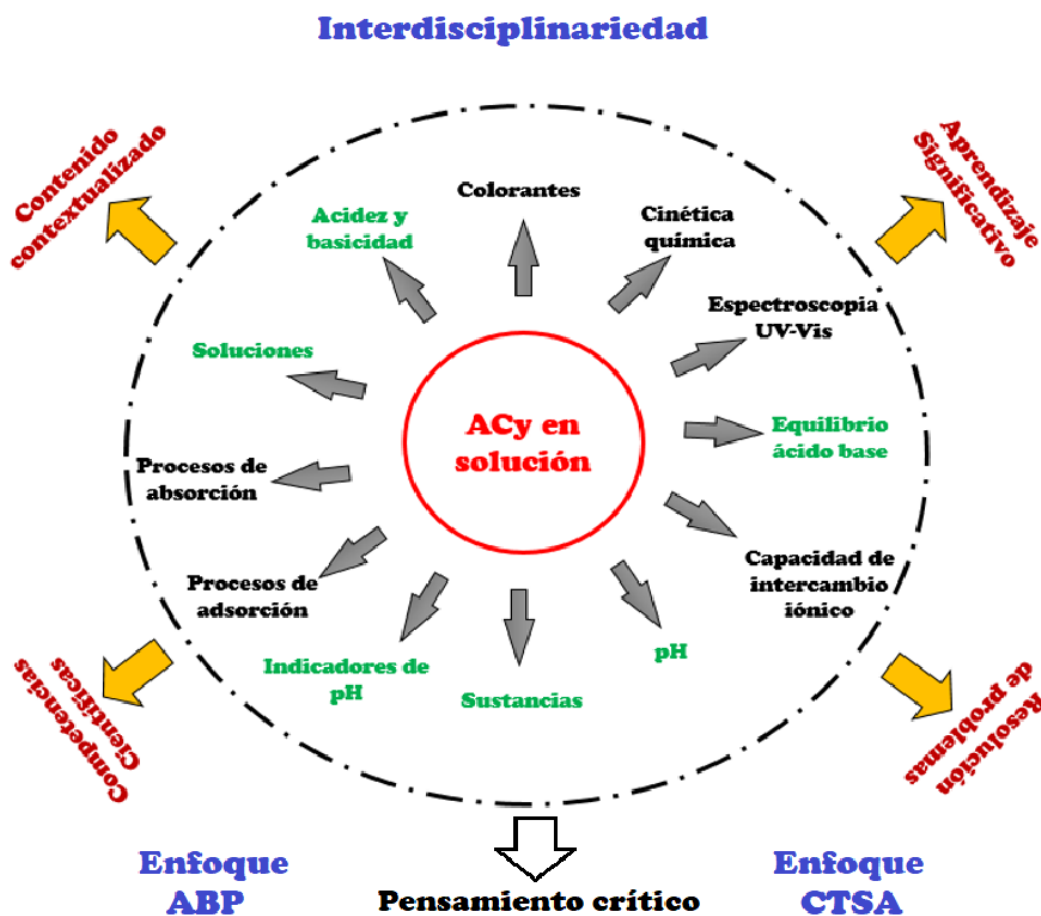


Figura 1. Contenidos disciplinares que podrían ser desarrollados mediante el uso de ACy como indicador natural

5.2 Propuestas áulicas para los diferentes niveles

5.2.1 Nivel Primario

Las actividades experimentales que fueron diseñadas y propuestas para los diferentes grupos estuvieron enmarcadas entendiendo que, al enseñar ciencias desde enfoques globales, integradores y contextualizados como el CTSA y ABP se fomenta al desarrollo de las capacidades científicas de los estudiantes, buscando la formación de seres críticos y

responsables, capaces de comprender e intervenir ante los problemas individuales y sociales. Y considerando, en este mismo sentido, que el conocimiento escolar es una selección de los científicos, hay que reconocer y hacer ver al estudiantado las limitaciones y carencias de cada una de las ciencias, con el fin de cultivar una actitud de permanente búsqueda de nuevos puntos de vista e interpretaciones ante los fenómenos sociales y naturales (Zabala Vidiella, 1999).

La primera actividad experimental que se presenta fue llevada a cabo, en el mes de septiembre del 2017 durante la “*Semana de la Ciencia y la Tecnología*” a cargo de la Dirección de Programación y Proyectos del Consejo Provincial de Educación (CPE) de la provincia de Neuquén, con estudiantes de sexto y séptimo grado del nivel primario. El objetivo principal de la misma consistió en que los estudiantes tuvieran un primer contacto con la vida de un científico y con este fin se planteó particularmente una actividad experimental entendiendo que la vida científica conlleva, en gran proporción, el trabajo dentro de un laboratorio. La idea primordial fue generar un primer acercamiento a la ciencia por parte de los estudiantes desde una actividad que les permitiera utilizar elementos cotidianos para ellos (como jugo de limón, jabón, lavandina, bicarbonato de sodio, “*Alikal*”, gaseosa “*7 Up*”, entre otros) pero aprendiendo ahora a clasificarlos según sus propiedades ácidas o básicas mediante el uso de una solución de ACy como indicador natural de pH. Esta actividad fue pensada considerando lo propuesto por Kauderer (2011) quien propone que la enseñanza de la Química en edades tempranas brinda oportunidades para que los estudiantes enriquezcan sus posibilidades para describir la diversidad de los materiales que manipulan a diario, sus propiedades observables y sus posibles transformaciones. Desde esta perspectiva, el reconocimiento de las propiedades observables de la diversidad de los materiales naturales sustenta un planteo para la enseñanza de la disciplina centrado en la dimensión cualitativa donde los conceptos abstractos deben ser trabajados de modo progresivo posteriormente en la escuela media.

A continuación, se presenta la actividad experimental propuesta. Antes de comenzar con la misma, se realizó una introducción en forma oral a través de imágenes con una presentación en Power Point a los estudiantes en la cual se les explicó brevemente qué es el pH, cuándo se considera a un sistema como ácido o básico, qué es un indicador de pH y se les presentó la imagen en la que se muestran los cambios de coloración de las antocianinas en solución en todo el rango de pH para que lo pudieran utilizar como criterio de clasificación. A

su vez, la misma fue entregada impresa por grupo para que pudiera utilizarla mientras trabajaban.

La actividad fue desarrollada con dos cursos de aproximadamente 25 estudiantes cada uno. Se propuso a los estudiantes que se organizaran en pequeñas comisiones de trabajo para garantizar que todos pudieran participar de la experiencia. Dado que la escuela no contaba con laboratorio se utilizó una sala común para realizar la actividad y, en este sentido, se destaca la importancia de trabajar experimentalmente con elementos que conocidos por ellos donde no sólo los estudiantes pueden asociar lo que aprenden con lo que utilizan a diario, sino que también posibilita al docente a no limitarse a realizar actividades experimentales a causa de la falta de recursos.

Una vez organizados, se les proporcionó por comisión una hoja en la que tenían impresa la imagen del rango de pH de antocianinas y los materiales (8 vasos de vidrio, sustancias a evaluar, agua, solución de antocianina y pipetas Pasteur). Y, además, se les entregó una hoja en la que se describe la actividad y con una tabla en la que podrían registrar los resultados obtenidos.

Actividad Experimental.

Objetivo: clasificar en sustancias ácidas y básicas a los siguientes elementos que comúnmente utilizamos.

En la mesada encontrarán: Jabón, Lavandina, Gaseosa “7 Up”, Limón, Bicarbonato de sodio, “Alikal” y agua de la canilla.

¿Qué hacer?

- En cada uno de los frascos colocar una de las sustancias ya mencionadas.
- Agregar agua destilada (menos de la mitad del frasco)
- Adicionar 15 gotas de indicador natural (solución de repollo)
- Observa y registra en tu carpeta lo que sucede. Para finalizar compara tus resultados con la imagen.

La [Figura 2](#) muestra registro de los estudiantes trabajando, el material y algunos de los resultados que obtuvieron. Como se ha mencionado, esta actividad sirvió para acercar a los estudiantes a la actividad científica, tratando de fomentar la curiosidad científica necesaria para, posteriormente si fuera necesario, desarrollar alguna unidad de la currícula. En este sentido, se deseaba indagar sobre sus concepciones acerca de “*Sustancias ácidas y básicas*” y por esto antes de comenzar con la actividad experimental se realizó la puesta en común no

sólo para abordar la temática, sino que también se explicitó la metodología de trabajo, la importancia de mantener un orden al trabajar experimentalmente y, además, se hizo mención acerca del trabajo científico desmitificándose así los estereotipos de éste. De esta forma, se desarrollaron contenidos conceptuales, actitudinales y procedimentales.



SUSTANCIA	CLASIFICACIÓN
Bicarbonato	básico
Jalón	básico
Limón	ácido
Zup	ácido
Alcohol	ácido
Agua	ácido
Lejandina	básico

Figura 2. Registro de los estudiantes de 6° y 7° grado trabajando, el material y algunos de los resultados que obtuvieron.

Zabala Vidiella (1999) sostiene que el aprendizaje no es simplemente una acumulación de saberes, sino que depende de las capacidades de quien aprende y de sus experiencias previas. Ante esto, considera que la finalidad de la escuela es generar, a partir de un proceso de construcción, conocimientos cada vez más elaborados donde es necesaria la reconstrucción, reelaboración y ampliación del conocimiento cotidiano, por medio de un currículum o conocimiento escolar.

En este encuadre, antes y durante la actividad experimental fueron apareciendo asociaciones y preguntas como “¿El limón es ácido?”, “el limón es ácido porque cuando lo comemos, lo sentimos”, “Entonces... ¿Básico es lo contrario a ácido?”, “¿Todo se puede

clasificar en ácido y básico?” o “¿todas las plantas sirven para esto?” (haciendo referencia a la capacidad indicadora de pH que tienen las soluciones de antocianinas).

De acuerdo a lo contemplado en el Documento Curricular del Segundo Ciclo de la Escuela Neuquina, la actividad propuesta para estudiantes de 6° y 7° grado sirve para profundizar algunos conceptos y estrategias propios de las disciplinas que estructurarán la escolaridad secundaria. En el siguiente cuadro se resumen los temas involucrados en esta actividad como así también algunos de los que podrían ser desarrollados a partir de la misma.

CONTENIDOS	
<i>Según el Documento Curricular</i>	
<ul style="list-style-type: none"> ✚ La exploración con diferentes materiales, a fin de reconocer las soluciones ácidas (limón en medio acuoso, vinagre), alcalinas (bicarbonato de soda) utilizando reactivos como por ej. papel tornasol o jugo de repollo colorado. ✚ El registro de las reacciones y la clasificación de los materiales según sean ácidos o alcalinos. ✚ El establecimiento de relaciones entre la lluvia ácida y su influencia en el suelo, el agua y los seres vivos. ✚ El registro de las observaciones de acuerdo a las variables de cambio. 	
<i>Involucrados</i>	<i>A desarrollar</i>
<ul style="list-style-type: none"> ✚ Sustancias ✚ Acidez y basicidad ✚ Indicador natural de pH ✚ Observación, experimentación, trabajo en equipo. 	<ul style="list-style-type: none"> ✚ Relación con fenómenos como lluvia ácida o acidez estomacal ✚ Sistemas materiales ✚ Soluciones

Considerando que se desarrollaron contenidos conceptuales, actitudinales y procedimentales, al realizar este tipo de actividades se fomenta al pensamiento científico el cual comprende, entre otras, la capacidad de observar, formular preguntas contestables empíricamente, diseñar experiencias controladas, proponer explicaciones, analizar evidencias en relación a una explicación propuesta y reformularla si no coincide con ellas y elaborar argumentos en base a lo aprendido (Kauderer, 2011; Zabala Vidiella, 1999). Cabe mencionar que, al igual que los conceptos, las competencias científicas deben ser enseñadas de manera progresiva, comenzando por las más simples como la observación y la descripción y avanzando hacia las más complejas como la argumentación.

5.2.2 Nivel medio

En el mes de septiembre del 2017, durante la “2° Semana de las Artes” enmarcada dentro del Proyecto Educativo Institucional del Centro Educativo Especial Integrador del Sol (nivel medio) se realizó esta misma actividad con estudiantes de primer y segundo año. Al igual que en el caso anterior, esta experiencia fue la primera cercanía de los estudiantes con la ciencia.

“La semana de las Artes” es un espacio de distensión y creación donde tanto docentes como estudiantes se relacionan desde otra perspectiva. En este sentido, es interesante la “otra mirada” que complementa a la del aula, ya sea de los docentes a estudiantes o viceversa. Considerando que estos estudiantes aún no tienen a la disciplina dentro de la currícula, al realizar la actividad en este marco despierta el interés por las ciencias como así también favorece a la motivación y participación en actividades escolares sin necesidad de regirse por las estructuras de la asignatura como, por ejemplo, horarios pautados, división por año, etc.



Figura 3. Registro de los estudiantes de 1° y 2° año trabajando

Si bien la actividad fue planteada para estudiantes de primer y segundo año, al momento de realizarla contamos con la presencia de alumnos de años superiores. Éstos presentaron el mismo entusiasmo e interés al realizarla. Durante la propuesta, los estudiantes manifestaron curiosidad por medir el pH de otros sistemas que no estaban contemplados en la actividad como, por ejemplo, el suelo del colegio, huevo, leche, saliva, entre otros. Contrario a lo que suele ocurrir en las clases donde la actividad consiste en la mera repetición mecánica de ejercicios ajenos a la cotidianidad de los estudiantes, este comportamiento puede ser indicio de la predisposición por aprender ciencias a partir de actividades experimentales.

Por otro lado, los estudiantes asociaron situaciones de su vida cotidiana con lo que estaban aprendiendo. En este sentido, manifestaron expresiones como *“por eso es que tomamos Alikal cuando nos sentimos mal, por la acidez”* o *“entonces cuando dice que el shampoo es neutro, quiere decir que no es ni ácido ni básico”*. Este tipo de comentarios dan indicio que, en función a lo trabajado en la actividad, los estudiantes han sistematizado la información y lo relacionaron con situaciones concretas de su realidad. En este sentido, se establece que, a través de ideas y explicaciones conectadas entre sí, la información se ha convertido en un conocimiento que les resulta significativo.

Como se ha mencionado, la capacidad indicadora de pH de las antocianinas en solución brinda la oportunidad de aplicar este conocimiento en distintas propuestas didácticas, posibilitando desarrollar múltiples contenidos específicos de la disciplina. De acuerdo a esto, es importante tener en cuenta que los objetivos y la complejidad de cada una es funcional al grupo que aprende. En este sentido, a continuación, se presentarán las actividades que se han realizado con estudiantes del ciclo superior del C.E.E.I del Sol. Cabe mencionar que esta institución está organizada en ciclos, siendo el ciclo superior correspondiente a 4° y 5° año. Además, basándose en paradigma de la heterogeneidad y la celebración de la diferencia, la institución fundamenta su Proyecto Educativo Institucional (P.E.I) en base a la igualdad de derechos, trabajando en la inclusión. A diferencia de las actividades mostradas anteriormente, en este caso el objetivo principal fue utilizarla tanto como disparador como para detectar ideas previas que permitieran el posterior desarrollo de la unidad anteriormente mencionada.

En este sentido, a continuación, se muestran todas las actividades planteadas para el desarrollo de la unidad de ácidos y bases. Así mismo, como se ha mencionado, la escuela C.E.E.I del Sol se basa en el paradigma de la heterogeneidad fundamentando su P.E.I en el marco de la inclusión, donde todos los estudiantes tienen derecho a recibir una educación de calidad. Para esto, es tarea del docente conocer cómo aprenden sus estudiantes. Ante esto, y

considerando que en el grupo de estudiantes con el que se trabajó había un estudiante incluido, al desarrollar la unidad didáctica se han realizado las adecuaciones curriculares correspondientes. De esta forma, las propuestas diseñadas contemplan lo que cada estudiante necesita para aprender.

Actividad N° 1 (ideas previas).

“Ácidos y Bases”

En ocasiones escuchamos expresiones como “El mate me da acidez” o “Si tenés acidez tomate un Alikal” pero... ¿Qué entendemos por acidez? ¿Qué significa que una sustancia sea ácida? ¿Cuáles son los rasgos o características que me indican que una sustancia sea ácida? ¿Qué es una sustancia básica? ¿Y una sustancia neutra?

En este trabajo buscaremos dar respuesta a todas estas preguntas... ¡Comencemos!

- De acuerdo a tus conocimientos, clasifica las siguientes sustancias en sustancias ácidas, básicas y neutras. **Mencionar los criterios de clasificación.**

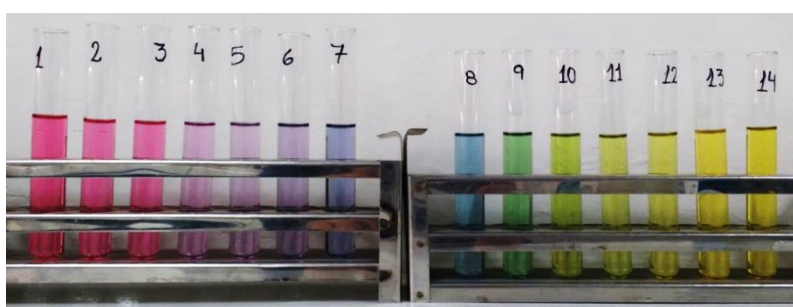
Elementos: Agua destilada; aspirina; alcohol; naranja; limón; vinagre; jabón; bicarbonato de sodio; lavandina; pastilla antiácida “Alikal”.

Sustancias Ácidas	Sustancias Básicas	Sustancias Neutras

Procedimiento:

En el caso de los líquidos, tomar 15 ml y colocarlo en un frasco. En los sólidos, tomar una cucharada de cada uno y adicionar 15 ml de agua destilada. Luego, agregar 15 gotas del indicador natural (solución de repollo morado). Registrar todo lo observado.

En la siguiente imagen se muestra los cambios de coloración las soluciones a distintos pH luego de agregar el indicador.



De acuerdo al valor de pH de cada sustancia podemos saber si se trata de un ácido, una base o una sustancia neutra. Teniendo en cuenta los siguientes valores:

*Sustancias Ácidas: $\text{pH} < 7$

*Sustancias neutras: $\text{pH} = 7$

*Sustancias básicas: $\text{pH} > 7$

2. Comparar las coloraciones obtenidas con la imagen e indicar el pH aproximado correspondiente a cada sustancia. Registrar los datos en la siguiente tabla.

Solución	pH	Clasificación

3. Contesta de acuerdo a los resultados obtenidos:

- ¿Eran los que esperabas? _____
- ¿Cuál fue el que más te llamo la atención? ¿Por qué? _____
- Si los agrupas de acuerdo a los resultados (ácidos, neutros, básicos) ¿Presentan características similares entre ellos? _____

Si bien la actividad experimental fue la misma a las anteriores, la finalidad y complejidad fueron totalmente distintas. En este sentido, durante el tercer trimestre del ciclo lectivo 2017 se realizó la propuesta que funcionó como actividad disparadora a la unidad “Ácido y Base” correspondiente al programa de la asignatura “Química”. Al igual que en los casos anteriores, los estudiantes manifestaron gran motivación, participación e interés al llevarse a cabo la actividad de ideas previas.



Figura 4. Registro de los estudiantes de 4° y 5° año trabajando

Como se ha mencionado, en este caso, la actividad experimentar ha servido para identificar las ideas previas de los estudiantes y, además, pudo realizarse un seguimiento al proceso de aprendizaje de cada estudiante. Ante esto, a continuación, se presentan algunas de las actividades de desarrollo llevadas a cabo durante la unidad.

Actividad N° 2.

En un laboratorio hay una serie de muestras que necesitan ser analizadas. Como no sabían de qué se trataban, los investigadores decidieron clasificarlas de acuerdo a su acidez. Cuando se dieron cuenta no tenían un peachímetro por lo que decidieron utilizar un indicador natural del pH.

Contesta:

1. ¿En qué consiste un indicador natural de pH? ¿Qué tipos de indicadores existen? ¿Cuáles son las ventajas de trabajar con un indicador natural de pH? ¿Y cuáles son las desventajas?
2. Los investigadores contaban con la siguiente imagen. Luego de adicionar el indicador a todas las muestras obtuvieron los siguientes resultados. Completa la tabla y clasifica las sustancias.

Muestras	Color utilizando indicador natural	pH de la solución	pOH de la solución	Clasificación
1	[Purple]			
2	[Yellow]			
3	[Dark Purple]			
4	[Dark Blue]			
5	[Pink]			
6	[Green]			
7	[Yellow]			

3. Resulta que, revisando unos cajones, encontraron una hoja con los siguientes datos. De acuerdo a los resultados anteriores, ayuda a los investigadores a determinar cada una de las muestras.

[H ⁺]	pH	pOH	Clasificación	Muestra
1×10^{-7}				
$0,44 \times 10^{-3}$				
1×10^{-11}				
$0,82 \times 10^{-13}$				
1×10^{-9}				
$1,2 \times 10^{-5}$				
$0,9 \times 10^{-8}$				

De acuerdo a los aportes realizados por [Delgado et al., \(2016\)](#), este tipo de actividades problemáticas, reales o ficticias, permiten alcanzar un proceso de aprendizaje basado en problemas por parte de los estudiantes. En este sentido, la resolución de problemas se utiliza como base para alcanzar los objetivos de aprendizaje y desarrollar competencias y habilidades transferibles a la práctica profesional. Estos problemas se caracterizan por su originalidad, por tener datos faltantes que el estudiante debe descubrir, buscar y encontrar; están definidos parcialmente y son divergentes, es decir, que no tienen una única solución correcta.

Actividad N° 3.

1) Leer el Texto: “Lluvia ácida”

Texto: “Lluvia ácida”

La lluvia ácida se forma cuando la humedad en el aire se combina con los óxidos de nitrógeno, y óxidos de azufre emitidos por fábricas, centrales eléctricas, calderas de calefacción y vehículos que queman carbón o productos derivados del petróleo que contengan azufre y nitrógeno. En interacción con el agua de la lluvia, **el óxido nítrico gaseoso reacciona con agua para producir ácido nítrico**; y a su vez el **trióxido de azufre gaseoso reacciona con agua para producir ácido sulfúrico**. Finalmente, estas sustancias químicas caen a la tierra acompañando a las precipitaciones, constituyendo la lluvia ácida. Se considera lluvia ácida si presenta un pH menor que 5.

Contesta:

- a. Representa mediante ecuaciones químicas las siguientes frases que están marcada en **negrita**.
1. “el **óxido nítrico gaseoso** reacciona con agua para producir **ácido nítrico**”
 2. “el **trióxido de azufre gaseoso** reacciona con agua para producir **ácido sulfúrico**”
- b. Balancea las ecuaciones del inciso anterior.

Actividad N° 4.

Leer el Texto: “Leche de magnesia para el estreñimiento y la acidez estomacal”

“Leche de magnesia para el estreñimiento y la acidez estomacal”

La leche de magnesia o también conocido por su nombre *químico hidróxido de magnesio*, es un laxante suave utilizado para tratar la indigestión y el estreñimiento. Este líquido se toma por vía oral y se comporta como un antiácido.

El hidróxido de magnesio se combina con el ácido clorhídrico generado en el estómago y lo neutraliza formando una sal y agua. El ácido clorhídrico generado por las células del estómago a menudo conduce a la acidez estomacal, indigestión, úlceras de estómago y estreñimiento.

Cuando se toma en grandes cantidades, el hidróxido de magnesio se comporta como un laxante salino que estimula la movilidad intestinal y ayuda al lavado de las toxinas del cuerpo.

Responde:

- a) Representa la frase marcada en **negrita** como ecuación química. Balancea la ecuación.
- b) ¿Qué sal se forma? Nombrarla de acuerdo a la nomenclatura tradicional.

Los problemas relevantes para la sociedad siempre son globales y complejos. El saber científico únicamente puede tener sentido educativo cuando se dispone al servicio del desarrollo humano en sus vertientes personales y sociales (Zabala Vidiella, 1999). Desarrollar un contenido disciplinar, como lo es ácidos y bases, desde una perspectiva constructivista y bajo un enfoque CTSA permite generar en los estudiantes un aprendizaje significativo funcional para la toma de decisiones frente a problemas complejos (Massarini, 2011).

Actividad de ideas previas adecuada:










“ÁCIDOS Y BASES”

En ocasiones escuchamos expresiones como “El mate me da acidez” o “Si tenés acidez tomate un Alikal” pero... ¿Qué entendemos por acidez? ¿Qué significa que una sustancia sea ácida? ¿Cuáles son los rasgos o características que me indican que una sustancia sea ácida? ¿Qué es una sustancia básica? ¿Y una sustancia neutra?

En este trabajo buscaremos dar respuesta a todas estas preguntas... ¡Comencemos!

1. De acuerdo a tus conocimientos:

Observa las siguientes imágenes e indica si son ácidas, básicas y neutras.

				
Agua de la canilla	Alcohol	Naranja	Bicarbonato de sodio	7 Up
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
				
Lavandina	Limón	Jabón	Alikal	
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	

Procedimiento:

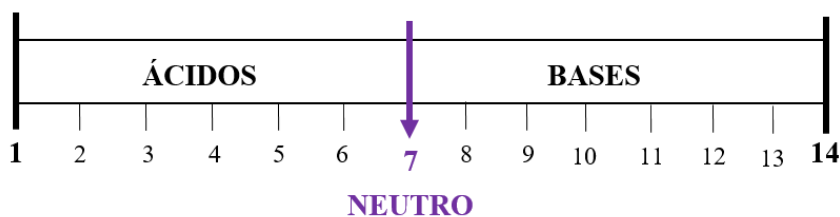
Para los líquidos:

- *Medir 15 ml y colocarlo en un frasco.
- *Agregar 15 gotas del indicador natural (solución de repollo morado)

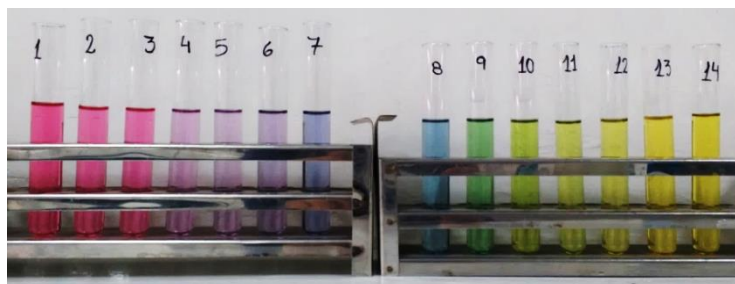
Para los sólidos:

- *Colocar 1 cucharada en el frasco y agregar 15 ml de agua destilada.
- *Agregar 15 gotas del indicador natural (solución de repollo morado).

TENIENDO EN CUENTA:



COMPARAR LOS RESULTADOS CON LA SIGUIENTE IMAGEN Y COMPLETAR LA TABLA.



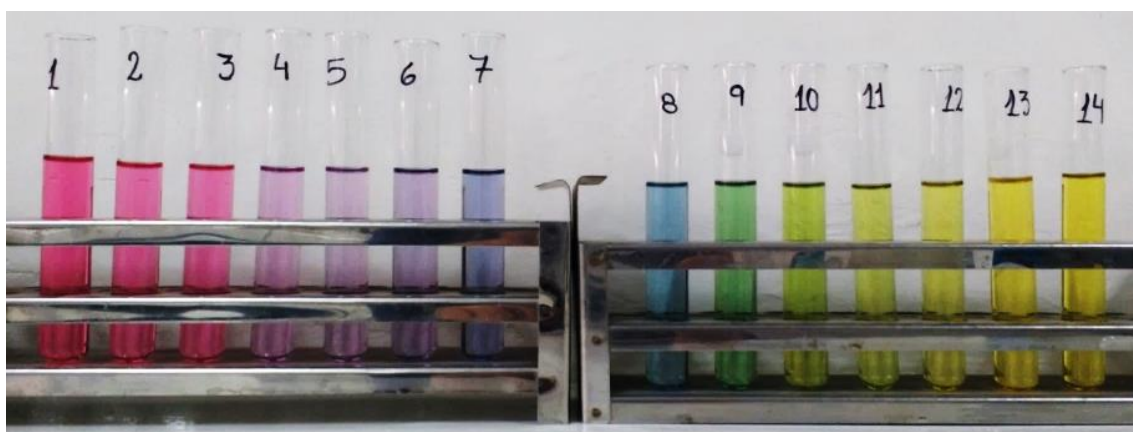
MARCAR CON UNA CRUZ SI ES ÁCIDO, BÁSICO O NEUTRO.

SOLUCIÓN	pH	ÁCIDO	BÁSICO	NEUTRO
AGUA DE LA CANILLA				
ALCOHOL				
NARANJA				
BICARBONATO DE SODIO				
GASEOSA 7 UP				
LAVANDINA				
LIMÓN				
JABÓN				
ALIKAL				

Actividad N°2.

En un laboratorio hay muestras que necesitan ser analizadas. Los investigadores decidieron clasificarlas de acuerdo a su acidez utilizando un indicador natural (repollo morado).

Observa la imagen y ayuda los investigadores a saber el pH de las muestras.



Completa la siguiente tabla. Marca con una cruz si es ácido, básico o neutro:

Muestras	Color utilizando indicador natural	pH	ÁCIDO	BÁSICO	NEUTRO
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					

Actividad N° 3.

Observa las imágenes y clasifícalas en ácidos, básicos o neutros.



Gaseosa
Coca Cola



Pomelo



Jabón



Vinagre



Agua mineral

Actividad N° 4.

Unir con **flechas rojas** las características de los **ácidos** y con **flecha azul** las características de las **bases**

ÁCIDOS

- * SON SUSTANCIAS DE PH MAYORES A 7
- * TIENEN SABOR AGRIO
- * SUELEN TENER SABOR PARECIDO AL JABÓN

BÁSICOS

- * TIENEN PH IGUAL A 7
- * SON SUSTANCIAS DE PH MENORES A 7

Como se ha mencionado, sólo en este caso pudo realizarse un seguimiento al proceso de aprendizaje de cada estudiante donde las actividades propuestas han jugado un papel relevante para la comprensión de los contenidos disciplinares. En este sentido, realizar actividades prácticas contextualizadas ayuda a afianzar los conceptos teóricos.

A modo de síntesis, en la **Figura 5** se muestran los contenidos disciplinares desarrollados a partir de la realización de la actividad experimental. Como se ha mencionado, ésta no sólo despertó el interés hacia la asignatura por parte de los estudiantes, sino que también permitió la detección de ideas previas. Éstas son sumamente importantes para la planificación de las propuestas didácticas.

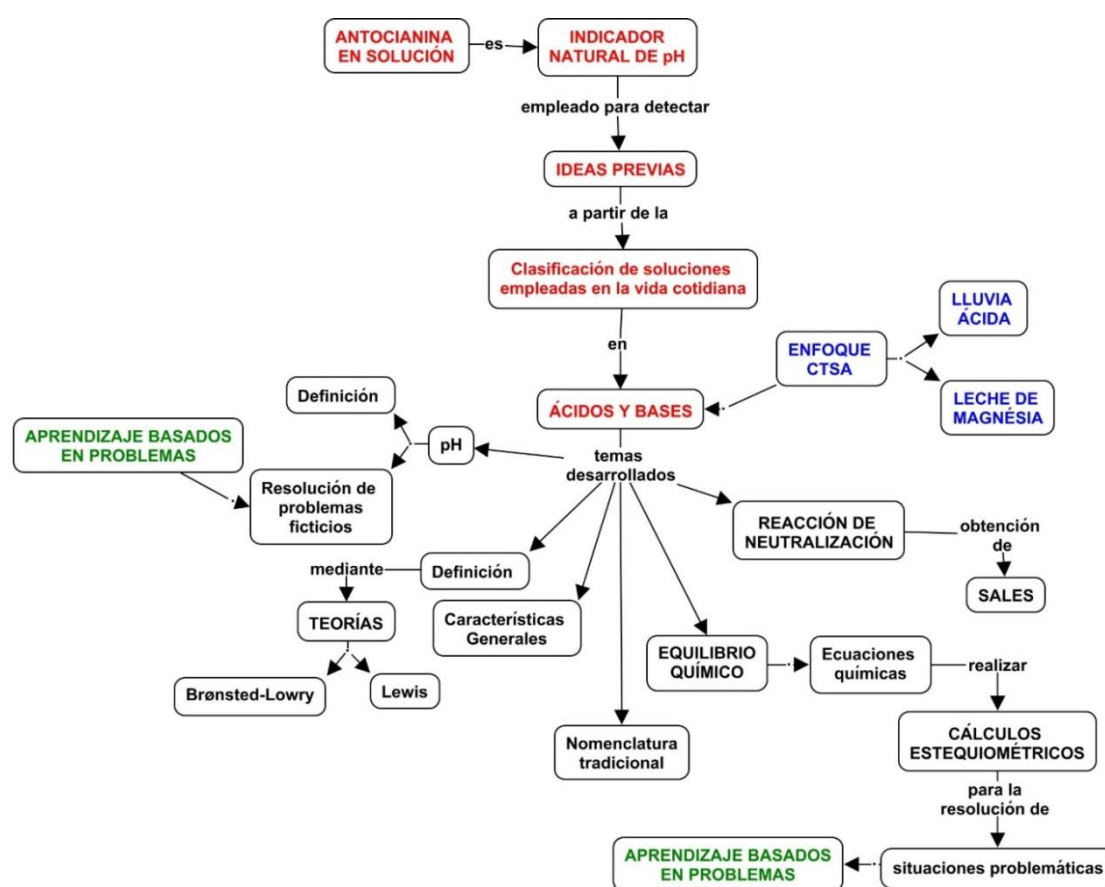


Figura 5. Contenidos disciplinares desarrollados a partir de la detección de ideas previas

La evaluación es un elemento del proceso de enseñanza aprendizaje que implica para los estudiantes una toma de conciencia acerca de los conocimientos adquiridos y para los docentes una revisión de la propia práctica docente. En este sentido, se plantea a la evaluación como lugar de producción en los distintos momentos del proceso educativo tanto para el que aprende como el que enseña. Ante esto, la evaluación consiste en un proceso continuo que nos permite recoger sistemáticamente información relevante, con objeto de reajustar la intervención educativa de acuerdo con los aprendizajes reales del estudiantado.

En este marco, a partir de la propuesta didáctica llevada a cabo con estudiantes de 4° y 5° año del C.E.E.I del Sol se obtuvieron respuestas óptimas en cuanto a la participación en todas las actividades planteadas como así también el posicionamiento crítico frente a las situaciones problemáticas presentadas, reales y ficticias. No obstante, a modo de autocrítica, podría realizarse ciertas modificaciones a las actividades propuestas, por ejemplo, añadir a la actividad experimental una solución “incógnita” que, en conjunto con otros análisis, permita generar hipótesis para determinar su composición.

Al igual que el taller “*Semana de las Artes*”, la institución contempla en su P.E.I un espacio reconocido como “*Semana de la Investigación*” donde estudiantes del ciclo superior pueden realizar un trabajo de investigación desde las distintas áreas. Cabe mencionar que, el trabajo investigativo no se limita a la semana de investigación únicamente, sino que éste puede ser abordado, acompañado y enriquecido a lo largo del año por todas las materias y docentes. Teniendo en cuenta la orientación del colegio (ciencias ambientales), la propuesta consiste en abordar una problemática ambiental y, a lo largo de la semana, se lo trabaja desde las diferentes áreas. [Zabala Vidiella, \(1999\)](#) considera que es imprescindible que en la escuela no se enseñe únicamente contenidos aislados de cada una de las disciplinas, sino que también se enseñe a relacionarlos, es decir, a intervenir desde modelos interdisciplinarios. En este sentido, trabajar interdisciplinariamente no sólo fomenta la construcción de una mirada capaz de captar la realidad en todas sus dimensiones sino que también, construye instrumentos interpretativos que posibilitan comprenderla en su totalidad.

En este marco, durante la “*1° Semana de la Investigación*” llevada a cabo en la primer semana de marzo del ciclo lectivo 2018 cuya temática de estudio es “*¿Qué relaciones existen entre la sociedad y el medio ambiente que habita? El Valle de Río Negro y Neuquén: la meseta como espacio de vida*” se ha realizado una actividad experimental para determinar la acidez de distintos tipos de suelos de la meseta utilizando una solución ACy como indicador natural de pH cuyo objetivo principal consistió en relacionar los resultados obtenidos con la flora del lugar.

Cabe mencionar que, los estudiantes de 5° son los mismos que realizaron la actividad experimental mencionada previamente. Ante esto, al tener conocimiento de la metodología de trabajo, ayudaron al resto de sus compañeros a realizarla y explicaron lo observado.

5.2.3 Nivel universitario

En el mes de marzo del corriente año se ha realizado la actividad experimental adecuada para trabajar en el curso de ingreso de la Facultad de Ciencias Agrarias de la

Universidad Nacional del Comahue. En este caso, dicha actividad estuvo enmarcada en el eje transversal e interdisciplinario correspondiente al estudio de “suelos” propuesto por los docentes de las distintas áreas de la institución. Así, el objetivo de la propuesta no sólo consistió en la determinación de la acidez de soluciones de uso cotidiano, sino que también de distintos tipos de suelos mediante el uso de la antocianina en solución como indicador natural de pH. Cabe mencionar que, los estudiantes asistieron a clases previas donde no sólo seleccionaron y prepararon las muestras en estudio, sino que también estudiaron sus propiedades fisicoquímicas y los factores que influyen en éstas.

Al igual que en los casos anteriores, antes de comenzar con la propuesta se realizó una breve introducción del tema en forma oral en la cual se les explicó qué es el pH, qué es un indicador de pH, cómo se clasifica una solución en ácida o básica en función de la escala de pH y, además, se les proyectó con un cañón la imagen en la que se muestran los cambios de coloración de las antocianinas en solución en todo el rango de pH para que lo pudieran utilizar como criterio de clasificación.

En la actividad participaron aproximadamente 30 estudiantes a los cuales se les realizó la encuesta que se muestra en la [Figura 6](#), de esta forma se pudo obtener información acerca de los conocimientos previos en general.

Nombre (opcional): *INAPU CUFENTES.*
 Fecha: 7/3/2018

Antes de comenzar con la experiencia contesta, desde tus conocimientos, marcando con una cruz. En caso de querer comentar algo sobre la temática, escribe en los espacios libres del cuadro.

	SI	NO	NO SE
¿Alguna vez escuchaste hablar de sustancias ácidas?	X		
Ejemplos:			
¿Sabes cómo medir el grado de acidez de una sustancia?		X	
¿Sabes lo que es la escala de pH?			X
¿Sabes cuál es la importancia del pH de los suelos?			X
¿Sabes de qué depende el pH del suelo?	X		
Cuándo un suelo se acidifica ¿Su valor de pH aumenta?		X	
¿Sabes lo que es un indicador de pH?	X		

Figura 6. Encuesta realizada antes de ser llevada a cabo la actividad

La metodología de trabajo fue similar a los casos anteriores, los estudiantes se organizaron en pequeñas comisiones de trabajo donde a cada una se les entregó una hoja en la que tenían impresa la descripción de la actividad, los materiales y una tabla para registrar los resultados obtenidos.

Durante el desarrollo de la actividad, los estudiantes midieron el valor de pH y la conductividad de las muestras con peachímetro y conductímetro, respectivamente. De esta forma, se compararon los resultados obtenidos a partir de las dos técnicas utilizadas siendo relevante el análisis de los datos para la evaluación de la capacidad indicadora de pH de la antocianina en solución.

En la [Figura 7](#) se muestra el registro fotográfico de los estudiantes trabajando, el material empleado y el cuadro realizado en conjunto a modo de conclusión que resume los datos registrados por las diferentes comisiones. Como puede observarse, los resultados obtenidos mediante el indicador natural de pH se encuentran dentro del rango aceptable de las mediciones con peachímetro. En este sentido, se destaca la excelente capacidad indicadora de pH que presenta la antocianina en solución y, como se ha mencionado, la ventajosa posibilidad de realizar este tipo de actividades si no se cuenta con los equipos correspondientes.

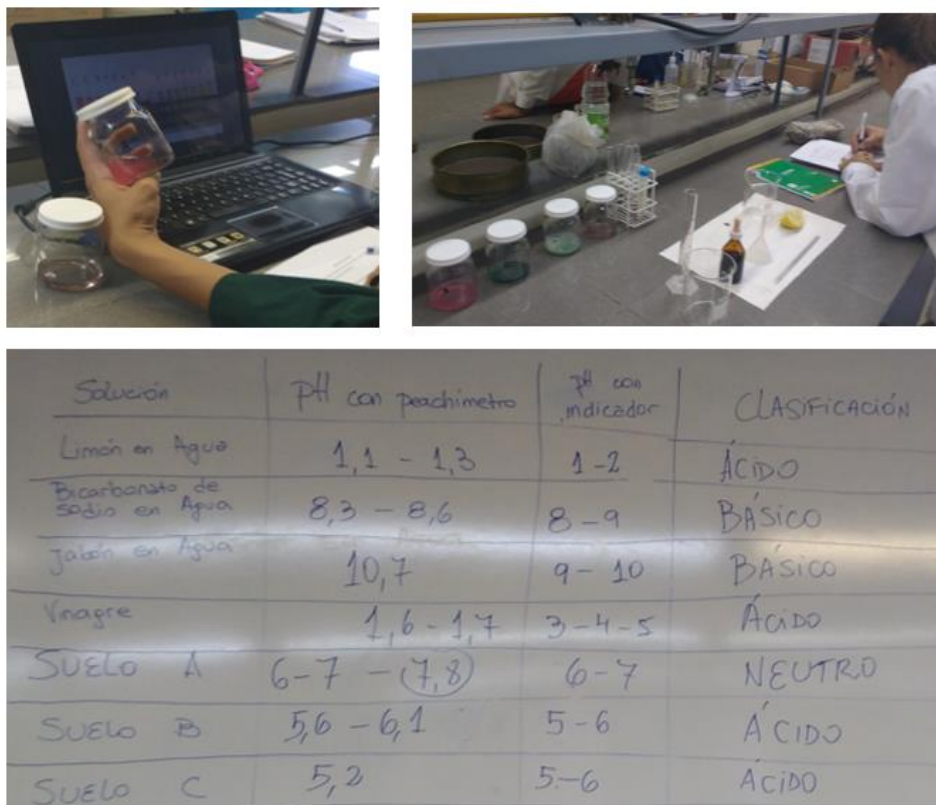


Figura 7. Registro de estudiantes del curso de ingreso de la Facultad de Agrarias (UNCo) trabajando, el material utilizado y los resultados obtenidos experimentalmente.

Luego de una semana y con objeto de analizar si los contenidos desarrollados fueron asimilados o no por los estudiantes, se ha realizado la encuesta que se muestra a continuación en la [Figura 8](#).

¿Qué aprendimos?

El miércoles pasado, trabajaste en el laboratorio con diferentes soluciones de sustancias conocidas que tenían propiedades ácidas o básicas. Hoy te pedimos que indiques si las siguientes consignas son V o F, justificando en cada caso según lo que hayas entendido.

1.	El valor de pH de una solución nos indica si la sustancia disuelta tiene propiedades ácidas o básicas. ↓
Si, porq. posee una escala que permite saber si es ácido o básico	
2.	El pH puede estimarse utilizando un indicador. ✓
Si ya que al generar un color se puede determinar su pH	
3.	Un indicador es una sustancia que interviene en la acidez o basicidad de una solución. ✓
Si interviene porque posee indicador natural que hace reaccionar a los objetos usados	
4.	Las soluciones ácidas presentan pH por encima de 7. F
No, porque 7 es neutro y casi básica	
5.	La mayoría de los suelos estudiados en el laboratorio presentaron pH ácido. F
No ya que presentaban pH 8,8	
6.	Debido a los pH obtenidos se puede asegurar que los suelos estudiados en el laboratorio tendrán sales de bicarbonato. F
porque el suelo era ácido y neutro	
7.	Los suelos estudiados en el laboratorio son aptos para cultivo. ✓
Si porque es un suelo que es neutro	

Figura 8. Encuesta realizada una semana después de ser llevada a cabo la actividad

A diferencia de la encuesta inicial, donde se pretendía conocer las ideas previas de los estudiantes en forma generalizada, en esta encuesta final no sólo se busca que los estudiantes puedan indicar si la afirmación es verdadera o falsa, sino que también se pretende que justifiquen su respuesta teniendo en cuenta lo aprendido durante el curso de ingreso. Es importante resaltar que estos contenidos serán desarrollados en profundidad durante el cursado de la materia.

En la [Tabla 1](#) se resume un análisis porcentual de las respuestas obtenidas antes y después de ser llevada a cabo la propuesta. Cabe mencionar que estos porcentajes están basados en las respuestas correctas.

Tabla 1. Resultados obtenidos a partir de las encuestas realizadas a estudiantes universitarios en el curso de ingreso de la Facultad de Agrarias (UNCo)

	% Respuestas correctas		
	Concepto de pH	Relación entre pH y suelos	Importancia del pH en agronomía
<i>Antes de la actividad</i>	34,6	15,4	50
<i>Después de la actividad</i>	88,9	40,7	96,3

Como puede observarse, las respuestas se incrementan considerablemente en la encuesta final, lo que puede estar asociado a que la experiencia realizada ayudó a resignificar algunos conceptos que los chicos tenían, reforzarlos o bien aclararlos. En cuanto al resultado obtenido acerca del concepto de un indicador de pH, existe menos cantidad de alumnos que hayan respondido correctamente y esto podría estar asociado a la complejidad de la consigna en la encuesta final con respecto a la inicial, puede que ellos tengan idea de lo que es un indicador, pero no cómo funciona y esto sería un tema interesante para reforzar durante el cursado de la materia en la que los contenidos sean desarrollados.

A modo de cierre, se les pidió a los estudiantes que evalúen el desempeño, la presentación y el desarrollo de la actividad experimental. Ante las preguntas que se presentan a continuación, en la [Figura 9](#) se muestran algunas de las respuestas obtenidas por parte de los estudiantes.

Además, te queremos preguntar... (Podes responder estas preguntas atrás en la hoja)

- *¿Qué te pareció la experiencia que hicimos en el laboratorio?*
- *¿Te gusto como se desarrolló la actividad dentro del laboratorio?*
- *¿Sentiste que aprendiste algo?*
- *¿Qué cosas cambiarías?*

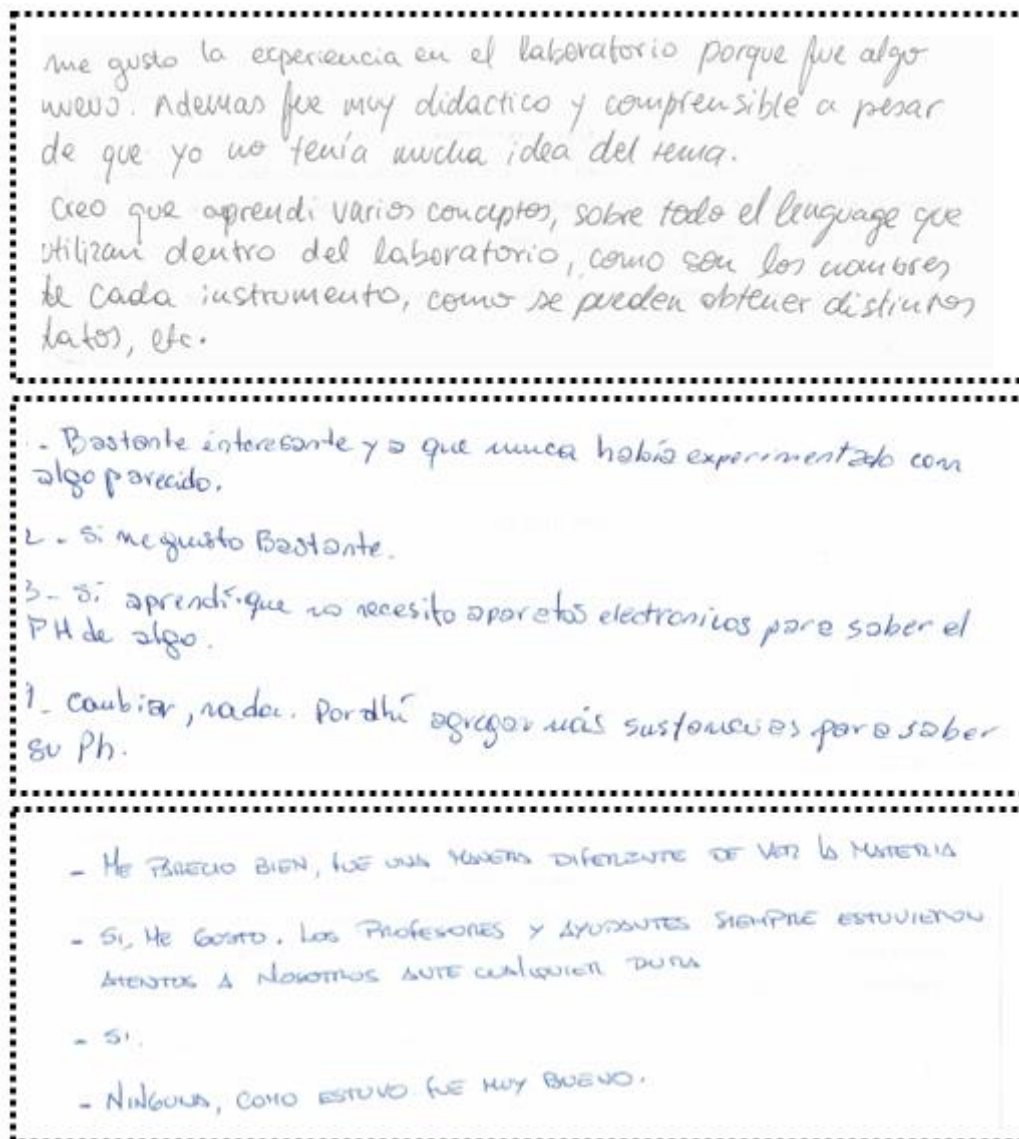


Figura 9. Evaluación de los estudiantes de la Facultad de Agrarias acerca del desempeño, la presentación y el desarrollo de la actividad experimental.

5.3 Conclusiones parciales

En este capítulo se ha realizado una propuesta áulica basada en lo obtenido mediante la investigación realizada en los capítulos anteriores. Esta propuesta se basó en utilizar la actividad indicadora de las antocianinas como tema disparador en el trabajo de diferentes contenidos de la disciplina. La conclusión principal a la que puede abordarse es que efectivamente esta actividad disparadora es sumamente versátil, sencilla de llevar a cabo en diferentes espacios áulicos y puede ser un tema que permite trabajar sobre una amplia gama de contenidos desde la química. Así mismo, por la familiaridad de las sustancias utilizadas es una propuesta sencilla y que genera gran interés en los estudiantes independientemente de su edad.

Referencia

- DELGADO, V., ÁVILA PALET, J. E., OLIVARES, O., & LIZETT, S. (2016). Aprendizaje basado en problemas en química y el pensamiento crítico en secundaria. . Revista mexicana de investigación educativa, 21(69), 557-581.
- DE EDUCACIÓN, C. P. (2006). Documento Curricular de Segundo Ciclo de la Escuela Primaria Neuquina.
- ESPAÑA RAMOS, E., & PRIETO RUZ, T. (2010). Problemas socio-científicos y enseñanza-aprendizaje de las ciencias. . Revista de Investigación en la Escuela, (71), 17-24.
- FERNÁNDEZ, C., & AGUADO, M. (2017). Aprendizaje basado en problemas como complemento de la enseñanza tradicional en Físicoquímica. . Educación Química , 28, 154-162.
- GELLON, G., ROSENVASSER FEHER, E., FURMAN, M., & GOLOMBEK, D. (2005). La ciencia en el aula. Lo que nos dice la ciencia sobre cómo enseñarla.
- KAUDERER, M. (2011). Capítulo 2: ¿Qué y cómo enseñar Química en la escuela primaria? En M. L. Insaurralde, Ciencias Naturales. Líneas de acción didáctica y perspectivas epistemológicas. (págs. 53-61). Noveduc.
- MASSARINI, A. (2011). El enfoque CTS para la enseñanza de las ciencias: una clave para la democratización del conocimiento científico y tecnológico. La Revista del Plan Fénix, 2(8), 14-18.
- MERONI, G., COPELLO, M., & PAREDES, J. (2015). Enseñar Química en contexto. Una dimensión de la innovación didáctica en educación secundaria. Educación Química, 26, 275-280.
- MONEREO, C., & POZO, J. I. (2001). ¿ En qué siglo vive la escuela? El reto de la nueva cultura educativa. Cuadernos de pedagogía, (298), 50-55.
- ZABALA VIDIELLA, A. E. (1999). Enfoque Globalizador y pensamiento complejo.

CAPÍTULO 6

Conclusiones finales y perspectivas futuras



En el presente Seminario de Investigación se trabajó con materiales naturales del tipo arcilloso encontrados en la región del Alto Valle de Río Negro y Neuquén. Éstos son conocidos con el nombre de *bentonitas* que, gracias a su abundancia y por tratarse de materiales económicos que no afectan al medio ambiente, desde hace varios años son aplicados ampliamente en la industria como adsorbentes. Con objeto de seleccionar el material con mayor capacidad de adsorción se han analizado en profundidad las propiedades físicas, químicas y mineralógicas (CIC, pH, índice de hinchamiento, etc.) de cuatro minerales arcillosos provistas por dos empresas de la zona y denominados según su nombre comercial como: TAE, BSAM, BCB y T5. En este sentido, ha sido posible demostrar que dichas muestras resultaron ser montmorillonitas (Mt) de altísima pureza y esto, sumado a las propiedades ya mencionadas, explican su elevada capacidad de adsorción.

En este marco, se consideró la posibilidad de utilizar las bentonitas, materiales que han mostrado ser excelentes adsorbentes de diferentes compuestos orgánicos, como soporte sólido de un indicador natural de pH extraído de la planta de repollo morado, *antocianina* (ACy). Ésta última es una sustancia orgánica responsable de una amplia gama de coloración del reino vegetal donde las distintas tonalidades son asociadas a las transformaciones moleculares que sufre la molécula en función de la acidez del medio en el que se encuentra. Así, las soluciones ACy a valores de pH inferiores a 4 adquieren la coloración roja siendo la estructura mayoritaria la del catión flavilio y siendo ésta su forma más estable.

En este trabajo, se han mostrado los resultados obtenidos mediante diversas pruebas experimentales, realizadas con objeto de seleccionar las condiciones óptimas de trabajo no sólo de las ACy en solución acuosa, sino también una vez adsorbidas en el sólido. En este marco se obtuvieron los resultados que se muestran a continuación:

- * La estabilidad de la antocianina depende fuertemente de la acidez del medio en el que se encuentra, la temperatura y la concentración propia del colorante. En este sentido, se ha comprobado que las soluciones acuosas de ACy son más estables en condiciones extremadamente ácidas, durante períodos cortos de tiempo.

- * Todas las muestras arcillosas resultaron ser de altísima pureza siendo ésta una medida del contenido de montmorillonita (en todos los casos, por encima del 90 %). Los valores de capacidad de intercambio catiónico se encontraron entre 85 y 101 meq.g⁻¹ con hinchamientos que estuvieron por encima del 20 % para todas las muestras excepto en el caso de la BCB debido a su mayor contenido de calcio en la interlámina.

* Por sus propiedades los materiales mostraron ser potenciales adsorbentes de ACy en solución, las pruebas experimentales iniciales mostraron que a pH 3, la muestra TAE presentó mayor capacidad de retención de antocianina.

* Los estudios de adsorción del colorante en un rango de pH comprendido entre 3 y 6, demostraron que la ACy se adsorbe mayoritariamente a pH 3. Evidenciando de esta forma, que es el catión flavilio el responsable de la adsorción mediante un mecanismo de intercambio catiónico. Estos resultados fueron concordantes con los obtenidos en la cinética de adsorción.

* La cantidad adsorbida de ACy sobre TAE resultó ser menor si se la compara con su capacidad de intercambio catiónico. Esto puede deberse a que, inicialmente la molécula ingresa a interlámina por un intercambio catiónico, pero posteriormente interactúa con la superficie siloxánica expuesta mediante interacciones del tipo de van der Waals entre los anillos apolares de la molécula y debido a su tamaño molecular, bloquea sitios de adsorción para los cationes posteriores.

* Con base en los estudios de adsorción realizados queda demostrado que la antocianina, una vez adsorbida sobre la superficie de la montmorillonita, presenta mayor estabilidad no sólo en medio ácido, sino que también cuando se incrementa el valor de pH de la solución. Al analizar los difractogramas y espectros infrarrojos obtenidos para el complejo Mt-ACy puede asegurarse que este comportamiento está asociado a la adsorción de la ACy en la interlámina del mineral.

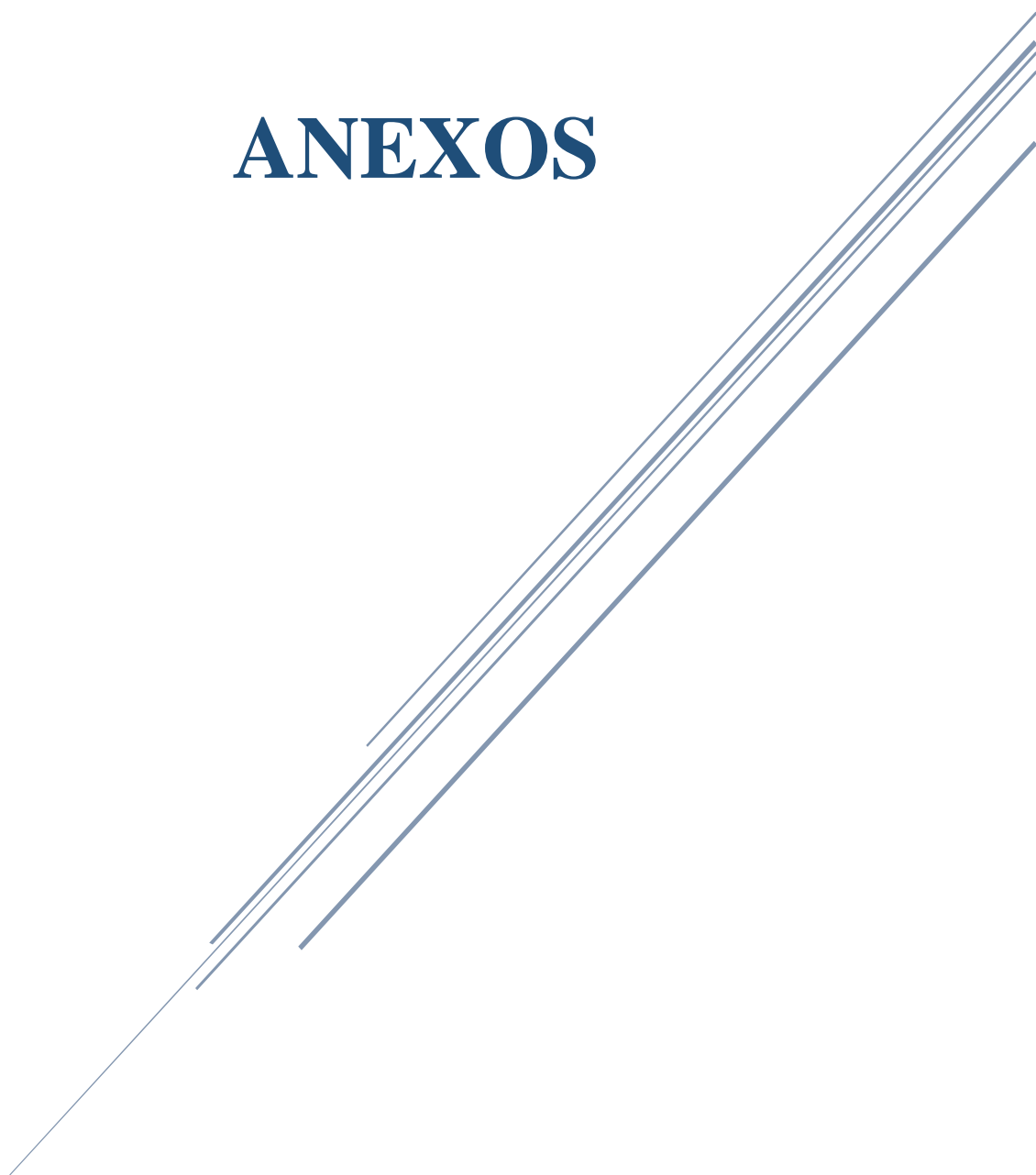
* Si se relacionan el aumento del espaciado basal observado en el difractograma obtenido para el complejo de adsorción y las dimensiones del adsorbato, es posible proponer que las moléculas de antocianina se adsorben en la interlámina en forma paralela a las láminas TOT, indicando que es posible que se encuentre solvatada o bien, se adsorba con cierto ángulo.

* A partir de las investigaciones realizadas, se han llevado a cabo distintas propuestas áulicas para ser trabajadas en los diferentes niveles educativos (primario, secundario y universitario). En todas ellas se propuso utilizar la capacidad indicadora de pH de las antocianinas como tema disparador a diferentes contenidos de la disciplina. En este sentido, se resalta la versatilidad de la actividad, la cual es sumamente sencilla que puede ser llevada a cabo en diferentes espacios áulicos sin necesidad de contar con los instrumentales ni el espacio físico del laboratorio. A su vez, es un tema que permite trabajar sobre una amplia gama de contenidos desde la química como disciplina. Así mismo, por la familiaridad de las

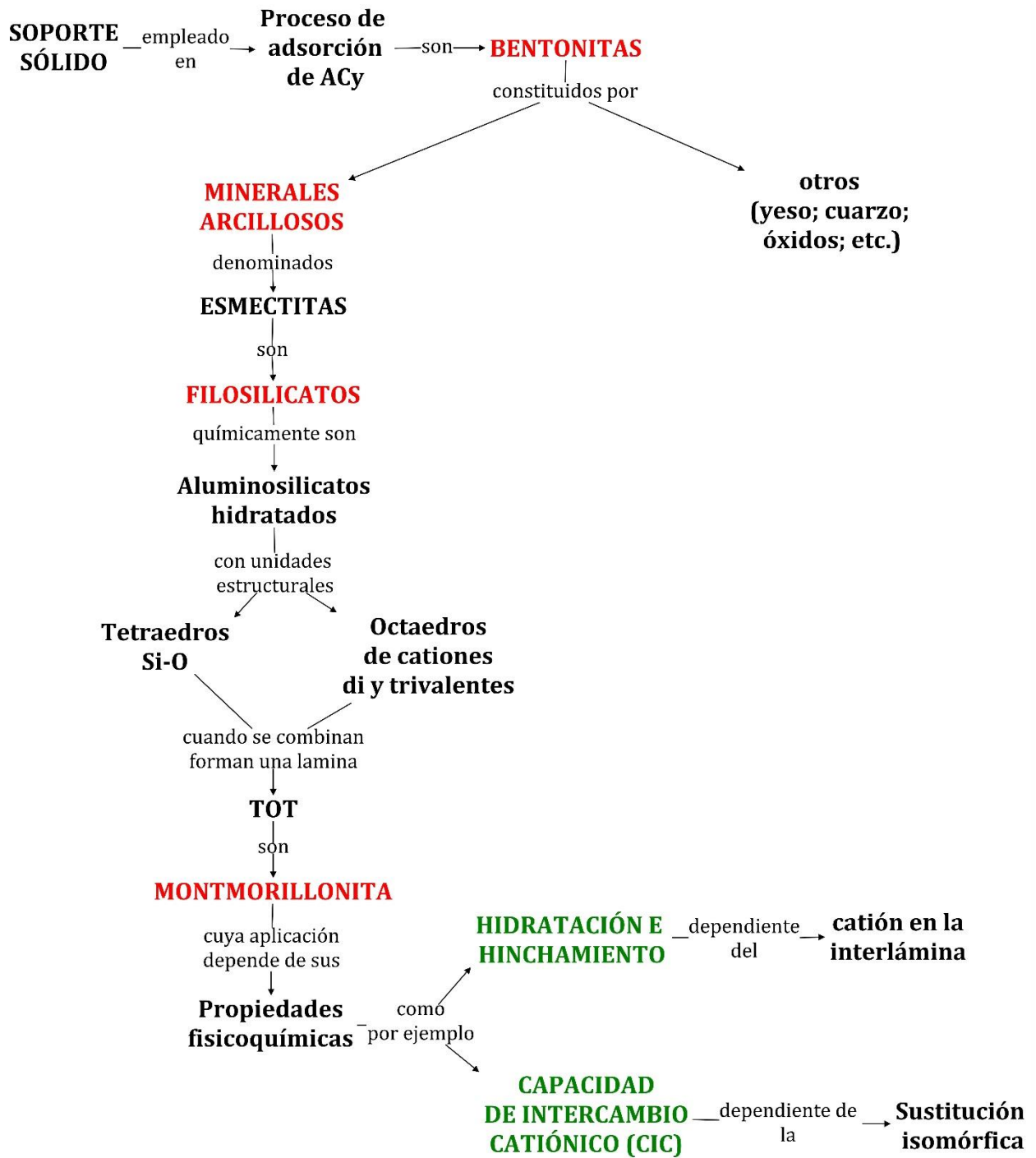
sustancias utilizadas es una propuesta sencilla y que genera gran interés en los estudiantes independientemente de su edad.

A modo de cierre y luego de haber observado que existe una mayor estabilidad de la ACy retenida en el mineral arcilloso sin pérdida de su capacidad indicadora de pH, con el fin de ampliar el conocimiento y la posibilidad de aplicar esta investigación se considera sumamente interesante, desde el campo de la farmacología, realizar estudios en cuanto a la capacidad antioxidante que presentan las antocianinas como así también analizar la posibilidad de fabricar un papel indicador de pH cuyo soporte sólido sea un material arcilloso.

ANEXOS



ANEXO I. Red Conceptual del Capítulo II.

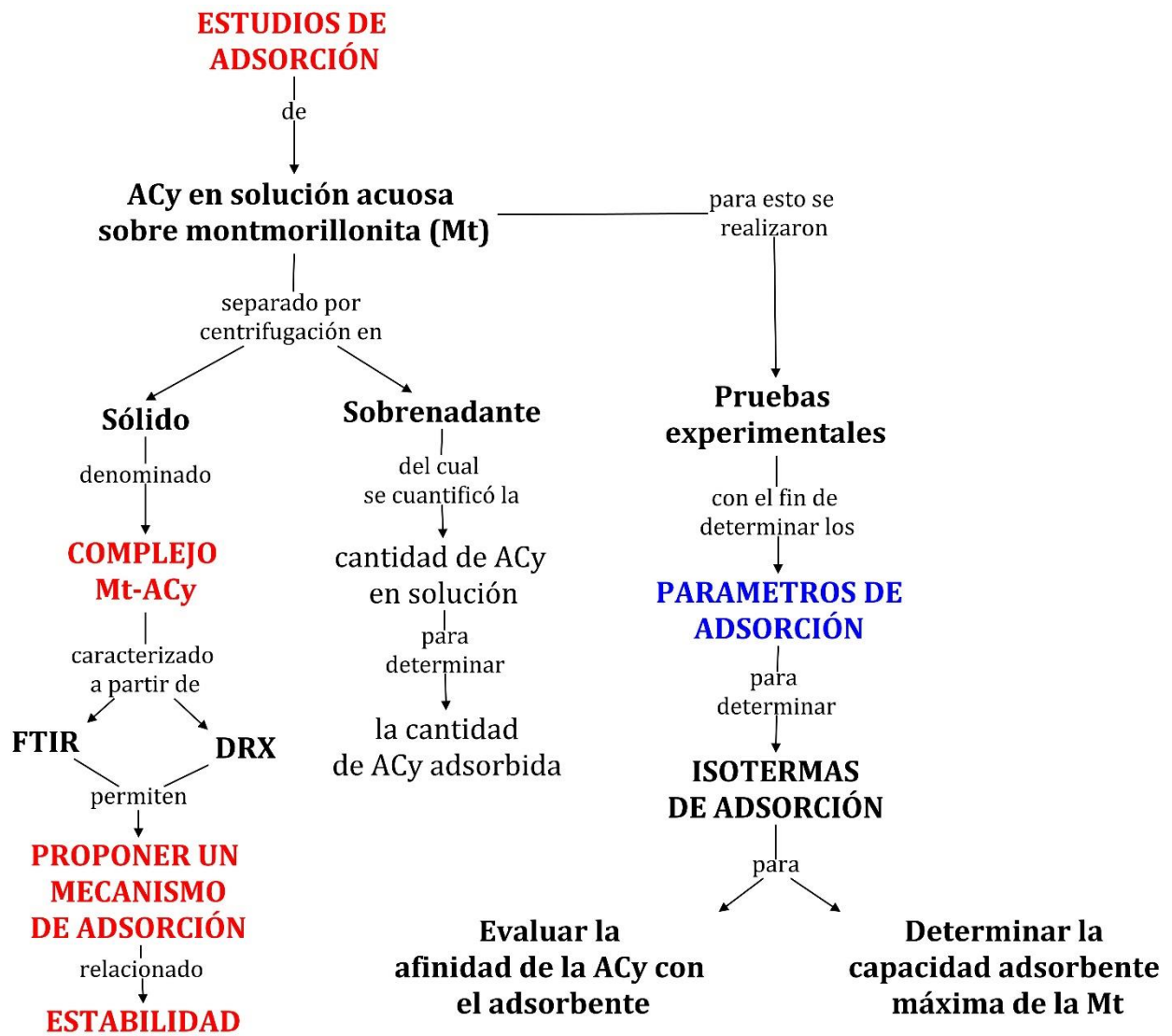


ANEXO II. Red Conceptual del Capítulo III.

COLORANTE NATURAL



ANEXO III. Red Conceptual del Capítulo IV.



ANEXO IV. Red Conceptual del Capítulo V.

