



**Obtención de nanocompuestos  
montmorillonita/carbono (a partir de  
hidratos de carbono) para remoción de  
contaminantes emergentes presentes en  
aguas residuales**

**Lic. María Emilia Zelaya Soulé**

**Directora: Dra. Mariela Fernández**

**Codirectora: Dra. Rosa María Torres Sánchez**

**Codirector: Dr. Gustavo Curutchet**

**2020**

**Trabajo de Tesis para optar al título de Doctora en Ingeniería,  
mención Materiales**

## AGRADECIMIENTOS

*A la UTN de La Plata por recibirme para hacer el doctorado y a CONICET por otorgarme la beca que me permitió concretar esta etapa de formación.*

*A la UNLP por mi carrera de grado y gran cantidad de cursos de posgrado. Por ser el lugar donde ejerzo la docencia y donde conocí a grandes personas.*

*A todas las instituciones que fueron parte de mi educación.*

*A la educación pública de nuestro país.*

*A los jurados por corregir la tesis.*

*A Gustavo por aceptar ser mi codirector.*

*Al CETMIC por recibirme para trabajar allí y por convertirse en un hogar para mí.*

*A la gente de Oviedo y sus familias, por esos meses que tanto significaron en la tesis y por hacerme sentir en casa.*

*A Vale Arce y Manu Horue, por nuestro trabajo en conjunto.*

*A mis directoras Mariela y Rosa, por ser excelentes personas y formadoras. Por enseñarme siempre dejándome encontrar mis formas, por escuchar mis ideas. Por estar más allá de lo académico.*

*Al gran equipo de trabajo del que tengo la suerte de ser parte y que hizo esta etapa mucho más llevadera.*

*A toda la gente del CETMIC, por tantas oportunidades y por tantos momentos compartidos.*

*A mis amigas y amigos, tan diversos y enriquecedores. A los de la facultad, a los del trabajo, a los de la vida y a los de la música. Por escucharme y estar ahí siempre, por hacer todo más liviano.*

*A mi familia, que tanto extrañé durante estos años. A mi mamá por ayudarme cuando más me costó. A mi abuela y mis tíos que se fueron en esta etapa y que seguiré extrañando. A todos ellos por estar siempre orgullosos de mí y acompañarme a la distancia.*

*A Nico, Albus, Lunática y Anneke, por todos los días juntos.*

*A mis tíos Juan Carlos y Negrita*

## Índice

RESUMEN.....	7
INTRODUCCIÓN GENERAL.....	8
OBJETIVOS DE LA TESIS: planteo y abordaje .....	15
CAPÍTULO 1: Nanocompuestos montmorillonita/carbón sintetizados en atmósfera de nitrógeno: síntesis, caracterización y adsorción de amoxicilina comercial .....	17
1.1: Síntesis.....	19
1.1.1: Nomenclatura de los híbridos obtenidos .....	20
1.2: Caracterización .....	21
1.2.1: Difracción de rayos X.....	21
1.2.2: Análisis térmico.....	27
1.2.3: Potencial zeta.....	34
1.3: Adsorción de amoxicilina comercial.....	37
1.4: Conclusiones parciales .....	41
CAPÍTULO 2: Nanocompuestos montmorillonita/carbón hidrotérmico: síntesis, caracterización y adsorción de pesticidas .....	43
2.1: Síntesis.....	46
2.1.1: Nomenclatura de los híbridos obtenidos .....	47
2.2: Caracterización .....	48
2.2.1: Imágenes de los productos obtenidos .....	48
2.2.2: Microscopía electrónica de barrido.....	50
2.2.3: Difracción de rayos X.....	52
2.2.4: Potencial zeta.....	56
2.2.5: Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier .....	59
2.2.6: Superficie y porosidad por adsorción de Nitrógeno .....	61
2.2.7: Espectroscopía Mössbauer .....	65
2.3: Adsorción de pesticidas .....	66
2.4: Pruebas de coagulación .....	68
2.5: Conclusiones parciales .....	70
CAPÍTULO 3: Nanocompuestos montmorillonita/carbón hidrotérmico activados: síntesis, caracterización, adsorción de norfloxacin y de oxitetraciclina.....	72
3.1: Síntesis.....	74
3.2: Caracterización .....	75
3.2.1: Difracción de rayos X.....	75

3.2.2: Superficie específica por adsorción de vapor de agua.....	78
3.2.3: Ángulo de contacto.....	79
3.2.4: Superficie y porosidad por adsorción de Nitrógeno.....	80
3.2.5: Potencial zeta y diámetro aparente.....	84
3.2.6: Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	87
3.3: Adsorción en <i>batch</i> de norfloxacin.....	88
3.3.1: Isotermas.....	89
3.3.2: Cinéticas.....	93
3.3.3: Caracterización de los productos obtenidos post- adsorción: DRX, potencial zeta y FT-IR.....	96
3.4: Adsorción en <i>batch</i> de oxitetraciclina.....	102
3.4.1: Isotermas.....	103
3.4.2: Cinéticas.....	106
3.4.3: Caracterización de los productos obtenidos post- adsorción: DRX.....	108
3.5: Conclusiones parciales.....	110
CAPÍTULO 4: Aproximaciones a la aplicación tecnológica.....	113
4.1: Ciclos adsorción-desorción de norfloxacin.....	115
4.1.1: Caracterización de los productos obtenidos luego de los 5 ciclos de adsorción- desorción: DRX, potencial zeta y diámetro aparente.....	118
4.2: Adsorción de norfloxacin en columnas.....	121
4.3: Conclusiones parciales.....	125
CAPÍTULO 5: Fotólisis y pruebas microbiológicas de norfloxacin adsorbida.....	127
5.1: Metodología empleada.....	130
5.1.1: Adsorción y fotólisis.....	130
5.1.2: Pruebas microbiológicas.....	131
5.2: Resultados.....	131
5.3: Conclusiones parciales.....	136
CAPÍTULO 6: Material híbrido montmorillonita- magnetita- carbón hidrotérmico: síntesis, caracterización y adsorción de contaminantes.....	137
6.1: Síntesis.....	140
6.2: Caracterización.....	140
6.2.1: Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.....	141
6.2.2: Superficie y porosidad por adsorción de Nitrógeno.....	142
6.2.3: Potencial zeta.....	144

6.2.4: Difracción de rayos X.....	145
6.2.5: Magnetometría de muestra vibrante.....	146
6.2.6: Espectroscopía Mössbauer .....	148
6.3: Ensayos de adsorción.....	152
6.4: Conclusiones parciales .....	154
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO .....	155
ANEXO 1: Listado de abreviaciones utilizadas .....	164
ANEXO 2: Técnicas utilizadas.....	166
1: Difracción de rayos X: DRX.....	166
2: Análisis térmico: ATD-TG .....	167
3: Potencial zeta .....	167
4: Diámetro aparente .....	169
5: Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS).....	169
6: Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier: FT-IR.....	170
7: Isotermas de adsorción de nitrógeno: BET y volumen total de poros (VTP).....	172
8: Espectroscopía Mössbauer .....	174
9: Superficie específica medida por adsorción de vapor de agua: TSSA .....	176
10: Ángulo de contacto .....	177
11: Espectrofotometría UV-Visible: UV-VIS .....	178
12: Cromatografía líquida de alta eficiencia: HPLC .....	179
13: Modelos para analizar las isotermas de adsorción .....	181
14: Modelos para analizar las cinéticas de adsorción .....	181
15: Magnetometría de muestra vibrante: VSM .....	183
16: Método de difusión en agar.....	184
ANEXO 3: Publicaciones originadas durante la tesis .....	185
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	188

## RESUMEN

En la presente tesis se utilizó montmorillonita (M) como soporte de carbón para generar nanocompuestos de utilidad en procesos de remoción de contaminantes emergentes en aguas. Se utilizaron carbohidratos de bajo costo como fuente de carbón (dextrosa, sacarosa, celulosa y almidón de maíz) y se estudiaron dos procesos de síntesis.

En el capítulo 1 se presentan los resultados de la síntesis de nanocompuestos montmorillonita/carbón (MC) mediante pirólisis en atmósfera inerte, a baja temperatura. Se ensayaron estos materiales, obtenidos a partir de dextrosa, sacarosa y celulosa, para la adsorción de un antibiótico comercial de amplio espectro muy utilizado, la amoxicilina. Los resultados de adsorción en *batch* fueron eficientes, pero poco reproducibles. En el segundo capítulo se realizó la síntesis hidrotérmica de los nanocompuestos MC y se los evaluó en la adsorción de dos pesticidas: tiabendazol y clorpirifós. Estos materiales se utilizaron como base para el desarrollo de materiales MC con activaciones ácidas y térmicas, cuyos resultados son presentados a partir del capítulo 3. En dicho capítulo, se estudió la adsorción de los antibióticos norfloxacin y oxitetraciclina, caracterizándose no solo los adsorbentes, sino los productos obtenidos de las respectivas adsorciones y determinando los sitios de adsorción superficiales utilizados en las mismas. En el capítulo 4 se presentan resultados de aproximaciones tecnológicas, mediante ciclos de adsorción - desorción de norfloxacin en *batch* en M y dos materiales MC sintetizados en el capítulo 3 (MD-210 y MDac3-210-500) y la adsorción de norfloxacin en columnas, utilizando como adsorbente diferentes concentraciones de un nanocompuesto mezclado con arena. Teniendo en cuenta la capacidad de degradación de la norfloxacin por acción de la luz, en el capítulo 5 los sólidos con norfloxacin adsorbida fueron sometidos a fotólisis con y sin agente fotosensibilizador, siguiendo los resultados con un espectrofotómetro en el caso de la fotólisis directa y mediante ensayos de actividad antimicrobiana en ambos casos. En el capítulo 6 se expone la síntesis y caracterización de un nanocompuesto montmorillonita/magnetita/carbón, junto con los resultados de adsorción de varios contaminantes, seleccionados teniendo en cuenta su relevancia ambiental (norfloxacin, tiabendazol, metil-tiofanato, rojo Ponceau y Cr (VI)) y su carga eléctrica superficial. Finalmente, se encuentran las conclusiones generales junto con las perspectivas a futuro.

## INTRODUCCIÓN GENERAL

En las últimas décadas se han detectado contaminantes de distinto origen y naturaleza química en fuentes de obtención de agua potable, los cuales, si bien se presentan en baja concentración, se vierten constantemente al agua y causan desbalances en los ecosistemas acuáticos, generando daños en el ambiente y en la salud, que muchas veces no son del todo conocidos. En general son sustancias químicas o microorganismos, que no están reguladas y que no se monitorean constantemente. Se denominó a los miembros de este grupo contaminantes emergentes y entre ellos se pueden incluir los retardantes de llama bromados, las drogas ilícitas (como cocaína y cannabis), los productos derivados de cosméticos, las hormonas, los pesticidas, los productos farmacéuticos en general y dentro de estos últimos, uno de los protagonistas de esta tesis: los antibióticos <sup>[1-8]</sup>.

Los antibióticos son ampliamente consumidos en todo el mundo. En el año 2015 ya se producían entre 100.000 y 200.000 toneladas de antibióticos al año, con un consumo variable con la época del año y el país <sup>[9]</sup>. Ellos pueden ser eliminados sin metabolizar, debido en parte a su consumo en exceso, y en forma de metabolito activo. En ambos casos, son liberados al ambiente en el que persisten en una concentración de ng/L o pocos µg/L <sup>[10]</sup>, presentando mayor concentración en efluentes hospitalarios y domésticos. Su presencia continua genera el aumento de la resistencia bacteriana y por ello una amenaza importante a la salud de animales y humanos <sup>[11]</sup>. Se ha reportado que aproximadamente 700.000 personas mueren cada año por infecciones causadas por bacterias resistentes a antibióticos y se estima que para el año 2050 este número aumentaría hasta alrededor de los 10 millones anuales <sup>[12]</sup>. En Argentina distintas investigaciones han demostrado la presencia de antibióticos y de bacterias resistentes a ellos en ríos <sup>[13,14]</sup>, además de la presencia de fármacos en músculos de peces en el río Uruguay <sup>[15]</sup>.

En las plantas de tratamiento de aguas residuales (siendo estas últimas cualquier tipo de agua cuya calidad se haya visto disminuida por influencia antropogénica) se utilizan distintos procesos para lograr su purificación. En el tratamiento primario se eliminan sólidos en suspensión, por ejemplo, con el agregado de agentes floculantes para provocar la coagulación- floculación y posterior sedimentación. En el tratamiento secundario intervienen los llamados lodos activados, en los cuales ocurre la degradación microbiológica de contaminantes. Sin embargo, esto no es suficiente para eliminar



eficientemente todos los contaminantes emergentes, por lo que se requiere un tratamiento terciario. Este tratamiento terciario puede constar de ósmosis, tecnologías de oxidación avanzada, ozonización, fotólisis, microfiltración y/o radiación UV, entre otras, y su efectividad dependerá de las propiedades físicas y químicas del material a degradar o retener <sup>[10,16]</sup>. Un reporte de la OMS (2012) donde se compararon los resultados de remoción de fármacos obtenidos en plantas de tratamiento de aguas residuales de distintos países, indicó que, si bien no es suficiente, la utilización de lodos activados es más eficaz que el uso de biofiltros, mientras que los procesos de oxidación avanzada pueden remover el doble de estos contaminantes que los lodos activados.

Los efluentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales son las principales fuentes de transporte de fármacos a aguas superficiales (como ríos y lagos) y subterráneas, de las cuales se obtiene el agua para potabilizar <sup>[10]</sup>. Si bien ningún paso en las plantas potabilizadoras de agua ha sido diseñado para tratar fármacos, una parte de estos logra eliminarse, dependiendo de las propiedades físicas y químicas del contaminante. Por ejemplo, se ha observado que con los filtros de arena lentos y en la adsorción con carbón activado en polvo o granular, se disminuye la carga de fármacos en el agua. Además, el informe mencionado de la OMS indica que mientras que la coagulación no es efectiva para eliminar estos compuestos químicos del agua, la cloración y la oxidación sí lo son, dependiendo fuertemente de condiciones tales como el pH del medio. También, los procesos de filtración (nanofiltración, ultrafiltración, microfiltración, ósmosis reversa) han demostrado una gran eficacia en la remoción de fármacos, mientras que el uso de la radiación UV para este mismo fin, fue más efectiva cuando se realizó con un agente fotosensibilizador <sup>[10]</sup>.

Como se mencionó anteriormente, dentro de los contaminantes emergentes también se encuentran los pesticidas, junto con sus metabolitos de degradación <sup>[17]</sup>. En este grupo de contaminantes se encuentran los fungicidas, insecticidas, herbicidas, rodenticidas, bactericidas y nematocida, que son compuestos químicos creados y utilizados contra un tipo de organismo particular (indicado en su nombre), considerado plaga. Sin embargo, también generan consecuencias negativas para otros organismos enemigos naturales de la plaga, además de dañar la salud de animales y humanos <sup>[18]</sup>. Al igual que ocurre con los antibióticos, los organismos suelen desarrollar resistencia a estos compuestos químicos, provocando la necesidad de un aumento en la dosis para mantener su efectividad, lo cual trae aparejado más contaminación y perjuicios ambientales. Particularmente, los efectos sobre la salud humana pueden ser agudos, causando vómitos, diarrea, vértigo, temblores, visión borrosa; o crónicos, aportando

problemas al sistema circulatorio, al nervioso, a la piel, cáncer y pudiendo incluso generar la muerte <sup>[18]</sup>. En cuanto a su eliminación en las plantas de tratamiento de agua, su adsorción con carbón granular y carbón activado en polvo ha demostrado ser eficaz <sup>[10]</sup>. La importancia de la adsorción de pesticidas con arcillas naturales y modificadas, se demuestra con los alrededor 650 trabajos relacionados encontrados dentro de los últimos 10 años en la encuesta bibliográfica realizada en la base de datos de Scopus <sup>[19-25]</sup>. Particularmente, el grupo de trabajo en el que se desarrolló esta tesis fue beneficiario de un proyecto para generar una planta piloto con arcillas modificadas, con el objetivo de retener fungicidas de los galpones de post-tratamiento de frutas (ANPCyT-FS-Nano 008). Además, el empleo de carbones y arcillas ha sido reportado en etapa pre-comercial, mediante la construcción de un filtro de arcilla y bio-carbón para la adsorción de pesticidas de uso agrícola <sup>[26]</sup>.

Lo indicado precedentemente permite visualizar la utilidad del proceso de adsorción para retener tanto antibióticos como pesticidas, entendiendo como adsorción al enriquecimiento de una superficie con uno o más componentes del medio que compone el sistema <sup>[27]</sup>. En este proceso, un compuesto adsorbible, denominado adsorbato, entra en contacto con la superficie de un sólido, llamado adsorbente, y es allí retenido. El grado o alcance de la adsorción dependerá de la concentración del soluto y adsorbente, la temperatura, el pH y de características del adsorbente, como, entre otras, su superficie específica <sup>[28]</sup>. La elevada superficie específica y la gran porosidad del carbón activado hacen de este el adsorbente por excelencia para diversos contaminantes, entre ellos los fármacos. Además, los grupos funcionales superficiales del carbón influyen notablemente en su habilidad de adsorción mediante la modificación de su capacidad ácida o básica, que le otorga selectividad para la adsorción de ciertos compuestos <sup>[29]</sup>. El tipo de grupo funcional desarrollado dependerá de la fuente carbonosa utilizada, del método de activación y de la estrategia utilizada para la modificación del carbón generado, pero en general se formarán grupos carboxilos, carbonilos, cetonas, aldehídos, aminas y amidas <sup>[30]</sup>.

El carbón puede obtenerse por distintos métodos y a partir de diversas fuentes carbonosas (biomasa, carbón mineral o coque de petróleo). Se puede aumentar su superficie específica (o sea, activarlo) mediante tratamiento con químicos como KOH, NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o ZnCl<sub>2</sub> durante la carbonización; o se puede realizar una activación física mediante corriente de gases oxidantes como vapor de agua y CO<sub>2</sub>, a temperaturas entre 800 °C y 1000 °C, que producen aumento de porosidad mediante eliminación de átomos de carbono <sup>[31-34]</sup>. Los materiales con gran cantidad de grupos oxigenados superficiales han sido propuestos para desarrollar adsorbentes con

características tales como: manipulación simple, ser amigables con el ambiente, poseer gran capacidad de adsorción de compuestos orgánicos, buena capacidad de intercambio catiónico, costo operacional bajo y posibilidad de modificar los grupos formados en sus superficies mediante mecanismos simples [35–42].

Pese a sus destacadas características como adsorbente, el carbón activado convencional suele presentar desventajas, como el requerimiento de procesos de síntesis y activación costosos y a veces nocivos para el ambiente [43,44]. A pesar de estas desventajas, la utilización de carbón granular en la eliminación de fármacos, hormonas y metabolitos en una planta de tratamiento de agua para consumo en España (que consta de pre-cloración, coagulación, filtración en arena, dilución con agua subterránea, ozonización, adsorción en carbón granular y post-cloración), demostró ser muy efectiva frente a adsorbatos muy hidrofóbicos o poco polares [45]. Dado que muchos de los pesticidas y antibióticos presentan grupos ionizables, esto despertó el interés de modificar las propiedades del carbón activado de modo de mejorar su capacidad de adsorción de moléculas polares y consecuentemente más hidrofílicas [46]. Una de estas modificaciones se puede lograr mediante la síntesis de nanocompuestos formados por arcilla y carbón.

Las arcillas son filosilicatos que constan de estructuras laminares compuestas por capas tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  unidas a capas octaédricas coordinadas por cationes de Al. Estas láminas, pensadas como si fueran un rectángulo, poseen dimensiones de  $1 \times 100 \times 1000$  nm, lo que hace que las arcillas se localicen en la escala nanométrica. A su vez, la láminas se organizan en forma apilada generando partículas cuya longitud varía entre 5 y 10 nm, y el conjunto de estas partículas forma agregados ( $1\text{-}30 \mu\text{m}$ ) [47].

Dentro de la clasificación de las arcillas, el grupo de las esmectitas tiene una disposición TOT o 2:1, debido a que dos láminas tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  (T) envuelven como un sándwich a una lámina octaédrica (O), compuesta principalmente por Al coordinados con O y OH. [47,48]. Por otro lado, las esmectitas, independientemente de su génesis y modo de aparición, son las componentes principales de la bentonita [49]. La bentonita es entonces una roca compuesta por distintos minerales: por un lado y mayoritariamente las esmectitas, que le otorgan sus características principales, y en menor proporción los minerales cuarzo, feldespato, mica, illita y caolín [50–52].

La montmorillonita (M), cuya estructura cristalina se muestra en la figura 1, es el principal mineral del grupo de las esmectitas (y, por ende, de las bentonitas). Posee un amplio rango de aplicaciones: en cerámica, en lodos de perforación, en metalurgia, en

cosmética, en alimentación animal para eliminación de toxinas, como clarificante inorgánico en la industria del vino, en generación de esencias, como excipiente en fármacos, como catalizador en procesamiento de hidrocarburos y es adsorbente de cationes orgánicos e inorgánicos [20,53–59]. En Argentina se encuentran yacimientos muy importantes y de gran pureza en las provincias de Río Negro, La Pampa, San Juan, Neuquén y Mendoza [60].

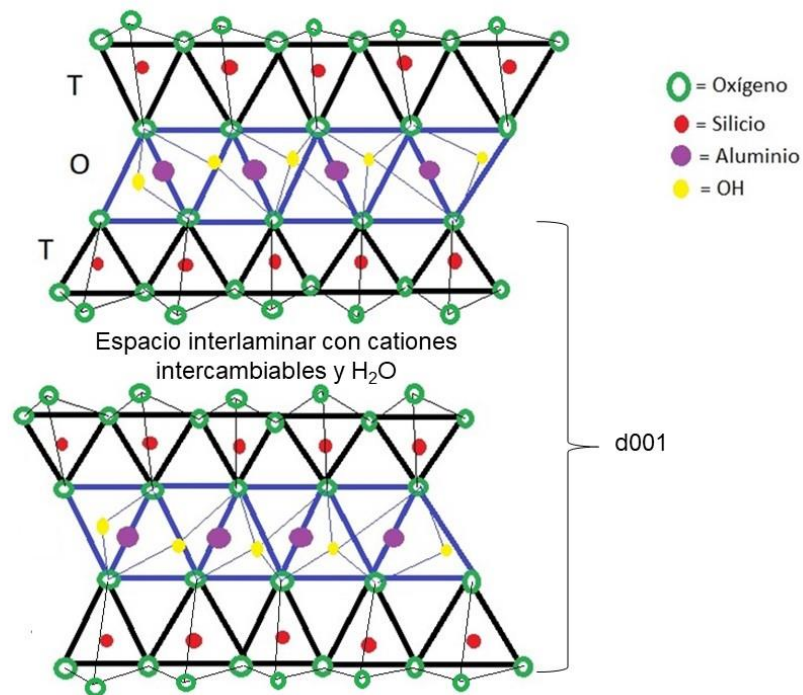


Figura 1: estructura cristalina de la montmorillonita.

La M se caracteriza por presentar sustituciones isomórficas en las que un catión de la estructura se reemplaza por uno de menor carga eléctrica, como  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  en las capas tetraédricas y algunas sustituciones del  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Mg}^{+2}$  o  $\text{Fe}^{+2}$  en la capa octaédrica. Esto genera un exceso de cargas negativas en las láminas, que es compensado por cationes que se ubican en el espacio interlaminar y que en condiciones de humedad ambiente se encuentran con su esfera de hidratación. Además, estos cationes presentan la particularidad de poder ser intercambiados por otros iones del medio dependiendo de la concentración a la cual se encuentren. La cantidad de cationes que pueden ser intercambiados a un dado pH se conoce como capacidad de intercambio catiónico (CIC, en meq/gr arcilla), y está relacionada con la cantidad de carga total negativa del mineral [47]. A su vez, la carga total del mineral depende de: a) la carga

estructural, también llamada constante o permanente, generada mediante sustituciones de iones o vacantes de sitio en la hoja octaédrica y/o tetraédricas y b) la carga dependiente del pH, vinculada con los elementos Al-OH y Si-OH en los sitios de borde y con su capacidad de protonarse o desprotonarse, la cual varía con la naturaleza de la solución (fuerza iónica, pH) [61].

La sustitución isomórfica es responsable de algunas de las propiedades superficiales de M, ya que permite no solo atraer agua y otros compuestos polares, sino también el intercambio de los iones de la intercapa por otros cationes orgánicos (como pueden ser algunos contaminantes). El intercambio con cationes orgánicos, cuando su tamaño es mayor que la esfera de hidratación de los inorgánicos iniciales, produce expansión del espacio interlaminar. Este espaciado es aquel comprendido entre la capa T de una lámina TOT y la capa T de la lámina siguiente y corresponde a la distancia  $d_{001}$  en el plano Z de la celda unidad cristalina (ver figura 1). A los minerales que presentan esta propiedad se los denomina expandibles. Además, esta expansión se denomina hinchamiento (*swelling*) cuando el catión intercambiable es mayoritariamente  $\text{Na}^+$ , el cual tiene la capacidad de ser hidratado más allá de su esfera de hidratación. Este fenómeno de hinchamiento se da constantemente en la naturaleza y debido a que muchos suelos tienen en su composición minerales expandibles, influye en sus propiedades, modificando por ejemplo la permeabilidad y/o fertilidad del suelo [53].

En general los cationes intercambiables de M son principalmente  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{+2}$  hidratados y su contenido gobierna la capacidad de hinchamiento en medio acuoso, generando la presencia de uno o de otro, un tamaño distinto del espacio interlaminar [62]. El seguimiento de los cambios que ocurren en el espacio interlaminar se realiza mediante la evaluación del pico de difracción correspondiente al plano 001 por la técnica de difracción de rayos X, como será discutido en el capítulo 1.

En este trabajo de tesis, se sintetizaron nanocompuestos híbridos con arcilla montmorillonita (M) y carbón, denominados en forma general con las siglas MC. Se utilizaron como métodos de síntesis inicialmente la pirólisis a baja temperatura y luego la carbonización hidrotérmica. En ambos casos se emplearon como fuente de carbón distintos carbohidratos de bajo costo, elegidos porque poseen gran cantidad de grupos oxigenados. Se caracterizaron los materiales obtenidos y se evaluó su capacidad de adsorción de antibióticos y pesticidas. Además, se realizaron ensayos de adsorción-desorción en ciclos, adsorción continua en columnas y fotodegradación de un antibiótico retenido en los adsorbentes. Finalmente, se sintetizó, caracterizó y analizó la capacidad

de adsorción de diversos contaminantes, de un híbrido arcilla-carbón-óxidos de Fe, con propiedades magnéticas.

## OBJETIVOS DE LA TESIS: planteo y abordaje

El trabajo de tesis presentó el siguiente objetivo general:

Sintetizar materiales híbridos de arcilla y carbón con bajo costo, capaces de competir con materiales de avanzada en base carbón en cuanto a la adsorción de contaminantes emergentes, principalmente antibióticos.

Los objetivos específicos fueron:

1. Obtener nanocompuestos híbridos de montmorillonita y carbón (denominados MC) a través de la incorporación de distintos carbohidratos (dextrosa, sacarosa, celulosa y almidón) en montmorillonita. Estudiar formas de activación para aumentar la superficie específica y porosidad de los materiales sintetizados, lo que podría mejorar sus capacidades de adsorción.

2. Caracterizar los adsorbentes obtenidos, evaluando modificaciones producidas en la superficie, estructura, carga eléctrica, diámetro aparente de partícula, morfología, hidrofiliidad y capacidad de coagulación de la montmorillonita por la presencia de los carbonos producidos con diferentes tratamientos.

3. Realizar adsorciones de contaminantes emergentes en los adsorbentes sintetizados. Determinar los parámetros para optimizar su capacidad de adsorción de antibióticos de la familia de los  $\beta$ -lactámicos, fluoroquinolonas y tetraciclinas.

4. Caracterizar los productos obtenidos, los complejos originados, tipo y sitios superficiales de las uniones generadas entre adsorbatos y adsorbentes.

5. Evaluar la capacidad de desorción de adsorbatos en los distintos adsorbentes.

6. Realizar aproximaciones a la aplicación tecnológica de los nanocompuestos. Desarrollar columnas adsorbentes y probar su capacidad de adsorción de contaminantes emergentes.

7. Utilizando los resultados obtenidos, seleccionar adsorbentes y evaluar su capacidad de adsorción de contaminantes emergentes en aguas residuales.

En los capítulos 1, 2 y 3 se trabajó en relación con los primeros dos objetivos. En particular, el tercer objetivo se concretó trabajando con amoxicilina (capítulo 1), perteneciente al grupo de los  $\beta$ -lactámicos, bajo la forma comercial de jarabe, que se

adsorbió en los MC obtenidos por pirólisis. En el capítulo 2 se investigó la adsorción de pesticidas. Las adsorciones de norfloxacin (del grupo de las fluoroquinolonas) y oxitetraciclina (perteneciente a las tetraciclinas) se presentan en el capítulo 3, utilizando materiales sintetizados con un procedimiento más económico y eficiente que la pirólisis a baja temperatura del capítulo 1, llamado carbonización hidrotérmica. El objetivo 4 fue cumplido utilizando los antibióticos norfloxacin y oxitetraciclina (capítulo 3). El objetivo 5 fue llevado a cabo mediante ciclos de adsorción-desorción de norfloxacin en agua (capítulo 4). El objetivo 6 fue abordado mediante ensayos de adsorción de norfloxacin en columnas, estudios de su degradación fotolítica luego de ser adsorbida en *batch* y a través de ensayos de actividad bacteriana de la norfloxacin adsorbida, antes y después de la fotólisis (capítulos 4 y 5). Por otro lado, con el objetivo de disminuir el riesgo de manipular sólidos con antibiótico adsorbido en una posible etapa de empleo real de estas muestras, se sintetizó y caracterizó un adsorbente MC magnético (capítulo 6), que además se evaluó para adsorber diversos contaminantes. El objetivo 7 no fue abordado, constituye una perspectiva a futuro.



# CAPÍTULO 1: Nanocompuestos montmorillonita/carbón sintetizados en atmósfera de nitrógeno: síntesis, caracterización y adsorción de amoxicilina comercial

La metodología empleada usualmente para la fabricación de carbón se conoce como pirólisis, y es la descomposición térmica de materia orgánica en ausencia de oxígeno, para lo que generalmente se utiliza una corriente de otro gas (nitrógeno, hidrogeno, sulfhídrico, etc.). Sus productos son coque (carbón), bioaceite (o hidrocarburos condensables, formados por una mezcla líquida de compuestos carbonílicos y fenólicos) y gas (hidrógeno, metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, entre otros), y sus respectivas cantidades cambian acorde al tipo de pirólisis y material de partida utilizados [63–65]. Existe la pirólisis convencional, que utiliza temperaturas comprendidas entre 500 y 600 °C y cuyos productos principales son bioaceite y coque; la pirólisis rápida, con temperaturas entre 400 y 800 °C y rampas de temperatura mayores a 2 °C/s, cuyo producto mayoritario es el bioaceite; y la pirólisis instantánea, en la que se emplea una temperatura superior a 600 °C y rampas de temperatura mayores a 200 °C/s y se obtienen gases e hidrocarburos ligeros [63].

La amoxicilina (AMX) es uno de los antibióticos más utilizados tanto en humanos como animales y, por lo tanto, es un contaminante emergente de gran relevancia [66]. Sus desechos pueden causar olor desagradable, trastornos en la piel y favorecer la resistencia bacteriana [67], de allí la importancia de su eliminación y la de sus productos de degradación [68], por lo que se decidió utilizarla como modelo de antibiótico adsorbato en este capítulo. La AMX es un derivado de la penicilina que pertenece al grupo de los  $\beta$ -lactámicos, cuya estructura química se indica en la figura 1.1 y cuyo nombre IUPAC es ácido (2S, 5R, 6R)-6-[(R)-2-amino-2-(4-hidroxifenil)acetamido]-3,3-dimetil-7-oxo-4-tio-1-azabicyclo [3.2.0]heptano-2-carboxílico). Su peso molecular es 365,4 g/mol. Presenta tres valores de  $pK_a$ : 2,4; 7,4 y 9,6, que corresponden a grupos carboxilo, amina y fenol, respectivamente [66]. Por lo tanto, a pH menores de 2,4 la AMX se encuentra en forma catiónica (carga +1), en el rango de pH comprendido entre 2,4 y 7,4 se presenta como zwitterión (ion con carga neta cero), entre pH 7,4 y 9,6 se transforma en anión (carga -1) y a pH superiores a 9,6 aumenta su carga aniónica (carga -2).

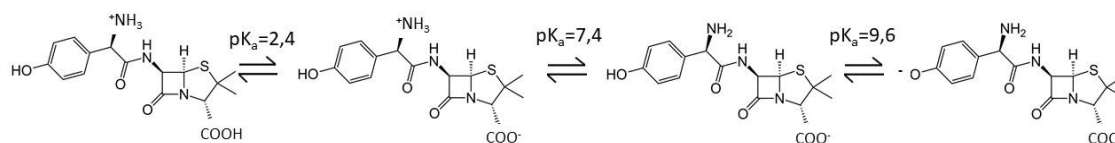


Figura 1.1: especies iónicas de la amoxicilina.

En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis de nanocompuestos MC, para lo cual se carbonizaron distintos carbohidratos sobre montmorillonita (M), empleando pirólisis en atmósfera de nitrógeno. En la mayoría de las síntesis se utilizaron temperaturas máximas inferiores a las que se emplean normalmente en las pirólisis (menores a 400 °C), debido al que se buscaba generar productos mediante un procedimiento de bajo costo y bajo impacto ambiental. Las fuentes de carbono utilizadas fueron el monosacárido dextrosa, el disacárido sacarosa y el polisacárido celulosa. Los materiales obtenidos se caracterizaron y luego se utilizaron como adsorbentes del antibiótico AMX en su forma comercial de jarabe. Debido a las distintas cargas netas superficiales que puede adoptar la AMX según el pH, esta podría interactuar con los adsorbentes a través de interacciones electrostáticas, además de las posibles interacciones ácido-base dadas por la presencia de ambos grupos en su superficie.

Con respecto a los materiales empleados, la bentonita utilizada durante todo el trabajo de tesis es originaria de Río Negro, provista por Castiglioni y Cia., con un contenido de montmorillonita (M) de 88 % y cuarzo, feldespato y yeso como fases minoritarias [69]. Esta M posee la fórmula molecular  $\text{Si}_{3,81} \text{Al}_{0,19} (\text{Al}_{1,40} \text{Fe}^{+3}_{0,27} \text{Mg}_{0,32}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2 (\text{Na}_{0,37} \text{Ca}_{0,06} \text{K}_{0,02})$ , presenta una superficie específica total medida por adsorción de vapor de agua de 164 m<sup>2</sup>/g [70], un valor de CIC de 0,873 meq/g y una capacidad de hinchamiento de 31,4 cm<sup>3</sup> [58,69].

La dextrosa utilizada fue provista por ANEDRA, la sacarosa fue azúcar comercial con fines alimenticios y la celulosa fue microcristalina de marca MERCK.

Se utilizó como fuente de AMX al jarabe comercial marca Amoxidal, del laboratorio Roemmers (5 mL de suspensión contienen 500 mg de AMX como trihidrato). Sus excipientes son ácido cítrico anhidro, citrato de sodio, metilparabeno soluble (sal sódica), metilcelulosa, alginato de sodio, colorante amarillo de quinolina, colorante amarillo ocaso, polvo aromatizante naranja, ácido silícico coloidal, azúcar y agua.

## 1.1: Síntesis

Se realizaron síntesis pirolíticas a partir de montmorillonita (M) y los carbohidratos dextrosa (D), sacarosa (S) o celulosa (CEL), en atmósfera de nitrógeno. Para estas síntesis se utilizaron 0,75 o 1,50 g de los distintos carbohidratos suspendidos en 300 mL de agua destilada (cantidades correspondientes a 2,5 y 5 mg/mL, respectivamente). A estas soluciones, mantenidas en agitación a 700 rpm, se les agregaron 15 g de M en pequeñas porciones, para su mejor dispersión. Se dejaron las suspensiones en agitación 16 hs a temperatura ambiente y luego se centrifugaron a 15000 rpm durante 15 min para separar los respectivos sólidos, los cuales se secaron a 60 °C.

Los sólidos obtenidos se trataron térmicamente en un horno tubular en atmósfera de nitrógeno (figura 1.2). Para ello, las muestras se ubicaron en el portamuestra (A), que se colocó en el horno (B) a través del tubo por la entrada (C). Por la entrada opuesta del horno (E) se insertó un conector al tanque de nitrógeno (D), para mantener la atmósfera inerte controlada en la cámara del horno y evitar la pérdida de carbón como gas CO<sub>2</sub>. Se colocó una termocupla en el centro del horno junto con la muestra, lo cual permitió tener un buen control de la temperatura empleada.

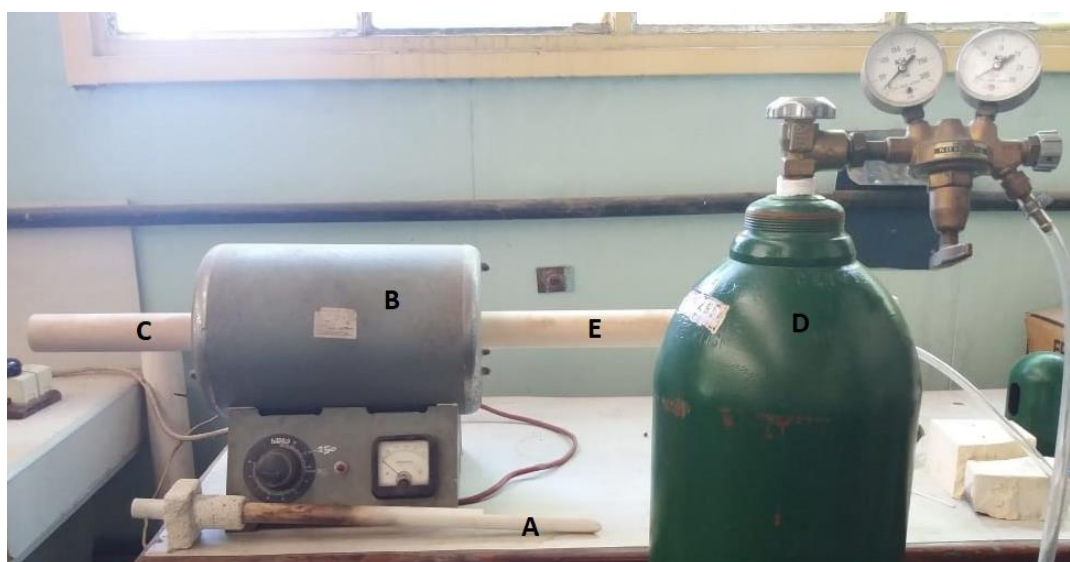


Figura 1.2: horno tubular utilizado para las síntesis de nanocompuestos. El portamuestra (A), se coloca dentro del horno (B) a través de la entrada al horno del lado izquierdo (C). La entrada al horno del lado derecho (E) se conecta al tanque de nitrógeno (D).

El tiempo utilizado para la síntesis fue de 6 hs y las temperaturas empleadas fueron 250 o 360 °C. Para el caso de la dextrosa como fuente de carbono, además la síntesis fue realizada a 600 °C. Se sintetizaron también, en las mismas condiciones, muestras de M sin fuente de carbono a 100, 250, 360 o 600 °C, para determinar posibles cambios en su estructura con la temperatura, y se compararon estos resultados con los respectivos híbridos MC obtenidos. Además, se compararon los resultados de los MC con los de las mezclas de los respectivos sólidos sin tratar térmicamente (mezcla de M y carbohidrato).

Los rendimientos de síntesis, obtenidos a partir de los pesos antes (de las mezclas) y después del tratamiento térmico (de los MC) fueron siempre mayores al 83 %, presentando un promedio de 93 %. En el caso de las M tratadas a distintas temperaturas, el rendimiento promedio fue de 87 %.

### *1.1.1: Nomenclatura de los híbridos obtenidos*

Los productos obtenidos se denominaron de la siguiente manera: **NM50carbohidratoX-temperatura-tiempo**. Donde N hace referencia a la atmósfera de nitrógeno utilizada, M significa montmorillonita (en este capítulo siempre es 50 mg/mL, pero se colocó el número 50 de todas maneras para diferenciar con los compuestos utilizados en el resto de la tesis), carbohidrato es el hidrato de carbono correspondiente y X su concentración. La concentración de cada componente es respecto al volumen total de la solución, criterio que se mantuvo para todos los materiales sintetizados durante la tesis.

Los productos obtenidos se resumen en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. productos obtenidos por pirólisis en atmósfera de nitrógeno.

<b>Materiales iniciales</b>	<b>Nombre del producto</b>	<b>Materiales iniciales</b>	<b>Nombre del producto</b>
M	1) NM-100-6	M y 2,5 mg/mL de S	13) NM50S2,5
	2) NM-250-6		14) NM50S2,5-250-6
	3) NM-360-6		15) NM50S2,5-360-6
	4) NM-600-6		16) NM50S5
M y 2,5 mg/mL de D	5) NM50D2,5	M y 5 mg/mL de S	17) NM50S5-250-6
	6) NM50D2,5-250-6		18) NM50S5-360-6
	7) NM50D2,5-360-6	M y 2,5 mg/mL de CEL	19) NM50CEL2,5
	8) NM50D2,5-600-6		20) NM50CEL2,5-250-6
M y 5 mg/mL de D	9) NM50D5	M y 5 mg/mL de CEL	21) NM50CEL2,5-360-6
	10) NM50D5-250-6		22) NM50CEL5
	11) NM50D5-360-6		23) NM50CEL5-250-6
	12) NM50D5-600-6		24) NM50CEL5-360-6

## 1.2: Caracterización

Los productos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) y medidas de potencial zeta. Esto permitió determinar el cambio en el espesor de la intercapa de M, la cantidad relativa y estabilidad del carbón obtenido, y el cambio de la carga eléctrica superficial con respecto a M, respectivamente, producidos por la presencia de los distintos carbohidratos y/o productos generados por la síntesis reductora de los mismos. El fundamento de cada técnica y la metodología utilizada para cada determinación se detallan en el Anexo 2.

### 1.2.1: Difracción de rayos X

En la figura 1.3 se muestran los difractogramas para la muestra M sometida a diferentes tratamientos térmicos (pirólisis), que permiten evaluar los cambios de cristalinidad en su estructura (figura 1.3.A), y de los carbohidratos sin pirolizar (figura 1.3.B).

El análisis de lo que ocurre en el plano 001 aporta información de las modificaciones en la superficie interna de M, ya que dicho plano involucra el espaciado interlaminar y permite determinar, con la variación de su espesor, la inserción o eliminación de átomos

o moléculas (por ejemplo, de distintos contaminantes catiónicos). Cuando M se trata térmicamente hasta estar completamente deshidratada, el espacio interlaminar adopta un valor de 0,96 nm <sup>[71]</sup> y además, con tratamientos a temperaturas mayores a 300 °C se ha observado una pérdida progresiva de OH estructurales, modificando la estructura de la M <sup>[72]</sup>.

La M utilizada en esta tesis corresponde a los datos cristalográficos del código 00-012-0204, de fórmula  $\text{Na}_x(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{zH}_2\text{O}$ , cuyos picos mayoritarios se encuentran a valores de 1,27nm (6,97 °(2 $\theta$ ), 100 % intensidad), 0,45 nm (19,67 °(2 $\theta$ ), 70% intensidad) y 0,15 nm (61,87 °(2 $\theta$ ), 40% intensidad), correspondientes a los planos 001, 002 y 060, respectivamente <sup>[62]</sup>. La muestra M evidencia la presencia de impurezas de cuarzo, reflejado por el pico a 0,34 nm (26,5 °(2 $\theta$ )), y feldespato, con el pico a 0,32 nm (28,2 °(2 $\theta$ )). Ambos picos se encuentran marcados en la figura 1.3.A mediante una C (cuarzo) y F (feldespato). La deconvolución matemática del pico d001 en el difractograma de M identificó la contribución de dos picos correspondientes al plano 001: uno de 1,24 nm y 1,43 nm, asociados a la presencia de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{+2}$  en el espaciado interlaminar, respectivamente <sup>[73]</sup>. Esto coincide con la formula estructural de M.

En la figura 1.3.A se puede notar que el aumento de la temperatura utilizada en el tratamiento térmico generó un corrimiento del pico d001 a valores mayores de °(2 $\theta$ ), pasando de un espesor del espacio basal de 1,27 nm para la fase M natural hasta 0,96 nm para M tratada a 600°C. Esto se adjudicó a la deshidratación de los cationes interlaminares de la M al someterla a estas temperaturas <sup>[71]</sup>. En todos los productos tratados térmicamente apareció un pico a 0,35 nm (25,30 °(2 $\theta$ )), asignado al corrimiento del pico correspondiente al plano 003 de la M por la deshidratación <sup>[62]</sup> y que en presencia de agua de hidratación se encuentra apantallado por el pico de la fase cuarzo (0,34 nm). En particular, las muestras de M tratada a 100 y 250 °C presentan un d001 de alrededor de 1,16 nm, indicativo de una deshidratación parcial de M, mientras que el tratamiento térmico a 360 °C produjo una deshidratación completa, obteniéndose un d001 de 0,99 nm. En esta muestra, además, se observa la aparición de un pico a 0,48 nm (18,47 °(2 $\theta$ )), el cual podría corresponder a un desdoblamiento del pico del plano 002 (0,45 nm) <sup>[62]</sup>. Teniendo en cuenta que los picos correspondientes a las fases cuarzo y feldespato no cambian significativamente su intensidad en el difractograma de NM-600-6 con respecto a M, puede notarse que los picos correspondientes a M, en la muestra tratada a 600 °C, presentaron menor intensidad que en el de M sin tratar. Particularmente el pico a 61,87 °(2 $\theta$ ), correspondiente al plano 060, ya no se observa, indicando una destrucción preferencial de la estructura en el eje *b* <sup>[72]</sup>. Por lo tanto, al tratar la M a 600 °C ocurre una amorfización de su estructura, lo cual podría generar

variación en su capacidad como soporte de carbón y/o adsorción. En este caso también se observó el pico a 0,48 nm que expuso la muestra tratada a 360 °C.

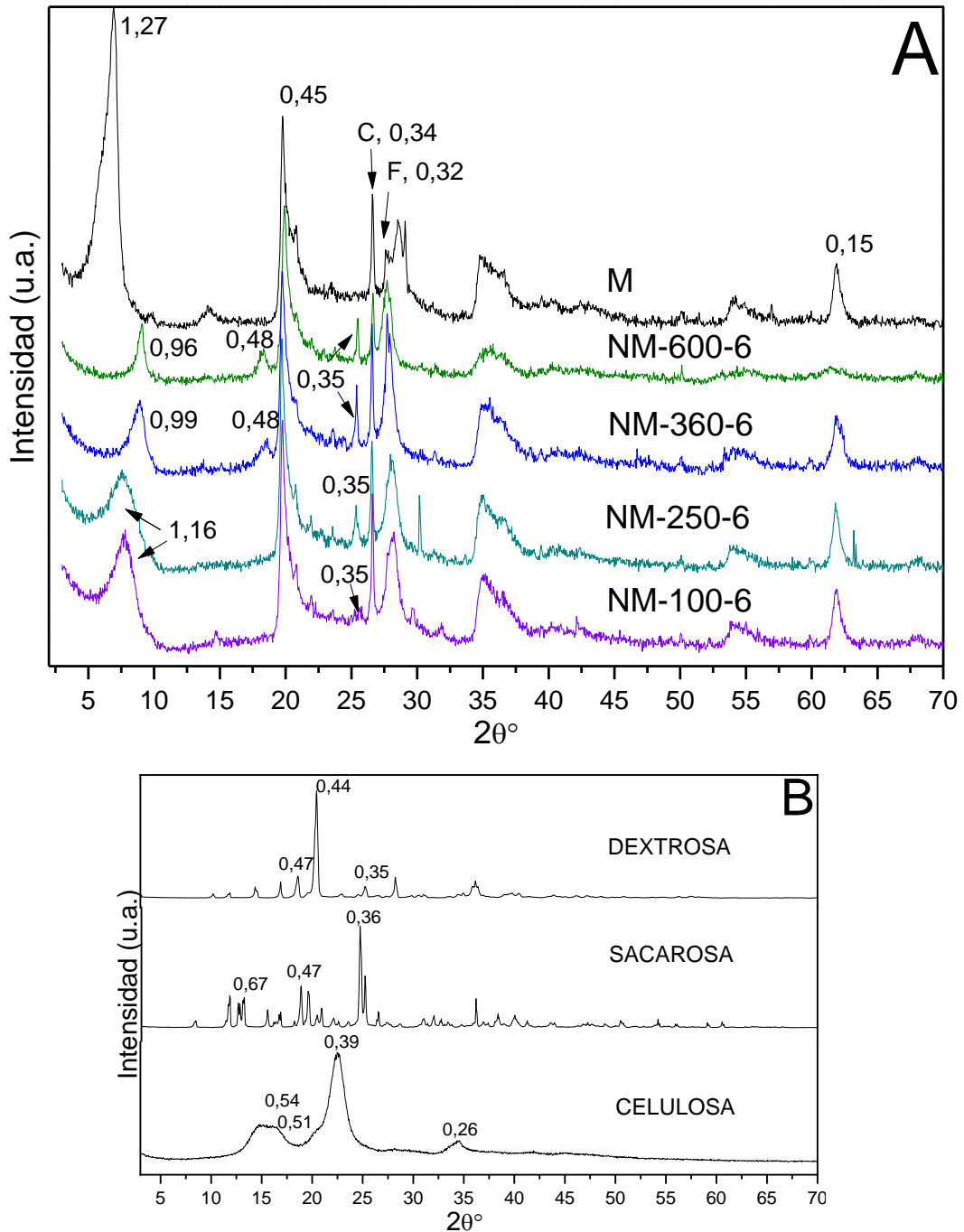


Figura 1.3: difractogramas correspondientes a A) M y sus productos de tratamiento térmico (C simboliza la presencia de un pico de cuarzo y F de un pico de feldespato) y B) carbohidratos sin ningún tratamiento. Los valores indicados, correspondientes a la distancia entre planos de la estructura cristalina, se encuentran en nm.

Aunque los carbohidratos utilizados en la producción de nanocompuestos MC al ser tratados a temperaturas mayores de 200 °C se descomponen [74,75], como se analizará en detalle en la sección de análisis térmico, en la figura 1.3.B se presentan los difractogramas de los carbohidratos utilizados en la producción de los distintos MC, para confirmar su interferencia o no con los picos de la muestra M, particularmente en las muestras sin tratar térmicamente. El difractograma de la dextrosa coincidió con la tarjeta cristalográfica de código 00-024-1964, cuyos picos principales a 0,47 y 0,35 nm (18,80 y 25,22 °(2 $\theta$ ), respectivamente) no se superponen con los de la fase montmorillonita (figura 1.3.A). El difractograma muestra además un pico importante a 0,44 nm (20,2 °(2 $\theta$ )). El difractograma de la sacarosa se correspondió con la tarjeta cristalográfica de código 00-024-1977, cuyos picos a 0,67, 0,47 y 0,36 nm (13,23; 18,84 y 24,69 °(2 $\theta$ ), respectivamente), tampoco se superponen con picos de M. Para la celulosa utilizada, su difractograma se ajustó parcialmente a la tarjeta de código 00-003-0289, aunque la empleada en esta tesis mostró picos más anchos (por lo que es menos cristalina). Los picos encontrados a 0,54, 0,51 y 0,26 nm (16,49, 17,34 y 34,00 °(2 $\theta$ ), respectivamente), permiten distinguirla de M. Además, presenta un pico muy marcado a 0,39 nm (22,5 °(2 $\theta$ )).

En la figura 1.4 se encuentran los difractogramas de todos los MC sintetizados y de las mezclas de M y carbohidrato, sin pirolizar. Debido a que a 100 °C la probabilidad de formar carbón es baja, esta temperatura no fue utilizada en la síntesis de híbridos. La figura 1.4.A muestra los difractogramas correspondientes a los materiales sintetizados con 2,5 mg/mL de dextrosa. En la muestra NM50D2,5 (mezcla en suspensión de M y D, sin tratamiento térmico), se observaron los picos característicos de M, pero no de D, lo cual podría deberse a que su cantidad está en el límite de detección de la técnica de DRX. Sin embargo, se observa que los picos se tornan más amorfos con respecto a M, dejando en evidencia un cambio de cristalinidad. La muestra NM50D2,5-250-6 presentó dos picos en la posición del plano 001: uno a 1,45 nm, que reveló una expansión de la intercapa, al igual que la muestra NM50D2,5, probablemente debida a la inserción de productos de descomposición de D (temperatura de descomposición entre 211 °C y 339 °C, según lo reportado por Sharma y Varma (2014)); y otro un pico a 0,97 nm, indicativo de la deshidratación de la intercapa de M [71]. Por lo tanto, esta muestra no resultó con una intercapa homogénea, sino que sólo en porciones de M se ubicaron productos de D y en otras porciones de M la intercapa se deshidrató. Para la muestra NM50D2,5-360-6, el pico d001 correspondiente a M deshidratada persistió, además de los picos a 0,48 y 0,35 nm de la M tratada a 360 °C (figura 1.3.A). En la muestra NM50D2,5-600-6 se observó un pico d001 a 0,96 nm, ancho y de baja intensidad, lo cual indicaría que la



muestra sufrió amorfización con respecto a M (considerando que los picos de cuarzo y feldespato persistieron), lo cual podría deberse a la presencia de carbón en la intercapa [76]. Al igual que en la muestra NM-600-6, no se observó el pico correspondiente al plano 060 y disminuyó la intensidad de todos los picos intermedios de la M, demostrando su amorfización.

En la figura 1.4.B se muestran los difractogramas de los materiales sintetizados con 5 mg/mL de D. La muestra NM50D5 presenta un corrimiento del pico d001 de la M a 1,53 nm ( $5,76^\circ(2\theta)$ ), lo cual indica un ensanchamiento de la intercapa de 0,56 nm respecto a la muestra M deshidratada, evidenciando el ingreso del carbohidrato a la intercapa de M. La muestra NM50D5-250-6, presentó como la muestra NM50D2,5-250-6, dos picos en la posición del d001 de la M, y además mostró los picos a 0,48 y 0,35 nm hallados previamente para la M tratada a 360 °C. Para la muestra NM50D5-360-6 el difractograma fue similar al de la muestra sintetizada a la misma temperatura con 2,5 mg/mL de D. La muestra NM50D5-600-6 reveló una amorfización similar a la producida en la muestra NM50D2,5-600-6, con un pico d001 correspondiente a M deshidratada más agudo que en la correspondiente a D2,5 (teniendo en cuenta que los picos correspondientes a las fases de cuarzo y feldespato poseen intensidades similares en ambas muestras) y no observándose el pico correspondiente al plano 060 ( $61,87^\circ(2\theta)$ ). Esto indicó que la estructura de M fue atacada de manera selectiva sobre el eje *b*. Debido a la pérdida de cristalinidad de M con el tratamiento a 600 °C, esta temperatura no se utilizó en las muestras sintetizadas con sacarosa ni celulosa.

En la figura 1.4.C se observan los difractogramas de las muestras sintetizadas con sacarosa (S) en concentración de 2,5 mg/mL. La muestra sin tratar térmicamente (NM50S2,5) presentó un difractograma similar al obtenido para su análoga con D, con un pico d001 más amorfo que el de M, pero sin mostrar un corrimiento. El difractograma de la muestra con tratamiento térmico a 250 °C (NM50S2,5-250-6), también reveló dos picos en la posición del plano 001 de M, evidenciando al igual que su análoga con D, la no homogeneidad de la intercapa. Asimismo, el patrón de difracción de la muestra sintetizada a 360 °C (NM50S2,5-360-6) fue similar a su análoga con D (figura 1.4.A).

Los materiales sintetizados con 5 mg/mL de S (figura 1.4.D) no mostraron diferencias significativas con los obtenidos con 2,5 mg/mL de S. Además, fueron muy similares a los sintetizados con D, con excepción de la muestra NM50S5, cuyo pico d001 fue más ancho y mostró un corrimiento menor (d001 de 1,34 nm) que la NM50D5 (figura 1.4.B).

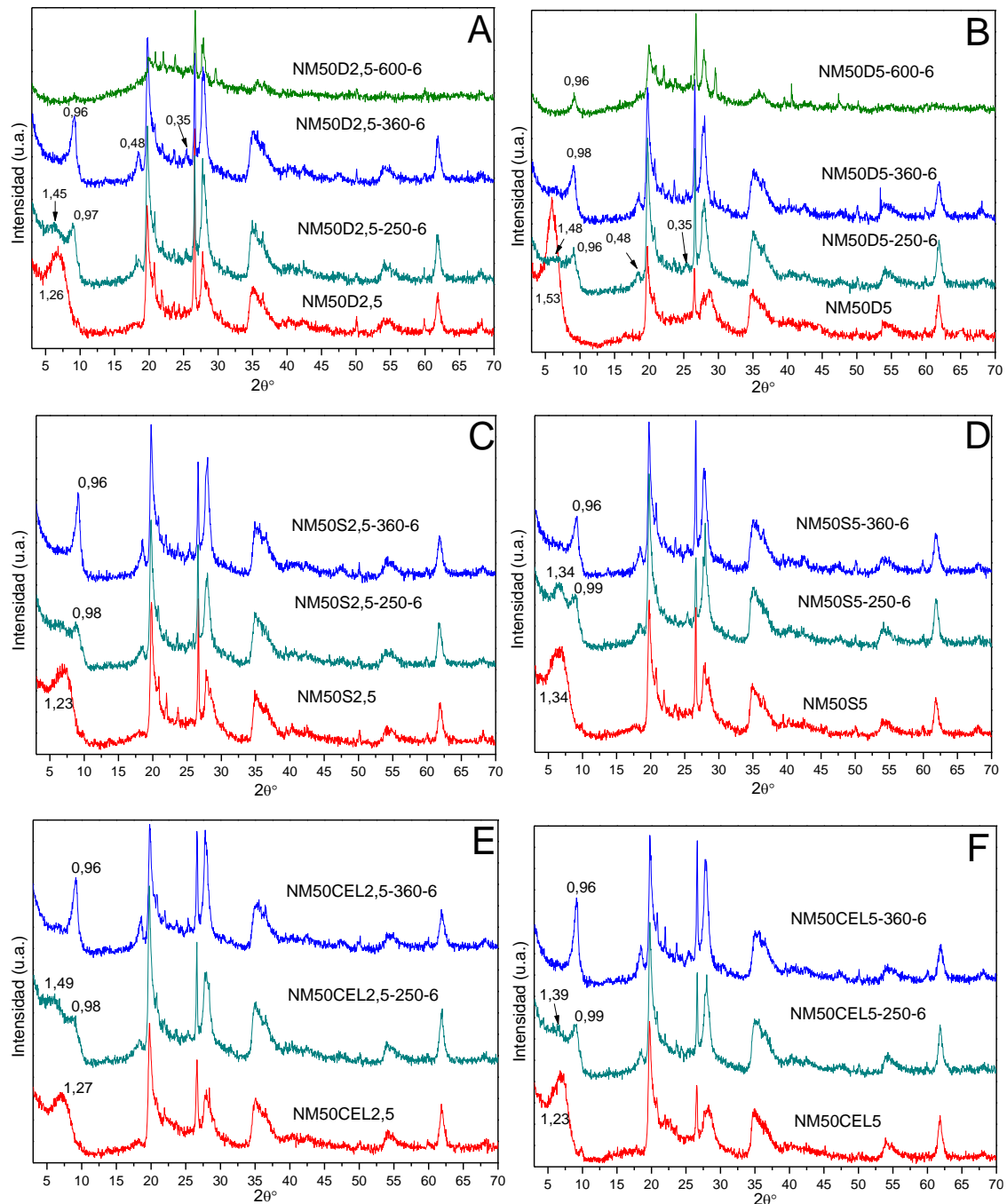


Figura 1.4: difractogramas de los materiales sintetizados con: A) 2,5 mg/mL de D; B) 5 mg/mL de D; C) 2,5 mg/mL de S; D) 5 mg/mL de S, E) 2,5 mg/mL de CEL y F) 5 mg/mL de CEL. Los valores indicados se encuentran en nm.

En el caso de las muestras obtenidas con CEL a 2,5 mg/mL (figura 1.4.E), la mezcla sin tratamiento térmico mostró, nuevamente, amorfización del pico d001. La muestra NM50C2,5-250-6 evidenció, al igual que en los productos obtenidos con D y S tratados a 250 °C, dos picos d001 definidos y correspondientes a una intercapa de M expandida y una deshidratada, junto con picos representativos de M tratada térmicamente. El

difractograma de NM50C2,5-360-6 fue similar a los de las muestras análogas con S y D como precursores.

El aumento a 5 mg/mL de CEL en la síntesis de productos MC generó los difractogramas presentados en la figura 1.4.F, los cuales son similares a los de los productos obtenidos a las mismas temperaturas con 2,5 mg/mL de CEL (figura 1.4.E).

En resumen, la variación en carbohidratos y en sus concentraciones no generó diferencias significativas en los patrones de difracción de los productos obtenidos. En todas las mezclas sin pirolizar y los productos MC, se observó una amorfización del pico d001 de M, presentando su mayor corrimiento la mezcla NM50D5. El tratamiento térmico a 250 °C generó en todos los MC un desdoblamiento del pico d001 correspondiente a la muestra M. Este comportamiento indicaría productos con un espacio de intercapa no homogéneo. En particular, los productos obtenidos con D a 600 °C evidenciaron una importante amorfización de la estructura de M, donde la intensidad del pico correspondiente al plano 001 podría verse disminuida por la presencia de productos de descomposición de la dextrosa, y donde el pico correspondiente al plano 060 permaneció imperceptible.

### *1.2.2: Análisis térmico*

El análisis termogravimétrico (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD) permiten estudiar las pérdidas de masa asociadas al calentamiento de una muestra y a su vez evidenciar si ese cambio de masa es debido a un proceso en particular.

El análisis térmico de diferentes montmorillonitas ha sido explorado ampliamente [60,77-80]. En el rango 20-250 °C se evidencia una pérdida de masa por TG (a 83 °C) y picos endotérmicos por ATD, que se deben a la deshidratación de M por el agua fisisorbida y el agua de hidratación de los cationes que se hallan en la intercapa. En una segunda región, entre 550 y 1000 °C ocurre la deshidroxilación de las láminas de la arcilla, llevando también a pérdida de masa (a 664 °C) y un pico endotérmico. Además, entre 850-980 °C se observa en la curva de ATD un pico exotérmico seguido inmediatamente de uno endotérmico sin pérdida de masa, los cuales se han adjudicado al comienzo de la cristalización de la meta-M amorfa en fases espinela [60,77]. Los valores de pérdida de masa obtenidos para la M en estos rangos de temperatura se indican en la tabla 1.2.

En cuanto a la descomposición térmica de los carbohidratos puros, Sharma y Varma (2014) indicaron que la dextrosa presenta una temperatura de *onset* (que es la temperatura en la que comienza la degradación) de 211 °C y una temperatura final de degradación de 339 °C, mientras que su forma polimérica, la celulosa, posee una temperatura *onset* mucho más alta (320 °C) y termina de degradarse a los 377 °C. Esto está de acuerdo con el hecho de que a medida que aumenta la cantidad de unidades en una molécula, aumenta su estabilidad térmica [81]. Por DTG (derivada del TG) se reportaron para la dextrosa dos picos de pérdida de masa, uno a 227 °C y otro a 305 °C, mientras que la celulosa reveló un solo pico a 355 °C en el que se observa la mayor pérdida de masa [81].

Por otra parte, se ha observado que la pirólisis de la celulosa ocurre en dos etapas, cuyo límite está dado alrededor de los 300 °C. Por debajo de esa temperatura la celulosa se despolimeriza por ruptura de enlaces de la macromolécula, llevando a celulosa anhidra, radicales y grupos funcionales como carboxilo y carbonilo. Por encima de los 300 °C se despolimeriza por transglicosilación<sup>1</sup>, llevando a oligosacáridos como el furano y levoglucosano. Estas reacciones junto con otras como deshidratación, división, dismutación y repolimerización, llevan al producto final que es una estructura aromática polinuclear. A temperaturas superiores a 400 °C hay poca pérdida de masa y esta se debe a la eliminación de sustituyentes alifáticos y deshidrogenación con posterior reordenamiento de compuestos no volátiles [63].

Cuando se somete a la sacarosa a temperaturas mayores a 160 °C ocurre simultáneamente la hidrólisis, deshidratación y dimerización de los productos intermedios obtenidos, llegando finalmente, tras un calentamiento térmico excesivo, a obtener  $C_{125}H_{188}O_{80}$ . La primera parte del proceso es la conversión de sacarosa a dextrosa, para obtener luego los derivados furfúricos característicos [82]. En la figura 1.5 se encuentra el mecanismo por el cual una aldohexosa se transforma en 5-hidroximetil-2-furfural por efecto de la temperatura.

---

<sup>1</sup> Reacción de transferencia de un residuo glicosídico (perteneciente a un disacárido o polisacárido) a un aceptor glicosídico, que es un grupo nucleofílico con hidroxilos, como puede ser el agua [233,234].

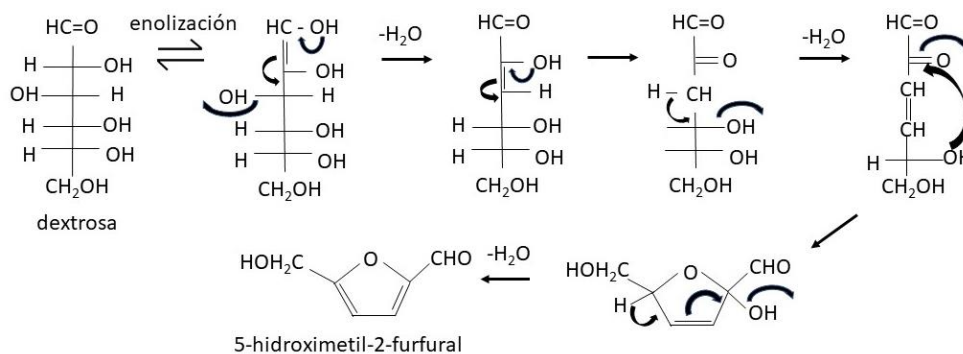


Figura 1.5: formación de 5-hidroximetil-2-furfural a partir de dextrosa. Imagen obtenida de Arias Giraldo y López Velasco (2019).

Tabla 1.2: porcentajes de pérdida de masa e índices de termoestabilidad (IT) de las muestras indicadas.

Muestra	Pérdida de masa (%)			IT
	20-200 °C	200-400 °C	400-1000 °C	
<b>M</b>	<b>13,70</b>	<b>0,05</b>	<b>3,8</b>	-
<b>NM50D2,5</b>	<b>10,12</b>	<b>1,37</b>	<b>4,5</b>	<b>3,28</b>
NM50D2,5-250-6	3,75	0,25	6,36	25,44
NM50D2,5-360-6	1,73	0,13	4,61	35,46
<b>NM50D5</b>	<b>14,78</b>	<b>3,00</b>	<b>5,04</b>	<b>1,68</b>
NM50D5-250-6	3,08	0,35	5,38	15,37
NM50D5-360-6	3,21	0,20	4,14	20,7
<b>NM50S2,5</b>	<b>9,40</b>	<b>1,15</b>	<b>4,50</b>	<b>3,91</b>
NM50S2,5-250-6	3,10	0,49	5,05	10,31
NM50S2,5-360-6	1,47	0,09	5,06	56,22
<b>NM50S5</b>	<b>10,07</b>	<b>1,99</b>	<b>4,88</b>	<b>2,45</b>
NM50S5-250-6	2,99	0,49	5,61	11,45
NM50S5-360-6	3,40	0,30	4,69	15,63
<b>NM50CEL2,5</b>	<b>7,74</b>	<b>5,31</b>	<b>5,13</b>	<b>0,96</b>
NM50CEL2,5-250-6	3,76	0,69	5,60	8,11
NM50CEL2,5-360-6	3,47	0,22	4,17	18,95
<b>NM50CEL5</b>	<b>11,22</b>	<b>7,18</b>	<b>4,65</b>	<b>0,64</b>
NM50CEL5-250-6	4,03	1,46	7,07	4,84
NM50CEL5-360-6	2,44	0,42	4,18	9,95

En general todas las muestras MC analizadas presentaron en el análisis térmico tres regiones correspondientes a rangos de temperatura: una entre 20 y 200 °C, otra región comprendida entre 200 y 400 °C y una tercera entre 400 y 1000 °C. En la primera y última ocurrirían las pérdidas de masa referidas previamente para la M y en la segunda se degradaría el carbohidrato de las mezclas M+carbohidrato. En la tabla 1.2 se encuentran las pérdidas de masa ocurridas en estas regiones. La comparación de la pérdida de masa de M con la de cada muestra permitió determinar la pérdida de masa asociada a carbohidrato o carbón, según sea el caso. Además, el material MC con menor temperatura de descomposición podría ser el que posea más recubrimiento de carbón, ya que al estar este más expuesto se necesitaría menos energía para quemarlo, o también podría ser el que presentara menor desarrollo de grupos aromáticos debido a un proceso de síntesis de carbón menos eficiente <sup>[83]</sup>.

En un trabajo realizado por Cárdenas Aguiar *et al.* (2019), sobre carbones producidos a partir de pirólisis lenta y carbonización hidrotérmica de estiércol de conejo, también se observaron tres regiones en el análisis térmico, similares a las utilizadas en esta tesis (25-150 °C, 200-400°C y 400-600°C), y se relacionó la primera a la pérdida de agua y las otras dos a la combustión de la materia orgánica. Mientras que la región 2 se asoció a descomposición de compuestos como carbohidratos y compuestos carbonosos livianos, la tercera se relacionó con compuestos carbonosos más estables y de mayor peso molecular. La relación entre la pérdida de masa en la zona 3 y la zona 2, permitió calcular, en el caso de los materiales con carbohidrato o carbón en esta tesis, lo que se conoce como índice de termoestabilidad (IT en la Ecuación 1.1 y tabla 1.2), definido como:

$$IT = \frac{\text{pérdida de masa (400–1000 °C)}}{\text{pérdida de masa (200– 400 °C)}} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Para M el significado de IT pierde sentido, ya que la arcilla no posee fracción carbonosa.

Analizando los resultados presentados en la tabla 1.2, puede notarse que tanto M como las mezclas M+carbohidrato (en la tabla resaltadas con negrita) presentan la mayor pérdida de masa en la primera región evaluada, es decir entre 20 y 200 °C, y que esta pérdida aumenta con la concentración de carbohidrato, lo cual indica la combustión del carbohidrato. Las mezclas de M+D fueron las que mayor pérdida de masa

presentaron en este rango de temperatura, lo cual indicaría que, dentro de los carbohidratos evaluados, D es el más fácil de quemar y es el único que supera en porcentaje de pérdida de masa a M (muestra NM50D5). Esto era de esperar ya que D es un monosacárido, mientras que S es disacárido y C polisacárido. Además, en la región entre 200 y 400 °C, donde M presenta un porcentaje de pérdida de masa no significativo, las mezclas muestran valores mayores, particularmente las de M+CEL. Esto podría atribuirse al hecho indicado previamente de que CEL necesita mayor temperatura para quemarse que su monómero D. Finalmente, entre 400 y 1000 °C todos los materiales perdieron más masa (en porcentaje) que M, debido a que, como se indicó previamente, hasta 600 °C hay combustión de materia orgánica <sup>[83]</sup>.

Para los MC, en la primera región evaluada (20-200 °C) la pérdida de masa de cada muestra fue siempre menor que la de la mezcla correspondiente, debido a la desaparición del agua de la intercapa y descomposición parcial del carbohidrato con el tratamiento térmico de síntesis. En la segunda región (200-400 °C) ocurre el mismo efecto (pérdida de masa menor que la obtenida para la mezcla correspondiente), pero la pérdida de masa es mayor que la obtenida para la M, por la presencia de los productos de los carbohidratos. La mayor pérdida de masa en las muestras MC se encuentra en la región entre 400 y 1000 °C y se debe a la combustión de la materia orgánica, mientras que para M y las mezclas, el mayor porcentaje de pérdida de masa ocurre en la primera región evaluada.

Los resultados obtenidos permiten concluir que el carbón generado en los nanocompuestos MC se quema en el rango de 200-1000 °C, principalmente a temperaturas mayores a 400 °C. Como se indicó anteriormente, la pérdida de masa ocurrida en M y en las mezclas a temperaturas menores a 200 °C se debe al agua fisisorbida y al agua que rodea a los cationes de la intercapa, así como a la quema parcial de los carbohidratos. En el caso de las mezclas, el agua fisisorbida sigue presente, pero, como se observó en la sección de DRX, muchas de las muestras MC poseen una intercapa deshidratada, lo cual está acorde al porcentaje de pérdida de masa bajo observado para los MC entre 20 y 200 °C. La mayor pérdida de masa obtenida en la región 3 para los MC, deja en evidencia la formación de un carbón con estabilidad y peso molecular relativamente altos.

En la figura 1.6 se presentan los DTG de las mezclas M+carbohidrato y de los MC. En la figura 1.6.A se muestran las medidas correspondientes a las muestras en cuya síntesis se emplearon 2,5 mg/mL de D. Puede observarse que en la mezcla

M+carbohidrato la temperatura del primer pico endotérmico coincide con la referida para M (84 °C), disminuyendo la misma para los MC, que ya tienen un tratamiento térmico que generó pérdida de agua (notar que la intensidad del pico es menor acorde a la pérdida de masa, tabla 1.2). Luego en el tercer rango, las tres muestras poseen un pico endotérmico localizado entre 662 y 672 °C, coincidente con el hallado para M (664 °C), mientras que sólo las MC (NM50D2,5-250-6 y NM50D2,5-360-6) poseen otro pico a 765 °C, que podría asignarse a la combustión del carbón, mediante su oxidación gradual a CO<sub>2</sub> [84]. Las muestras en la que se utilizaron 5 mg/mL iniciales de D (figura 1.6.B), presentaron resultados similares a los indicados para 2,5 mg/mL.

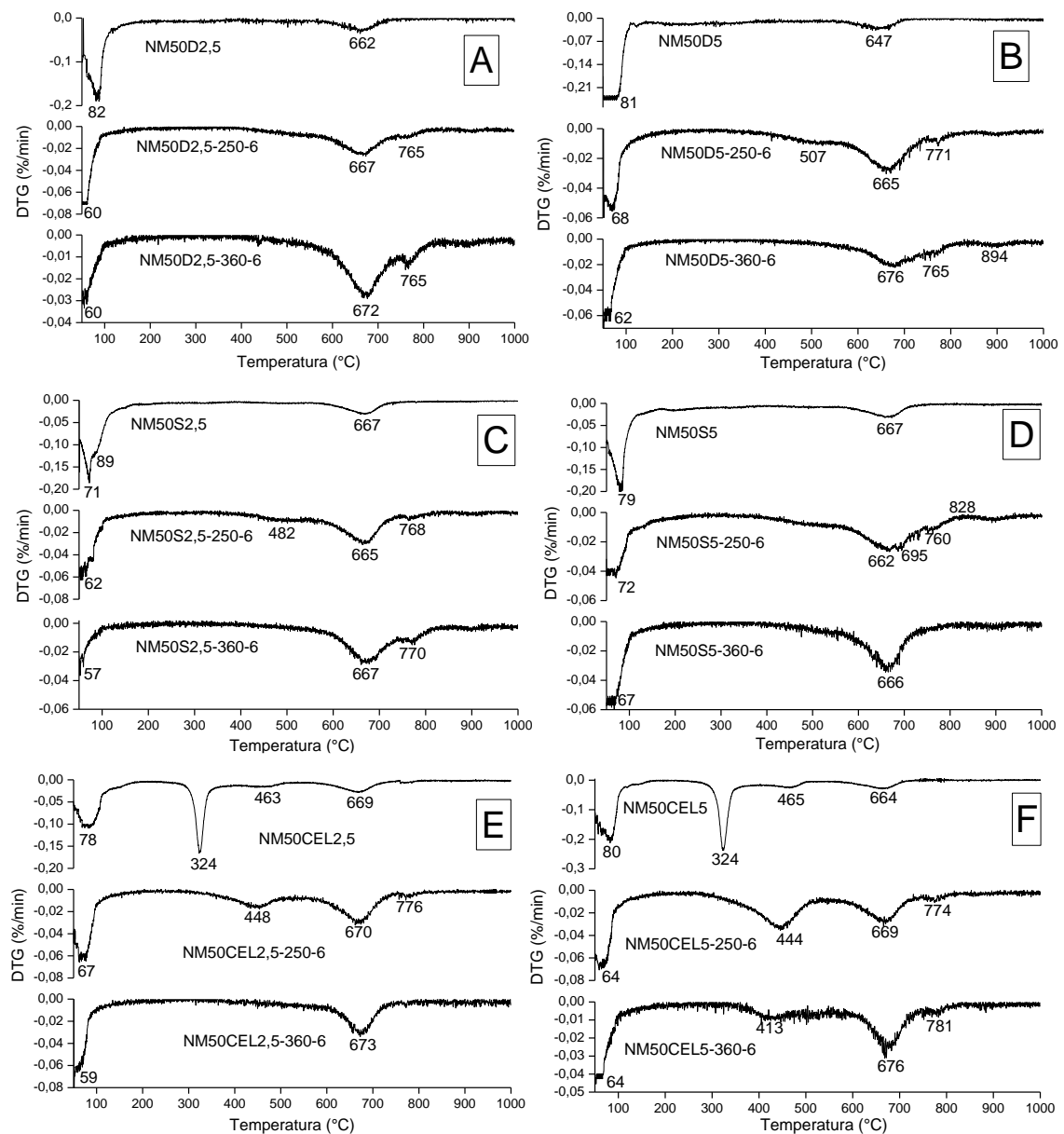


Figura 1.6: gráficos de DTG de las muestras indicadas.



Las muestras sintetizadas a partir de S2,5 (figura 1.6.C) presentaron resultados similares a los de las muestras D2,5 explicados en el párrafo anterior, excepto en el caso de la mezcla (NM50S2,5), donde se observa en el primer rango de temperatura, un pico a 71 °C con un hombro a 89 °C, que se asignan al agua fisisorbida y de la intercapa, respectivamente [84]. En el caso de las muestras con S5 (figura 1.6.D), la única que difiere con respecto a su análoga con D5 es la NM50S5-250-6, que en el tercer rango de temperatura posee, además del pico a 662 °C observado en las otras muestras, dos más a 695 y 760 °C. La presencia de estos picos a mayor temperatura de degradación evidenciaría la existencia de un carbón más estable que en los casos anteriores.

Los materiales sintetizados con CEL2,5 (figura 1.6.E) y CEL5 (figura 1.6.F) presentaron diferencias significativas con las muestras correspondientes de D y S. En los DTG de las mezclas M+CEL (NM50CEL2,5 y NM50CEL5), además de los picos de pérdida de masa de M, se evidenciaron dos picos de degradación de CEL en el rango entre 320 y 470 °C. Uno de estos picos persistió en las muestras sintetizadas a 250 °C (picos a 448 y 444 °C para NM50CEL2,5-250-6 y NM50CEL5-250-6, respectivamente), mostrando que en estos casos todavía existía CEL sin quemar cuando se realizó el análisis térmico, lo cual significa que el proceso de síntesis no fue completo. Debido al tratamiento térmico de síntesis del MC (250 °C), estos picos se encontraron alrededor de 20 °C menos que en el caso de las mezclas. Cuando la temperatura de síntesis fue 360 °C, para la muestra NM50CEL2,5-360-6 no se observaron picos de CEL alrededor de 450 °C, por lo que el proceso de síntesis habría sido completado. Al aumentar la concentración de CEL (muestra NM50CEL5-360-6, figura 1.6.F), los 360 °C empleados no fueron suficientes para transformar toda la CEL en carbón, ya que se evidenció un pequeño pico de degradación de CEL a 413 °C. Dado que la temperatura de este pico es menor al aumentar la temperatura de la síntesis (figura 1.6.F), la formación de carbón aumentaría con la temperatura de síntesis: al haber más carbón para quemar, este se quemaría más fácilmente y en consecuencia el pico correspondiente se observaría a una menor temperatura.

Al aumentar la temperatura de síntesis el IT aumentó en todos los casos, indicando que se obtuvo un material carbonoso más estable. Esto concuerda con las conclusiones de Cárdenas Aguiar *et al.* (2019). Además, para las mezclas M+ carbohidrato los valores fueron muy bajos, lo cual era esperable ya que estas muestras no poseen carbón, sólo su precursor.

### 1.2.3: Potencial zeta

Las medidas de potencial zeta permiten elucidar las cargas eléctricas de los materiales coloidales y son indicativas de la interacción electrostática que puede sufrir el adsorbente con distintos adsorbatos. El hecho de que la carga eléctrica superficial de los materiales cambie durante el proceso, permite evidenciar la adsorción a través del mecanismo de interacción electrostática con la carga del adsorbente y la desorción del contaminante que origina la restauración de las cargas iniciales del mismo.

La muestra M (figura 1.7.A) presenta una curva relativamente plana, que es independiente del pH, con un valor de potencial zeta relativamente constante alrededor de -30 mV, lo cual se debe a un potencial superficial constante (sitios basales o estructurales) y una carga variable en los bordes <sup>[85]</sup>. Es importante resaltar que el valor de potencial zeta sólo da información de la carga eléctrica en la superficie externa de M, debido a que la carga eléctrica de la intercapa se mantiene siempre neutralizada por contraiones <sup>[86]</sup>.

Los materiales obtenidos con D sin tratar térmicamente (figura 1.7.A y B), independientemente del contenido de D, presentaron valores de potencial zeta similares a los obtenidos para la muestra M. El tratamiento térmico a 250 y 360 °C en los productos con ambos contenidos de D, provocó una disminución general de los valores de potencial zeta negativos. En particular, se observó que a pH menor a 6 las curvas de las muestras NM50D2,5-250-6 y NM50D2,5-360-6 (figura 1.7.A) tienden a valores menos negativos de potencial zeta, siendo el mismo cercano a cero cuando el pH es alrededor de 2 y en consecuencia definiendo allí un valor de potencial de carga cero (PCC, valor de pH en el cual la carga neta superficial es cero). Un comportamiento similar fue observado para las muestras NM50D5-250-6 y NM50D5-360-6 (figura 1.7.B). Estos resultados concuerdan con observaciones previas para otros materiales de arcilla con carbón, que presentaron PCC iguales a 2 <sup>[76]</sup> o a 4,1 <sup>[87]</sup>. En particular, Zhang *et al.* (2015) observaron que al aumentar la cantidad de grupos carboxílicos el valor del PCC se mueve a valores de pH más bajos, lo cual es acorde a lo observado en la figura 1.7 A y B, con el aumento de D en estas muestras.

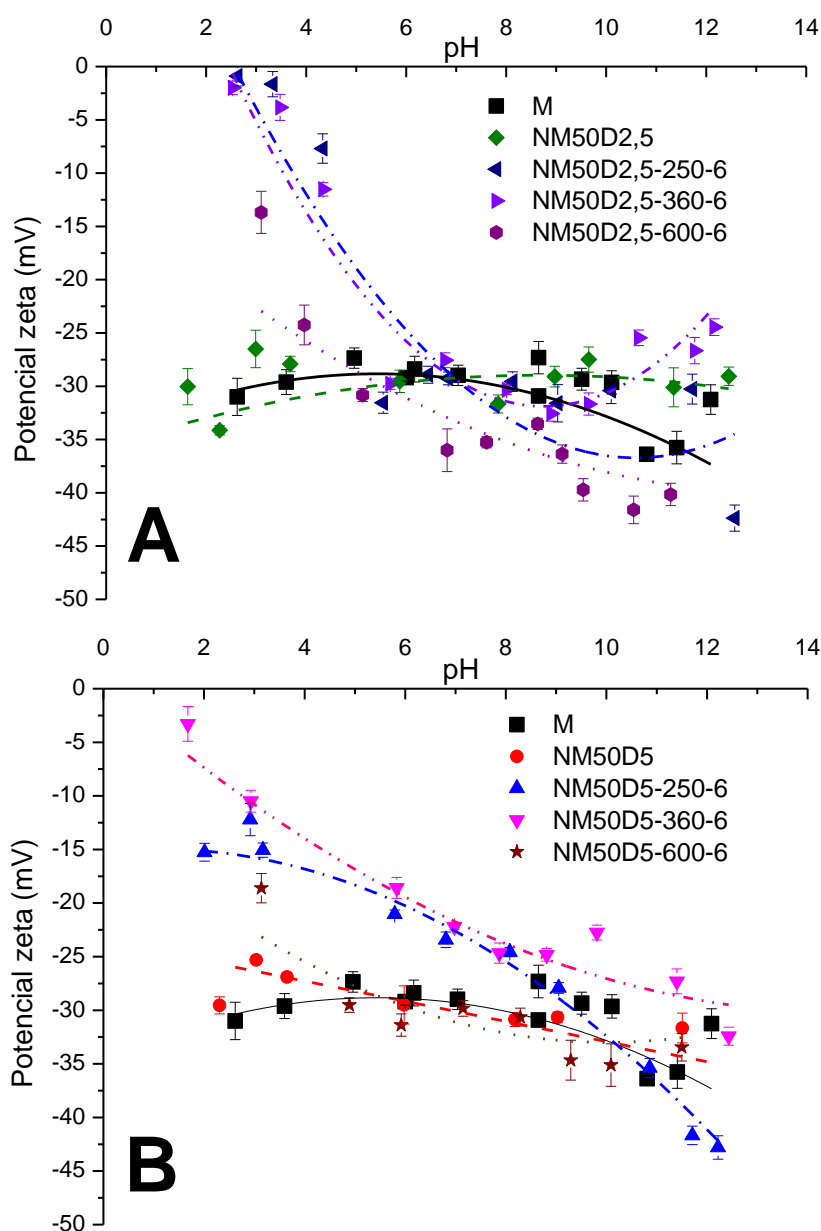


Figura 1.7: curvas de potencial zeta en función del pH de las mezclas y MC sintetizados con dextrosa en concentración: A) 2,5 mg/mL y B) 5 mg/mL.

El aumento de la temperatura de síntesis a 600 °C, en las muestras NM50D2,5-600-6 y NM50D5-600-6, generó valores de potencial zeta más negativos que los de los productos obtenidos a más baja temperatura. Este cambio en los valores de potencial zeta podría estar relacionado con la cantidad relativa de grupos funcionales del carbón: entre otros, ácido carboxílico, fenoles o lactonas, poseen distinto  $pK_a$  y por ende cambian la carga neta de la molécula (y con ella el PCC) acorde al pH de trabajo; como ha sido observado en un trabajo previo en el cual el PCC disminuyó con la cantidad de grupos ácidos <sup>[29]</sup>. Esto además es coincidente con la observación realizada

por otros autores, que señalan que al carbonizar la dextrosa a más de 180 °C se produce una aromatización y reducción de los grupos funcionales alifáticos y furánicos [88], con lo que podríamos suponer que al aumentar la temperatura de tratamiento en las muestras NM50D2,5-600-6 y NM50D5-600-6 el grado de aromatización también aumentaría.

Las mezclas de M+S en concentración 2,5 y 5 mg/mL (figura 1.8 A y B, respectivamente) presentaron una curva con pendiente negativa (para NM50S5, esta pendiente se observa luego de pH=7), que en el caso de 5 mg/mL es similar a los materiales con dextrosa sin pirolizar, mientras que cuando la concentración de sacarosa es 2,5 mg/mL, la curva obtenida es similar a las obtenidas para los productos de dextrosa con tratamiento térmico. Las curvas para los MC sintetizados con 2,5 mg/mL de S (figura 1.8.A) fueron similares a las obtenidas con D, excepto que no presentaron valores de potencial zeta cercanos a cero que permitieran determinar un PCC. Los MC obtenidos con 5 mg/mL de S (figura 1.8.B) mostraron valores de potencial zeta más negativos que los obtenidos para la muestra M, lo que se debería a la formación, en estos MC, de una mayor proporción de grupos funcionales carbonosos con carga negativa a los pH evaluados.

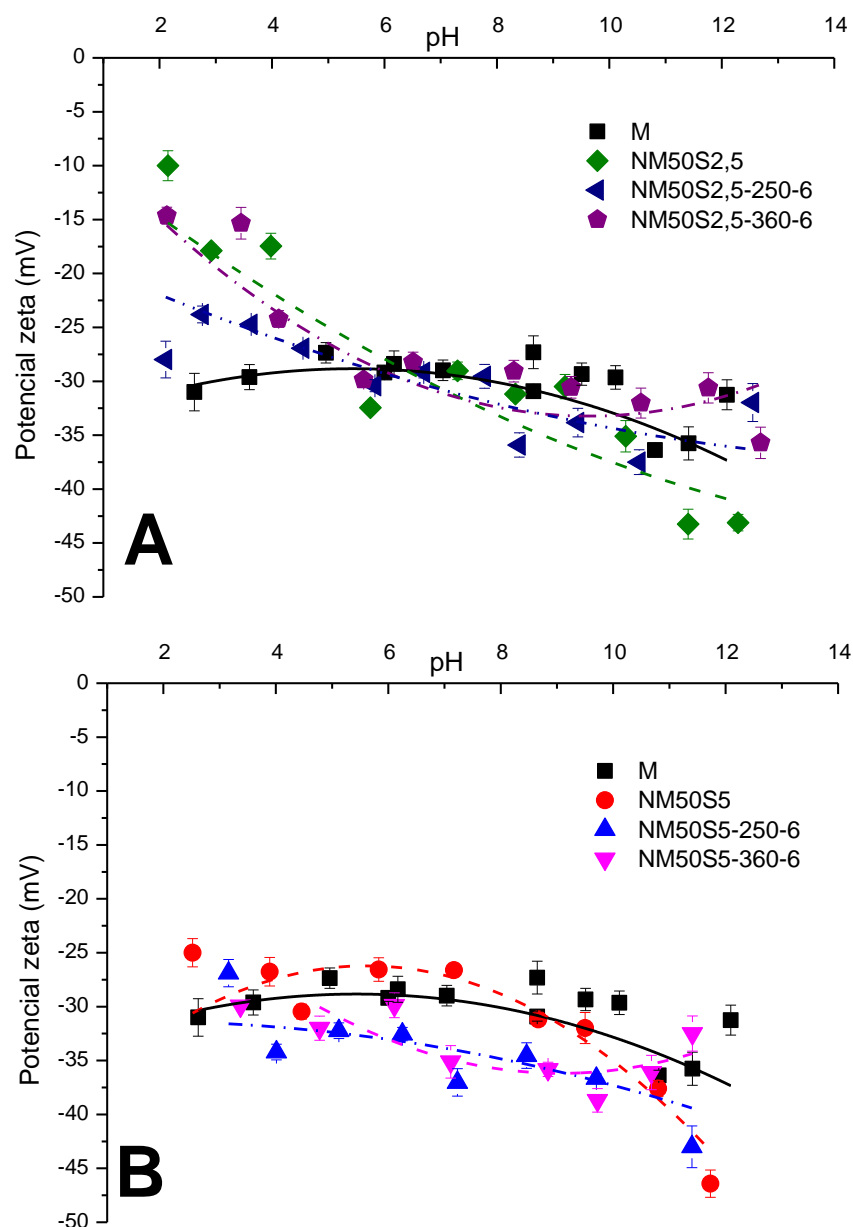


Figura 1.8: curvas de potencial zeta en función del pH de las mezclas y MC sintetizados con sacarosa en concentración: A) 2,5 mg/mL y B) 5 mg/mL.

### 1.3: Adsorción de amoxicilina comercial

Se realizaron adsorciones de amoxicilina (AMX) utilizando concentraciones iniciales ( $C_0$ ) de 0,82, 1,64 y 2,74 mM, relaciones sólido-líquido de 1 y 5 mg/mL, en un volumen de 20 mL, a temperatura ambiente y en agitación (400 rpm) durante 24 hs. Los valores de pH de las soluciones de AMX iniciales fueron 2, 4 u 8. Transcurrido el tiempo de equilibrio, se centrifugó la suspensión a 15000 rpm por 30 min, se separó el

sobrenadante y se lo midió por UV a  $\lambda=230$  nm. Para la determinación de la concentración de AMX en los sobrenadantes, se realizaron las siguientes diluciones: 1/10, 1/20 y 1/40 para los sobrenadantes provenientes de  $C_0= 0,82$  mM, 1,64 mM y 2,74 mM, respectivamente. Se realizaron blancos con agua y con el adsorbente, sometido a las mismas condiciones que la respectiva muestra con adsorbato, y los valores de absorbancias obtenidos en los blancos se restaron a los de los sobrenadantes de las muestras post-adsorción. Las especificaciones del método y equipo utilizado se hallan en el Anexo 2.

La cantidad adsorbida de contaminante por gramo de adsorbente,  $q$  (mmol/g), en todos los casos se determinó empleando la Ecuación 1.2:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m/V} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Donde  $C_0$  representa la concentración inicial de contaminante (mM) y  $C_e$  la concentración en el equilibrio (mM),  $m$  la masa de adsorbente (g) y  $V$  el volumen de solución utilizado.

Antes de comenzar con el análisis de los resultados obtenidos, cabe destacar que la variedad de excipientes presentes en la AMX comercial utilizada, además de la falta de indicación de su solubilidad en medio acuoso, generó una amplia dispersión en los valores de adsorción entre duplicados.

En la figura 1.9.A se muestran los resultados de la adsorción con variación del pH, manteniendo la relación sólido/líquido= 5 mg/mL y  $C_0= 0,82$  mM, para las muestras M y NM50S5 con distintos tratamiento térmicos. Las adsorciones realizadas con AMX a pH 8 (figura 1.8.A) presentaron valores de  $q$  mínimos, lo cual fue adjudicado a que a este pH tanto AMX como los materiales poseen carga superficial negativa, favoreciendo la repulsión electrostática. El mayor valor de  $q$  obtenido para la muestra NM50S5-360-6, podría deberse a la mayor presencia de grupos funcionales del carbón generado al sintetizar a mayor temperatura, así como a una distinta superficie específica y/o porosidad, referidas como importantes en el aumento de la adsorción de AMX a pH 6 por un carbón activado <sup>[89]</sup>, características que no fueron evaluadas para los materiales de este capítulo.

A pH 4 la AMX se encuentra como zwitterión (ión con carga neta igual a cero), con una carga positiva y una negativa (figura 1.1). En consecuencia, la adsorción a este pH

se vio favorecida respecto a la obtenida a pH 8 para la M, mientras que para los MC la adsorción disminuyó o se mantuvo con valores similares. Esto podría indicar una mayor relevancia de la atracción electrostática como mecanismo de adsorción de AMX en M, que en los MC.

Cuando el pH utilizado fue igual a 2, la AMX estaba cargada positivamente (sin cargas negativas en su estructura, figura 1.1), lo que habría generado un aumento notable de la adsorción en todos los casos respecto de los valores obtenidos a pH 4 y 8, evidenciando la importancia de la atracción electrostática entre la AMX y los adsorbentes con carga negativa. Además, la posible presencia de grupos ácidos en los MC, indicada por los valores menos negativos de potencial zeta a pH ácido en algunos MC (figuras 1.7 y 1.8), podría también incidir en el aumento de la adsorción de la AMX cargada positivamente. Esto llevó a la decisión de utilizar pH=2 en las adsorciones posteriores.

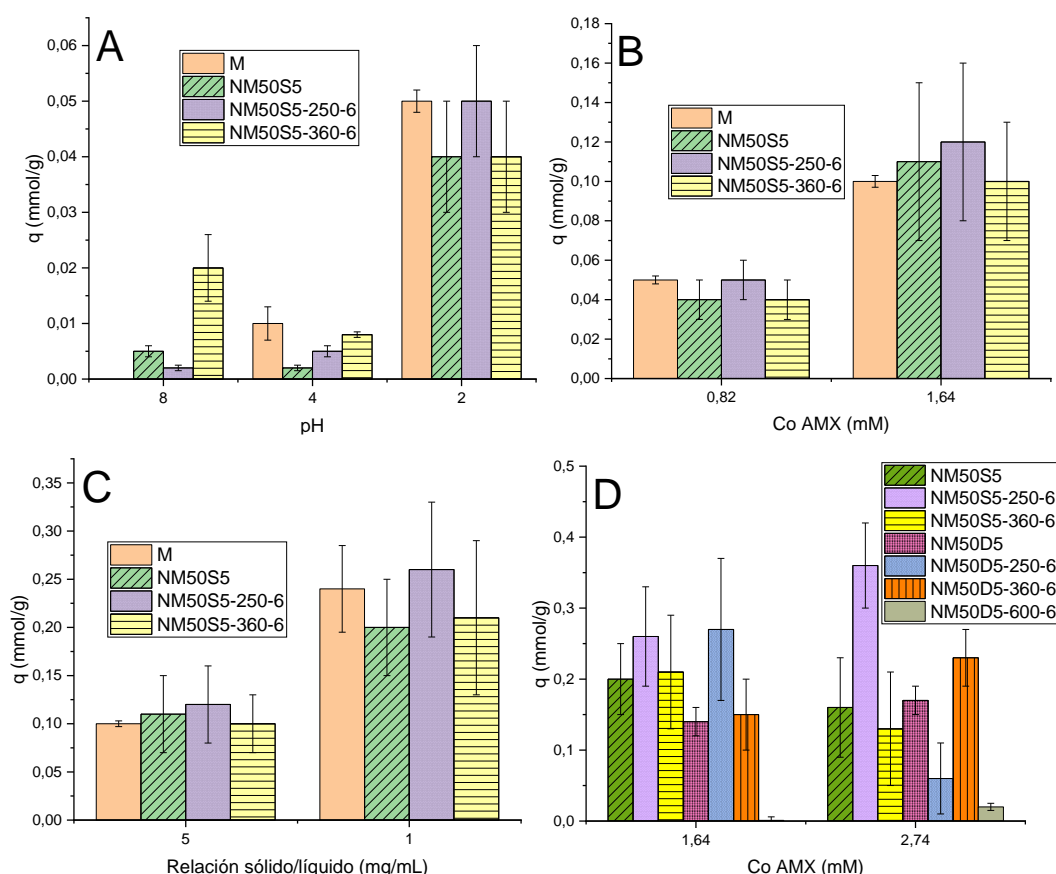


Figura 1.9: adsorciones de AMX al variar: A) el pH con una relación sólido/líquido= 5 mg/mL y Co=0,82 mM; B) la Co con una relación sólido/líquido=5 mg/mL y pH=2; C) la relación sólido/líquido con pH=2 y Co=1,64 mM y D) la Co con relación sólido/líquido= 1 mg/mL y pH=2.

Teniendo en cuenta los resultados con la relación sólido líquido= 5 mg/mL y pH=2, en la figura 1.9.B se comparan los resultados obtenidos con  $C_o = 0,82$  mM y 1,64 mM, para las muestras M, NM50S5, NM50S5-250-6 y NM50S5-360-6. El aumento al doble del valor de  $C_o$  generó un aumento similar en el valor de  $q$  para las muestras ensayadas, alcanzando valores cercanos a 0,11 mmol/g.

Debido a la capacidad de M de formar agregados con el aumento de su concentración en suspensión <sup>[25]</sup>, se evaluaron también las adsorciones para dos relaciones sólido/líquido (1 mg/mL y 5 mg/mL) con una  $C_o = 1,64$  mM y pH 2. La figura 1.9.C muestra un aumento cercano al doble del valor de  $q$  para todas las muestras al utilizar la menor relación sólido/líquido (1 mg/mL;  $q = 0,24$ ; 0,20; 0,26 y 0,21 mmol/g para M, NM50S5, NM50S5-250-6 Y NM50S5-360-6, respectivamente), lo cual reitera la importancia de la formación de agregados en la capacidad de adsorción.

El análisis de los resultados de adsorción reveló condiciones óptimas a pH 2 y con relación sólido/líquido= 1 mg/mL, además de un importante aumento de la adsorción al incrementar la  $C_o$  a 1,64 mM, lo que planteó la posibilidad de la no saturación de los sitios de adsorción con esta concentración. Todo ello llevó a realizar las adsorciones para los MC sintetizados con 5 mg/mL de D (con una relación sólido/líquido= 1 mg/mL y pH 2) y compararlas con lo obtenido para las muestras correspondientes con S, a la  $C_o = 1,64$  mM y a una  $C_o = 2,74$  (cercana al doble de la anterior).

Como puede notarse en la figura 1.9.D, se obtuvieron desviaciones estándar importantes en todos los casos. Sin embargo, en líneas generales la adsorción parece no haber variado significativamente con el aumento de  $C_o$  de 1,64 a 2,74 mM, indicando que posiblemente los sólidos ya se encontraban saturados cuando se utilizaron 1,64 mM de AMX. Además, la muestra NM50D5-600-6 no adsorbió significativamente en ninguno de los casos, lo cual podría deberse al colapso de la intercapa en este material ocurrido por el tratamiento a 600 °C (figura 1.4.B), dejando en evidencia la posible participación del espacio interlaminar en la adsorción de AMX.



## 1.4: Conclusiones parciales

Con el objetivo de sintetizar materiales en base a arcilla y carbón que fueran de bajo costo y capaces de competir con materiales de carbón activado tradicionales, en este capítulo se sintetizaron materiales híbridos de arcilla y carbón. Para ello se partió de montmorillonita y 3 precursores carbonosos (dextrosa, sacarosa y celulosa) en atmósfera inerte, utilizando dos concentraciones de carbohidrato inicial (2,5 y 5 mg/mL) y temperaturas de carbonización comprendidas entre 100 °C y 600 °C. Si bien las fuentes de carbón y temperaturas empleadas fueron económicas, el uso de nitrógeno para controlar la atmósfera en el horno generó un aumento importante en el costo de la síntesis.

La caracterización por DRX no indicó grandes diferencias entre los difractogramas de los productos obtenidos y la muestra M, con excepción de aquellos productos obtenidos a 600 °C, temperatura que provocó una importante pérdida de cristalinidad de M, principalmente en el plano 060, y el colapso de su intercapa. Además, la mayoría de los productos MC mostraron una intercapa no homogénea, planteada por el desdoblamiento en dos del pico correspondiente al plano 001. Por ATD-TG se evidenció que la parte carbonosa de los nanocompuestos MC se carboniza principalmente en la región entre 400 y 1000 °C. El aumento del valor del índice de termoestabilidad con la temperatura de síntesis reveló la obtención de un material carbonoso más estable cuando la temperatura empleada fue mayor. Los análisis de potencial zeta mostraron la carga eléctrica negativa superficial de todos los materiales en el rango de pH evaluado. No obstante, los materiales con carbón presentaron valores menos negativos de potencial zeta a pH ácido, lo cual se adjudicó a sus grupos ácidos capaces de captar protones y a distintas cantidades relativas de grupos funcionales con distintos valores de  $pK_a$ .

Los resultados de caracterización de los productos sintetizados mediante esta síntesis no alentaron la continuación de su estudio para cumplir con los objetivos de la tesis, ya que las propiedades evaluadas no difirieron significativamente de las de M. Los altos rendimientos obtenidos (mayores al 83 %) podrían adjudicarse a la carbonización incompleta y no homogeneidad de las muestras.

Todas las muestras de M y de MC adsorbieron AMX, excepto la muestra NM50D5-600-6, lo cual podría deberse al colapso de la intercapa debido al tratamiento térmico empleado. La importancia de la atracción electrostática entre los adsorbentes y la AMX fue evidenciada con los mayores valores de adsorción obtenidos a pH 2, donde

AMX es catiónica y probablemente los grupos ácidos de los MC, señalados por los valores menos negativos de potencial zeta observados para algunos MC a dicho pH, también colaboran en el aumento de la adsorción de AMX. En esta condición de pH, se alcanzaron mayores valores de adsorción utilizando una relación sólido/líquido= 1 mg/mL, lo cual se adjudicó a una mayor superficie disponible de los adsorbentes, debido a la ausencia de agregados. Sin embargo, pese a que los experimentos se realizaron por duplicado, los resultados fueron poco reproducibles, probablemente debido a la complejidad de composición de la AMX utilizada (jarabe de uso comercial).

En los capítulos siguientes se abordan nuevos métodos de síntesis y se investigan las capacidades de adsorción de los materiales con otros antibióticos, también de amplio uso y seleccionados teniendo en cuenta su solubilidad, pureza y carga superficial.

## CAPÍTULO 2: Nanocompuestos montmorillonita/carbón hidrotérmico: síntesis, caracterización y adsorción de pesticidas

En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis de nanocompuestos montmorillonita/carbón empleando un procedimiento de amplia aplicación en la actualidad: la carbonización hidrotérmica. Este posee las ventajas de ser más simple y menos agresivo con el ambiente, con respecto a la pirólisis utilizada en el capítulo anterior. Consiste en colocar la fuente de carbono (en general, biomasa) saturada con agua en un autoclave de acero inoxidable con cierre hermético. La presión ( $\leq 20$  MPa) que se genera en su interior con el calentamiento, posibilita la carbonización a temperaturas más bajas ( $\leq 350$  °C) <sup>[90,91]</sup> que las que se utilizarían en un proceso convencional (entre 400 °C y 700 °C <sup>[92–94]</sup>). No requiere atmósfera inerte de nitrógeno, ya que el cierre hermético del autoclave limita el ingreso de oxígeno (oxidante), ni una etapa de secado previa a la carbonización, lo cual genera una economía importante en este método, respecto a la pirólisis convencional. Los carbones hidrotérmicos comparados con los carbones obtenidos por pirólisis poseen, en general, mayor carga carbónica, aunque son menos resistentes a la descomposición <sup>[95]</sup>. Además de ser el proceso más económico, la conversión de carbohidratos por este método es más eficiente químicamente, ya que un tercio de la energía necesaria para la reacción se libera en la reacción de deshidratación de los azúcares <sup>[95]</sup>.

Durante el tratamiento en el autoclave, los grupos funcionales oxigenados se descomponen, llevando a una deshidratación y aumentando la temperatura de calentamiento <sup>[96]</sup>. El proceso de síntesis consta de tres etapas básicas: deshidratación del carbohidrato para dar un hidroximetil furfural (como se mostró en la figura 1.5), polimerización para dar polifuranos y finalmente carbonización con aromatización, involucrando una mayor deshidratación intermolecular <sup>[31,95]</sup>. La deshidratación inicial posibilita la formación de micelas en emulsión, que luego se unen en forma de nanoesferas, las cuales al polimerizar producen microesferas. Las microesferas carbonosas poseen grupos polares oxigenados, como OH y C=O, que son fáciles de post-funcionalizar y además aumentan la hidrofilidad y dispersión en agua del producto obtenido <sup>[95,97]</sup>.

Las ventajas enunciadas llevaron a la elección de este método para la obtención de los materiales adsorbentes usados en el resto de la tesis. Sin embargo, la síntesis hidrotérmica presenta como desventaja que los materiales obtenidos no ostentan grandes superficies específicas ni buena porosidad, con lo que suele ser necesario activarlos <sup>[95]</sup>. Con este propósito, se ensayó en este capítulo la utilización de  $H_3PO_4$  como agente activante debido a que, si bien no suele desarrollar grandes superficies como las logradas con el tratamiento con hidróxido, las condiciones que se requieren para esta activación son más suaves y además este ácido presenta la propiedad de poder ser recuperado en síntesis industriales, con lo que esa instancia otorgaría un beneficio económico adicional <sup>[31]</sup>.

Al sintetizar híbridos montmorillonita-carbón hidrotérmico (MCH) utilizando carbohidratos como fuente de carbón, la superficie de M sirve como soporte para la generación de microesferas carbonosas. Parámetros tales como la temperatura, el tiempo del proceso y las formas de activación empleadas, han mostrado ser relevantes en las características del producto obtenido <sup>[98-101]</sup>, por lo que fueron evaluados en este capítulo.

La demanda global de alimentos ha causado un creciente uso agrícola de diversos agentes químicos para proteger y/o incrementar el rendimiento de los cultivos frente a hongos, insectos y hierbas. Su aplicación y posterior lixiviación y/o disposición sin tratamiento previo, junto con los efectos genotóxicos y mutagénicos que algunos de ellos presentan <sup>[102,103]</sup>, han generado una importante preocupación científica, planteándose distintos métodos para su remoción de las aguas contaminadas <sup>[104-108]</sup>.

En este capítulo, se detalla la síntesis y caracterización de los nanocompuestos montmorillonita/carbón hidrotérmico que serán la base de los materiales utilizados en los capítulos posteriores de esta tesis, y en particular su utilización para la remoción de dos pesticidas de uso agroquímico<sup>2</sup>: el tiabendazol (TBZ) y el clorpirifós (CPF). La selección del fungicida TBZ, empleado en la preservación de frutas <sup>[25]</sup> y el insecticida clorpirifós (CPF), que se emplea para proteger los cultivos de soja <sup>[109,110]</sup>, fue realizada por su amplio uso en nuestro país. La aplicación del insecticida es por pulverizado,

---

<sup>2</sup> La participación en un proyecto de colaboración científica con el Instituto Nacional del Carbón de Oviedo (CSIC), España, permitió la adquisición de conocimientos sobre síntesis y propiedades del carbón. La temática del proyecto dentro del marco "Programa i-COOP, año 2016: Sistema montmorillonita-carbón hidrotérmico para el tratamiento de suelos agrícolas contaminados con agroquímicos", planteó la utilización de los productos obtenidos con el tratamiento hidrotérmico para la remoción de pesticidas.

disperso en medio acuoso, lo cual genera que parte del mismo quede en la atmósfera, llegando por medio de la lluvia a lixiviarse, alcanzado las raíces, las aguas subterráneas y superficiales, con la consecuente contaminación de las mismas <sup>[111,112]</sup> y dificultando su eliminación. Por otra parte, el lavado de los contenedores de insecticidas y la aplicación de fungicidas previa al almacenamiento de frutas <sup>[20]</sup> y su desecho en tanques, funcionan como fuentes puntuales de contaminación, lo que permitiría el tratamiento de los efluentes antes de alcanzar los cuerpos de agua. En estos efluentes, el uso de materiales adsorbentes podría ser prometedor para su descontaminación.

El nombre IUPAC de TBZ (figura 2.1.A) es 2-(4-Tiazolil) benzimidazol y presenta un  $pK_a$  a 4,64 <sup>[25]</sup>, con lo que a pH inferiores se comporta como catión y a valores de pH superiores no está cargado. El CPF (figura 2.1.B) tiene como nombre IUPAC O,O-dietil O-(3,5,6-tricloro-2-piridil) fosforotioato y su valor de  $pK_a$  es 5,1 <sup>[113]</sup>.

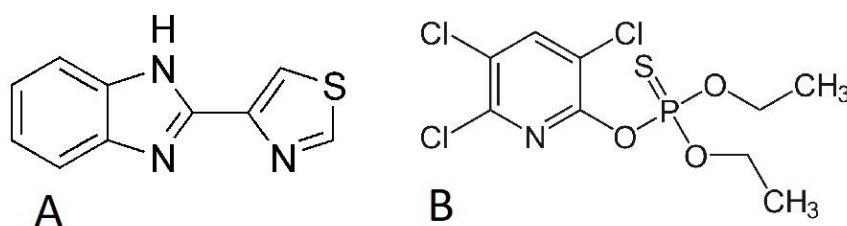


Figura 2.1: estructuras químicas de A) TBZ y B) CPF

En cuanto a los materiales empleados, la montmorillonita, dextrosa, sacarosa y celulosa utilizadas fueron las mismas que se describieron en el capítulo anterior. El almidón de maíz y el almidón soluble fueron suministrados por Sigma Aldrich, el TBZ fue provisto por Fluka (Buchs, Suiza; 98%) y el CPF por Clorfox (48%).

## 2.1: Síntesis

Se sintetizaron híbridos MCH variando las condiciones de síntesis: tipo y concentración de carbohidrato, temperatura, tiempo, utilización y concentración de agente activante. El procedimiento de síntesis consistió en agregar a 50 mL de una suspensión 10 mg/mL de M en agua desionizada, previamente sonicada por 3 hs, una cantidad específica (correspondiente a una concentración final de 5, 10 o 25 mg/mL) del carbohidrato seleccionado. Como fuente de carbón se eligieron los carbohidratos dextrosa (D), celulosa (CEL), sacarosa (S), almidón soluble (AS) y almidón de maíz (AM). Luego se colocó la correspondiente suspensión en un autoclave de acero inoxidable que cuenta con un vaso de teflón (figura 2.2) y este se introdujo en un horno a 180 o 210 °C, durante 16 o 24 hs. Los productos sólidos fueron filtrados al vacío, lavados con agua y secados en la estufa a 60 °C durante toda la noche. Luego se molieron manualmente y se guardaron adecuadamente para los análisis futuros.

En algunos casos se realizó una activación ácida mediante el agregado de  $H_3PO_4$  a la suspensión inicial (en concentraciones del 0,17 o 0,33 % V/V, que se identificaron como ac1 o ac2, respectivamente) dentro del autoclave y previo al tratamiento térmico correspondiente. Para comparar con los resultados obtenidos con los MCH, se sintetizaron muestras de carbón sin montmorillonita (CH) y de M sometida a los mismos tratamientos, pero en ausencia del precursor de carbón.



Figura 2.2: izquierda, autoclave o reactor hidrotérmico de 200 mL. Derecha, el vaso de teflón que se coloca en su interior.

Debido a la gran cantidad de tratamientos estudiados, los rendimientos de las síntesis fueron más dispersos que los del capítulo 1. En líneas generales, los rendimientos obtenidos fueron: 75% para la M tratada a 180 °C, 29% para los CH (carbones sin M), 54% para los MCH sin tratamiento ácido y 69% fue el rendimiento promedio de los MCH activados con ácido.

### *2.1.1: Nomenclatura de los híbridos obtenidos*

Los híbridos obtenidos se denominaron acorde a la siguiente nomenclatura: **McarbohidratoCCacX-temperatura-tiempo**. Donde M indica la presencia de montmorillonita (10 mg/mL) en la síntesis, a continuación, se indicó el carbohidrato utilizado (D, S, CEL, AM o AS) y la concentración de este (CC= 5, 10 o 25 mg/mL), luego la aplicación de ácido (acX= ac1 o ac2, cuando correspondió) y finalmente, se explicitan temperatura y tiempo de síntesis. Por ejemplo, MD10ac1-210-24 indica una síntesis utilizando M y D en concentración 10 mg/mL como materiales de partida, 0,17% V/V de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, y la aplicación de una temperatura de 210 °C durante 24 hs. En la tabla 2.1 se listan las 36 muestras sintetizadas.

Debido a que el objetivo planteado era encontrar la síntesis que aportara productos con ciertas condiciones preestablecidas (como materiales sin carbón libre, mayor superficie específica y porosidad, mayor capacidad de adsorción de TBZ y CPF, mejores propiedades de coagulación), la variación de las distintas condiciones de la síntesis generó la obtención de un gran número de materiales.

Tabla 2.1: productos obtenidos por carbonización hidrotérmica.

Material de partida	Nombre del producto	Material de partida	Nombre del producto	
M	1) M-180-16	M y S	20) MS5-180-16	
	2) M-210-24		21) MS10-180-16	
	3) Mac1-210-24		22) MS10-210-24	
	4) Mac2-210-16		23) MS25-180-16	
	5) Mac2-210-24		24) MAM10-210-16	
M y D	6) MD5-180-16	M y AM	25) MAM10-210-24	
	7) MD10-180-16		26) MAM10ac1-210-24	
	8) MD10-210-16		27) MAM10ac2-210-24	
	9) MD10-210-24		M y AS	28) MAS10-210-16
	10) MD10ac1-210-16	29) MAS10-210-24		
	11) MD10ac2-210-16	Carbohidratos sin M		30) D10-210-24
	12) MD25-180-16			31) S10-210-24
	13) MD25ac2-210-16		32) CEL10-210-24	
14) MD25ac2-210-24	33) AM10-210-24			
M y CEL	15) MCEL10-180-16		34) AM10ac2-210-24	
	16) MCEL10-210-16		35) AS10-210-24	
	17) MCEL10-210-24		36) AS10ac2-210-24	
	18) MCEL10ac1-180-16			
	19) MCEL10ac2-180-16			

## 2.2: Caracterización

Se tomaron fotografías de los materiales sintetizados y además estos fueron caracterizados mediante SEM, DRX, potencial zeta, FT-IR, medición de superficie y porosidad por adsorción de nitrógeno y espectroscopía Mössbauer. El fundamento de cada técnica y la metodología utilizada para la medición se detallan en el Anexo 2.

### 2.2.1: Imágenes de los productos obtenidos

La figura 2.3 revela los colores de los diferentes productos obtenidos hidrotérmicamente. Particularmente, el color marrón claro de M cambia a naranja, verde y blanco en los productos M-210-24, Mac1-210-24 y Mac2-210-24, respectivamente. Estos cambios de coloración se deben generalmente a cambios en el estado de oxidación del hierro estructural <sup>[114]</sup>, lo cual será explicado más detalladamente en la sección 2.2.7 de Espectroscopía Mössbauer. Los compuestos MCH muestran un color marrón oscuro (MAM10ac1-210-24) o negro (MD25-180-16) debido a la formación de



carbón durante el tratamiento, el cual recubre a M<sup>[87]</sup>. Los materiales obtenidos con CEL a 180 °C presentaron un color gris, que se adjudicó a un proceso de formación parcial de carbón, mientras que a 210 °C las muestras sí fueron negras, indicando una carbonización más avanzada (figura 2.3, imágenes inferiores).



Figura 2.3: fotografías de algunos de los productos obtenidos.

Estos resultados concuerdan con estudios previos donde se indicó que la glucosa (cuya forma más común es la D-glucosa, que es dextrosa) a 180 °C, forma CH a través de una vía que tiene como intermediario una estructura polifuránica, mientras que a mayor temperatura de síntesis se produce una aromatización y reducción de los grupos funcionales alifáticos y furánicos, como fue discutido para las hexosas en la sección de

análisis térmico del capítulo 1. Sin embargo, la celulosa al igual que la biomasa (como podrían ser los restos de hojas, plantas, cáscaras, madera), necesitan al menos una temperatura de 200 °C (por lo que se ven de color gris al utilizar 180 °C), y su carbonización lleva directamente a la formación de estructuras aromáticas. Los productos con mayor aromatización poseen una estructura más ordenada y mayor estabilidad química [88].

El análisis de estas imágenes llevó a la decisión de utilizar 210 °C y 24 hs en las síntesis posteriores, de modo de asegurar una buena formación de carbón en todos los casos.

### *2.2.2: Microscopía electrónica de barrido*

En la figura 2.4 se muestran fotografías SEM de algunos de los productos obtenidos. La figura 2.4.A corresponde a la M tratada a 180 °C (M-180-16), que reveló una morfología en capas característica de estas arcillas [115]. Los MC preparados con 5 mg/mL de carbohidratos se representan en la figura 2.4.B con la muestra MD5-180-16 que evidenció la misma morfología en capas que la muestra M-180-16. En cambio, el almidón de maíz en la muestra MAM10-210-16 (figura 2.4.C), manifestó una mayor rugosidad, probablemente debida a una mayor capa de carbón depositada sobre las láminas de M.

La concentración de carbohidrato utilizada en la síntesis, junto con el tiempo de carbonización, han sido relacionados con el tamaño de las microesferas formadas en el producto final [95]. En el presente trabajo, las muestras preparadas con una concentración de carbohidrato de 5 mg/mL (muestra MD5-180-16, en figura 2.4.B), no evidenciaron la presencia de microesferas, generadas por la carbonización hidrotérmica de carbohidratos [116], probablemente debido a la ausencia de carbón libre. En cambio, cuando la concentración utilizada se aumentó a 10 mg/mL, sí se identificaron microesferas de carbón con un tamaño de alrededor de 1 µm en algunas de las muestras (MD10ac2-210-16, en figura 2.4.D). El posterior aumento de la concentración de los carbohidratos utilizados durante la síntesis produjo un importante incremento de la cantidad y el tamaño de estas microesferas, alcanzando tamaños de alrededor de 2 µm cuando la concentración de carbohidrato fue de 25 mg/mL (MD25ac2-210-16, en figura 2.4.E).

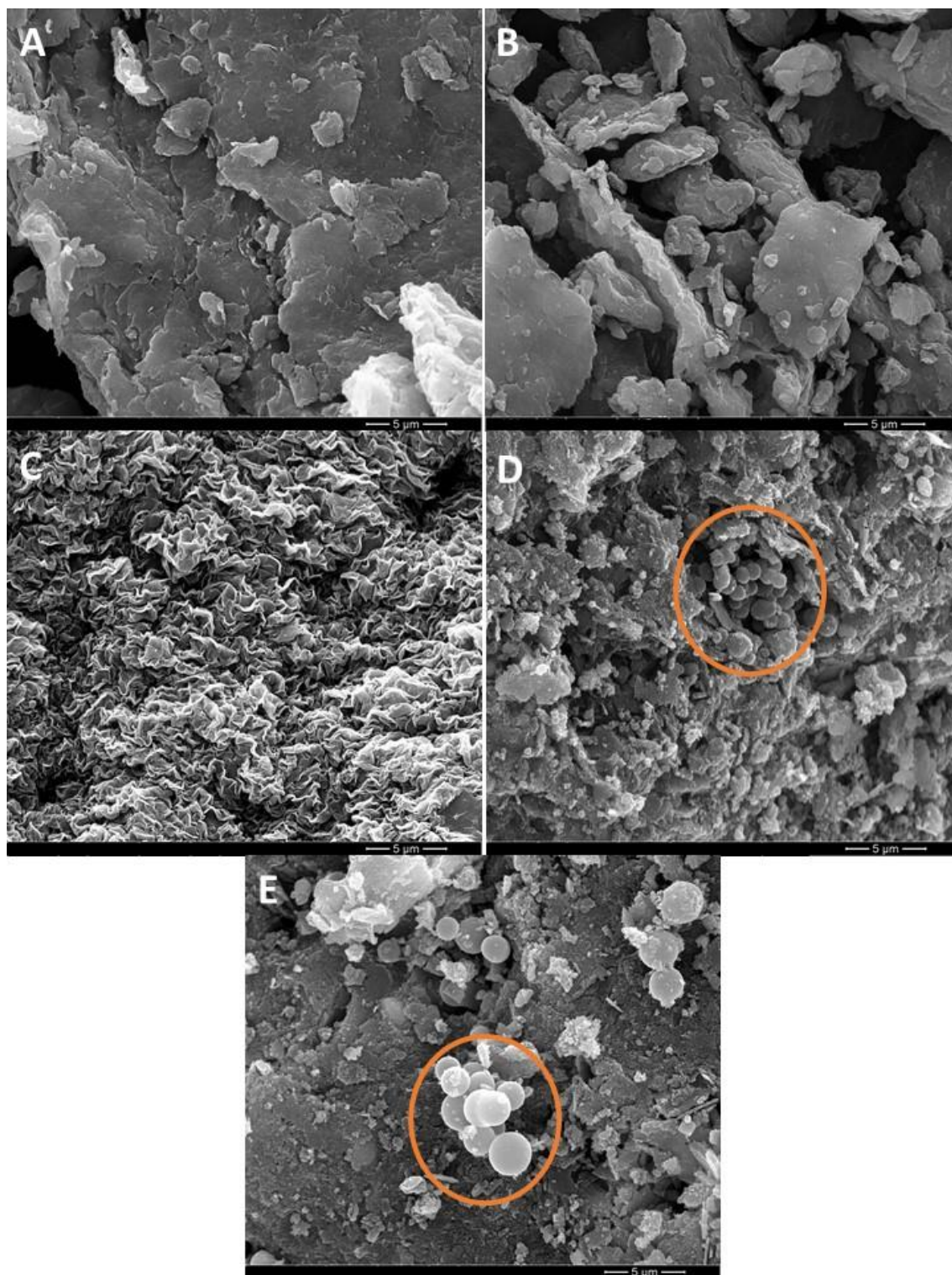


Figura 2.4: imágenes SEM de A) M-180-16, B) MD5-180-16, C) MAM10-210-16, D) MD10ac2-210-16 y E) MD25ac2-210-16. Las microsferas de carbón fueron resaltadas con círculos naranjas.

Debido a que el interés de este trabajo era lograr un material con el carbón integrado en la superficie M y no carbón aislado, la concentración de carbohidratos elegida para las siguientes síntesis fue de 10 mg/mL. Debe destacarse también que la aplicación de tratamiento ácido modifica la estructura típica de M <sup>[117]</sup>, como se discutirá en mayor profundidad en la sección siguiente de DRX, lo cual se evidencia en las figuras 2.4 D y E mediante un redondeo y disminución del tamaño de las partículas de M.

### 2.2.3: Difracción de rayos X

En la figura 2.5.A se muestran los difractogramas completos de las muestras M (para su mejor comparación con las demás), Mac2-210-24, AM10-210-24, MAM10-210-24, MAM10ac1-210-24 y MAM10ac2-210-24, donde se evidencian importantes cambios de cristalinidad entre ellos. Con el objetivo de comparar cómo afectan la pirólisis en presencia de nitrógeno (capítulo 1) y el tratamiento hidrotérmico utilizado en el presente capítulo, a la estructura de M, en la figura 2.5.B se comparan los difractogramas de NM-250-6 y M-210-24, sometidas a dichos tratamientos, respectivamente. En la figura 2.5.C se muestra el difractograma parcial (entre 3 y 15 °(2θ)) de la mezcla sonicada de M y AM, que sirve para evidenciar el corrimiento del pico correspondiente al plano 001 de la M (de 1,27 nm a 1,34 nm) generado por el ingreso de AM en su intercapa.

La muestra M presentó un difractograma típico, con sus picos correspondientes que ya han sido detallados previamente en la figura 1.3.A (capítulo 1).

Las muestras de CH tratados térmicamente, en ausencia de M, son representadas por AM10-210-24 en la figura 2.5.A, debido a la coincidencia entre los difractogramas entre los distintos CH. Ellas presentan un pico grande amorfo entre 15 y 35 °(2θ) (en este caso, con máximo en 23,4 °(2θ) o 0,38 nm), correspondiente al plano 002 de la fase de carbón grafitico con muy bajo grado de cristalinidad <sup>[35]</sup>, que no se superpone a los picos en los planos 001 y 002 de M (en 6,97 y 19,67 °(2θ), correspondientes a 1,27 nm y 0,45 nm, respectivamente), lo cual permite identificar cambios en la intercapa o espacio basal de M originados por el tratamiento hidrotérmico de formación de CH.

Previo a analizar los difractogramas de los productos MCH (figura 2.5.A), la figura 2.5.B permite comparar a la M tratada hidrotérmicamente a 210 °C (M-210-24) con la M obtenida por pirólisis a 250 °C (NM-250-6, analizada en la figura 1.3.A). Puede notarse que la estructura de M se ve más afectada con la pirólisis, deshidratándose

parcialmente la intercapa (corrimiento del pico  $d_{001}$  de 1,27 a 1,16 nm) y disminuyendo la intensidad de los picos con respecto a M, lo cual está indicando una pérdida de cristalinidad. En cambio, la estructura de M-210-24 no sufre grandes variaciones con el tratamiento hidrotérmico, ya que su difractograma es muy similar al de M (figura 2.5.A).

La estructura característica de M permaneció estable en los productos MCH después del tratamiento térmico a 210 °C (muestra MAM10-210-24, figura 2.5.A), con una gran disminución de la intensidad de los picos respecto a la M, causada por la presencia de la alta intensidad del pico de carbón amorfo, que se corrió a 0,66 nm, y se obtuvieron resultados similares para todos los productos MCH. Además, es importante señalar que el pico  $d_{001}$  de M en todos los MCH evidenció un corrimiento hacia menores ángulos, correspondiendo a 1,48 nm para el caso de MAM10-210-24, lo que indica la incorporación del CH en la intercapa, coincidiendo con lo indicado por otros autores [76,87,118].

El tratamiento de M con ácido fosfórico como agente activante (muestra Mac2-210-24, figura 2.5.A), provocó una modificación estructural mediante la lixiviación de iones  $Al^{+3}$  desde la capa octaédrica [119], originando una disminución (y/o desaparición) en la intensidad de los picos de difracción de los planos 001 y 002 a 1,27 y 0,45 nm ( $6,97$  y  $19,67$  °( $2\theta$ ), respectivamente) y en consecuencia la relajación de la estructura en el eje  $c$  de la celda unidad. Además, el tratamiento ácido origina la aparición de los picos a 0,44, 0,41 y 0,37 nm ( $20,3$ ;  $21,4$  y  $23,0$  °( $2\theta$ ), respectivamente) asignados a la fase tridimita [120–122], lo cual también se observó en las muestras con carbones hidrotérmicos y tratadas con ácido, como MAM10ac1-210-24 y MAM10ac2-210-24 (figura 2.5.A). Además, se puede notar el pico de la fase de cuarzo a 0,34 nm ( $26,5$  °( $2\theta$ )) en las muestras de M tratadas con ácido, lo cual concuerda con trabajos previos en donde este pico se sigue observando debido a que no sufre el ataque del ácido tanto como M [123]. Particularmente, la disminución en el pico de difracción correspondiente al plano 060 (0,15 nm,  $61,87$  °( $2\theta$ )) al aumentar la concentración de ácido, fue evidencia de la descomposición de la estructura cristalina de M en el eje  $b$  de la celda unidad [124].

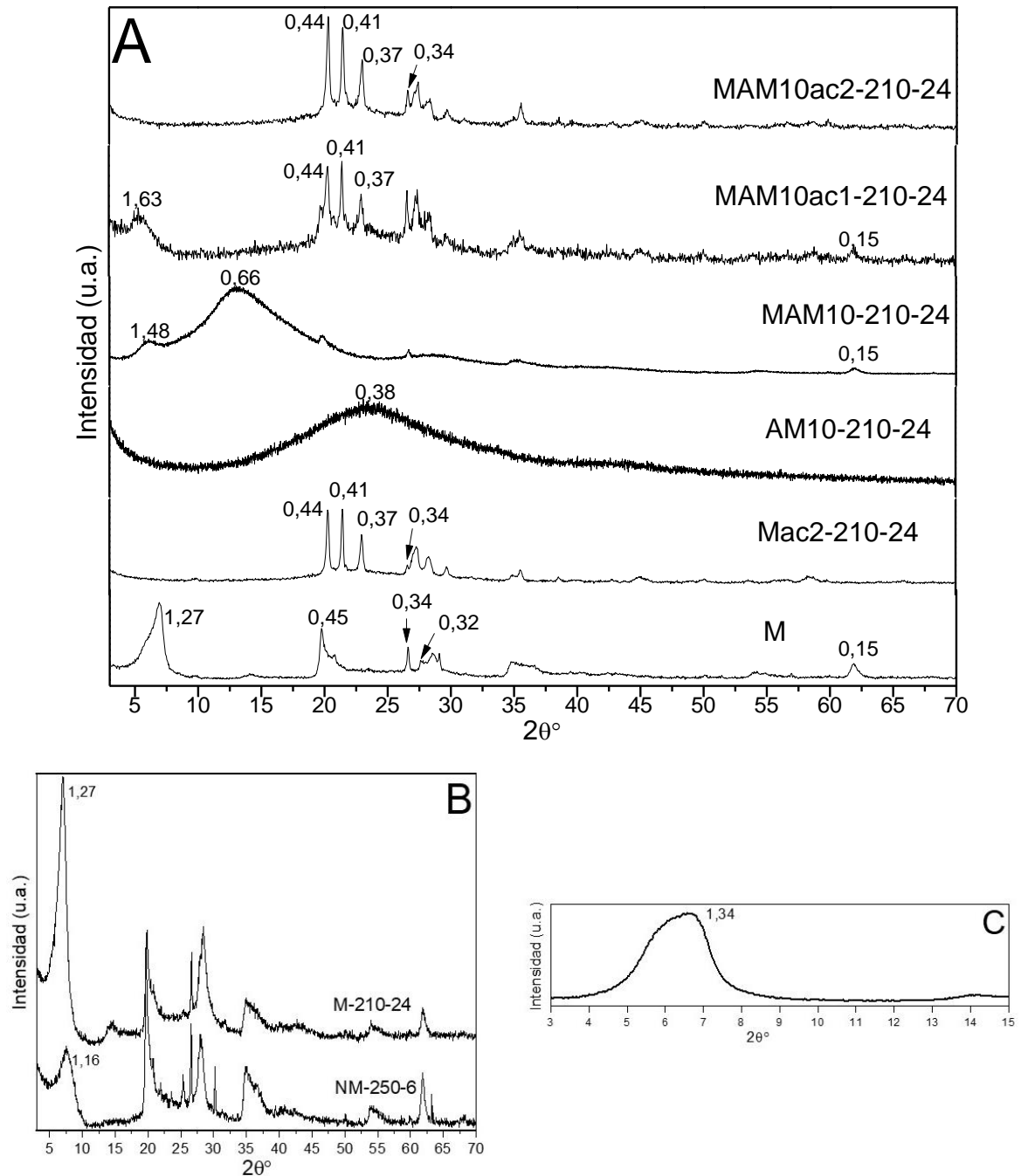


Figura 2.5: difractogramas de: A) M y de los productos indicados, donde la letra T indica fase tridimita, B) M-210-24 y NM-250-6 y C) mezcla sonicada de M+AM. Los valores indicados se encuentran en nm.

El aumento del espacio interlamilar de M en todos los productos MCH, evidenciado por el desplazamiento del pico de difracción correspondiente al plano 001 (figura 2.6), podría indicar la incorporación de carbón hidrotérmico en el espacio interlamilar de M, de acuerdo a lo observado por otros autores [76,87,118]. Particularmente, Li *et al.* (2014)

observaron una pérdida de cationes  $\text{Na}^+$  debida al ingreso del CH en la intercapa de M, lo cual también podría estar ocurriendo en las muestras de esta tesis. Esto se diferencia con los difractogramas de los MC obtenidos por pirólisis (capítulo anterior), donde solo algunos MC mostraron un corrimiento del pico correspondiente al plano 001, además de que este pico en muchos casos se encontraba desdoblado, evidenciando una intercapa no homogénea.

En la figura 2.6 se presentan los valores de  $d_{001}$  obtenidos para las muestras indicadas. El aumento de la cantidad inicial de carbohidrato (ver muestras de dextrosa en la figura 2.6), generó un aumento en el espesor de la intercapa de 0,32, 0,45 y 0,51 nm, con respecto a M, para MD5-180-16, MD10-180-16 y MD25-180-16, respectivamente. Cuando se comparan los resultados de las muestras obtenidas a partir de D y CEL (MD10-180-16 y MCEL10-180-16), se observa un mayor incremento del espacio basal para la muestra MD10-180-16. Este comportamiento podría asignarse al tamaño molecular más bajo de D con respecto a CEL, que permitiría un mayor ingreso en la intercapa previo a la carbonización. Esta observación está de acuerdo con los resultados de las mezclas utilizadas para pirólisis mostrados en las figuras 1.4 (DRX capítulo anterior) y con el difractograma de la muestra M + AM mostrado en la figura 2.5.C, en las que se evidenció el ingreso de los carbohidratos en la intercapa mediante un corrimiento y/o ensanchamiento del pico  $d_{001}$ .

El aumento de temperatura de 180 a 210 °C, con 16 hs de tratamiento, produjo diferentes espacios basales. Se encontró un aumento del espesor de la intercapa de 0,22 nm para MCEL10-210-16 con respecto a la muestra MCEL10-180-16, mientras que para la muestra MD10-180-16 el espesor de la intercapa fue alrededor de 0,07 nm mayor que el de MD10-210-16. Este comportamiento podría asignarse a los diferentes procesos de formación de carbón para D y CEL a ambas temperaturas, como se observó en la figura 2.3, donde estos procesos dieron como resultado materiales de diferentes colores. En particular para la CEL, los productos de su carbonización podrían tener un tamaño menor que la propia CEL, y ser así más probable su entrada en el espacio interlamina.

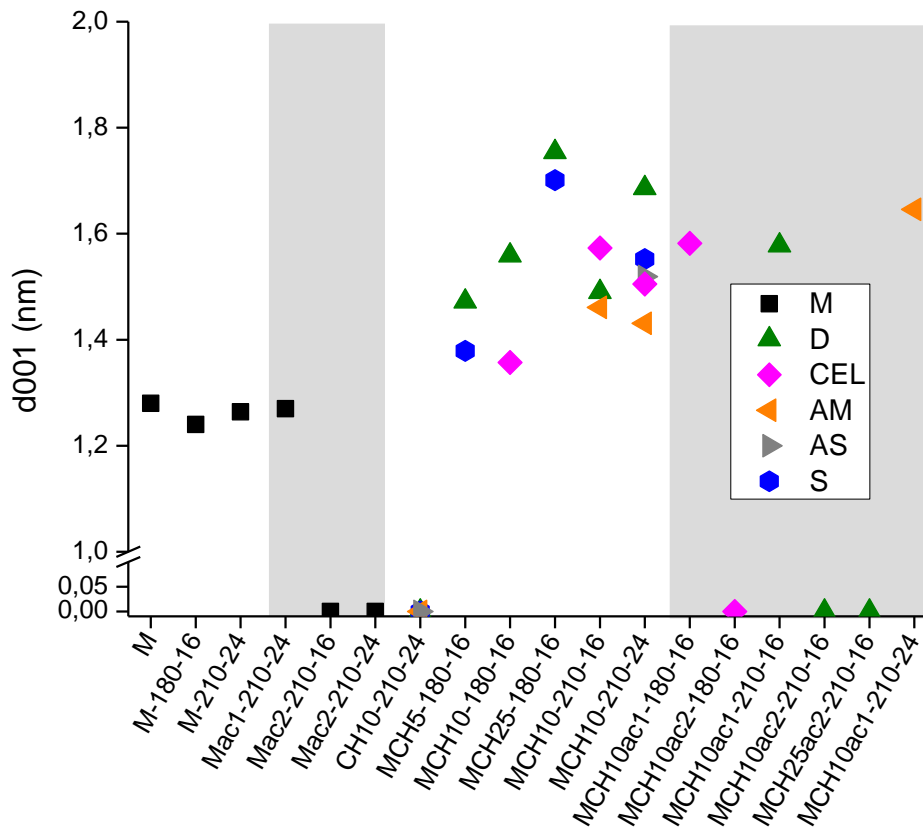


Figura 2.6: valores de d001 de las muestras indicadas. Las zonas grises son para resaltar las muestras sintetizadas con ácido.

Con respecto al tiempo utilizado en la síntesis de CH, solo se observó un aumento del espesor de la intercapa de 0,20 nm para MD10-210 cuando el tiempo de tratamiento térmico se incrementó de 16 a 24 hs, comportamiento que podría atribuirse a una mayor formación de carbón. En el resto de los casos, con 16 hs sería suficiente para la síntesis.

El uso de ácido a menor concentración (muestras ac1) en la síntesis de MCH, causó un aumento del valor d001 con respecto a las mismas muestras preparadas sin ácido. Este comportamiento se atribuyó previamente a la distensión de la estructura de M <sup>[123]</sup>. Un mayor aumento de la concentración de ácido en todas las muestras MCHac2, como se indicó en la figura 2.5 para la muestra MAM10ac2-210-24, mostró la destrucción de estructura de M con la desaparición del pico d001 y aumento de la intensidad de los picos de la fase tridimita.

#### 2.2.4: Potencial zeta

Los valores obtenidos de potencial zeta a pH 4,5 se pueden observar en la figura 2.7. Se decidió utilizar un pH ácido porque en él los carbones suelen mostrar diferencias con



respecto a la M, como se discutió en el capítulo 1. El valor de pH=4,5 fue elegido porque era el pH obtenido al resuspender en agua la mayoría de las muestras.

Como se evidenció previamente (figura 1.7, capítulo 1), M presenta un valor de -28 mV a este pH, asignado a la predominancia de las cargas negativas en las caras de las láminas con respecto a las cargas positivas de los bordes <sup>[125]</sup>.

El ligero aumento de la carga negativa advertido para las muestras de M tratada térmicamente (-35 y -30 mV para M-180-16 y M-210-24, respectivamente), no se ha podido asignar y es necesario la realización de más estudios para la comprensión de este comportamiento. Por otro lado, el tratamiento con ácido genera valores menos negativos del potencial zeta, de alrededor de -23 mV (ver Mac1-210-24 y Mac2-210-24), lo cual puede asignarse a la ruptura de la lámina octaédrica de M, principalmente por la acción del ácido <sup>[126]</sup>, que provoca la liberación de aluminios sobre su superficie <sup>[124]</sup>.

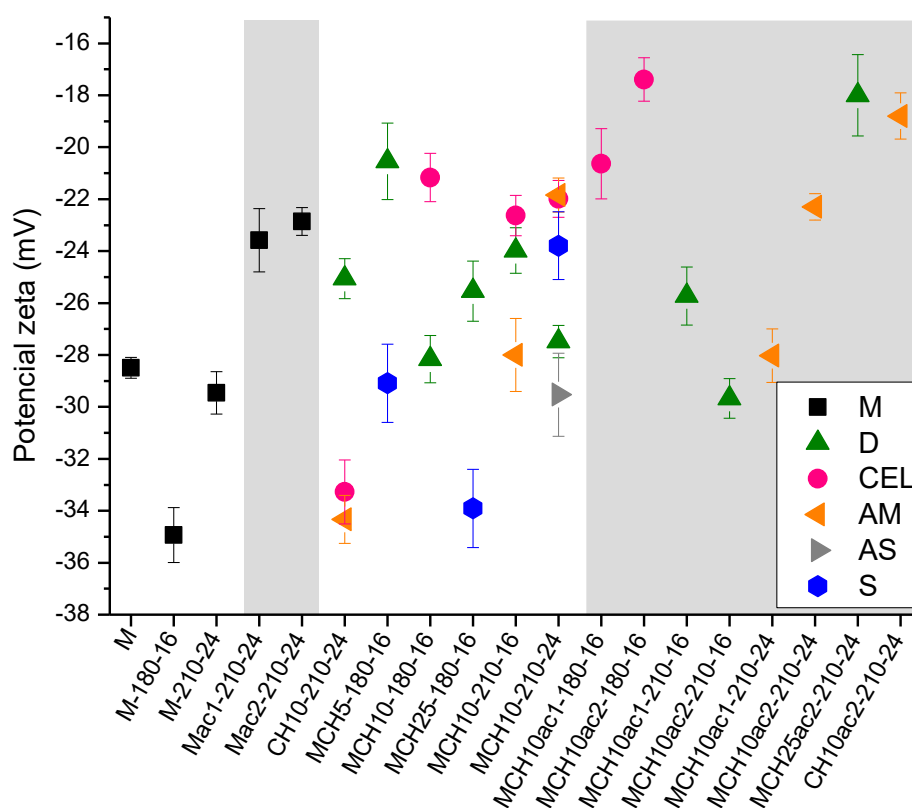


Figura 2.7: valores de potencial zeta de las muestras indicadas, a pH 4,5. Con rectángulos grises se resaltan los materiales en cuya síntesis se utilizó ácido.

Para las muestras CH10-210-24 sintetizadas a partir de AM y C (figura 2.7) el potencial zeta tomó un valor aproximado de -34 mV, mientras que cuando el carbohidrato de partida fue D, el valor de potencial zeta fue de -25 mV. En el caso de la muestra CH10ac2-210-24 partiendo de AM, el tratamiento ácido disminuyó el valor de potencial zeta negativo, alcanzando un valor de -19 mV, lo cual podría deberse a la formación de ácido carboxílico (ver sección siguiente de FT-IR), como se indicó en el capítulo 1.

El aumento de la concentración inicial de D desde 5 hasta 10 mg/mL a 180 °C y 16 hs (MCH5-180-16 y MCH10-180-16, respectivamente en la figura 2.7), generó un aumento en el potencial zeta negativo, que cambió desde -20 a -28 mV, lo cual está en línea con los valores de potencial zeta alcanzados por los CH y por M.

Si se tienen en cuenta los errores asociados a cada valor, el potencial zeta de la muestra MD25-180-16 (-28 mV) no difiere significativamente con el obtenido para el producto hidrotérmico de la dextrosa sola (D10-210-24), lo cual podría indicar la presencia de dicho producto recubriendo la superficie externa de la muestra M. Sin embargo, como este valor coincide también con el de M, no es posible asegurarlo. Además, el valor de potencial zeta de la muestra MD25-180-16 no cambió significativamente con respecto a la que se obtuvo con 10 mg/mL de dicho carbohidrato (MD10-180-16), lo que podría indicar que la superficie de M se saturó con carbón.

El aumento de temperatura de 180 a 210 °C con 16 hs de tratamiento produjo una disminución de 4 mV en el potencial zeta negativo para las muestras MD10-180-16 y MD10-210-16. Por otro lado, al incrementar el tiempo de 16 a 24 hs con el tratamiento térmico a 210 °C, se generó para las muestras sintetizadas con D un aumento del valor de potencial zeta negativo en 4 mV, mientras que cuando se utilizó AM el cambio del valor de potencial zeta fue de 6 mV hacia valores menos negativos.

Cuando los híbridos MCH se obtuvieron partiendo de 10 mg/mL de CEL o AM con un tratamiento de 24 hs y se trataron con ac2, se produjo una disminución del potencial zeta negativo con respecto al de MCH sin ácido, como fue explicado para las muestras CH y para las del capítulo 1. Sin embargo, cuando se utilizaron 10 mg/mL de D, el aumento en la concentración de ácido generó un aumento del potencial zeta negativo de 3 mV, aunque al utilizar 25 mg/mL de D y 24 hs, el potencial zeta alcanzó valores menos negativos.

En resumen, todas las muestras presentaron valores de potencial zeta negativos, lo cual ha sido adjudicado a la presencia de grupos ácidos oxigenados (entre otros) en sus

superficies debido al carbón <sup>[127]</sup>, además de a la superficie cargada negativamente de M. El análisis de los híbridos MD llevó a la conclusión de que los valores de potencial zeta obtenidos para M, las muestras MD partiendo de 10 o 25 mg/mL de D y el CH (D10-210-24), no cambian significativamente. Por lo tanto, dado que la concentración de 25 mg/mL no provoca nuevas características en el MCH, se decidió de estos resultados utilizar la concentración de 10 mg/mL de carbohidrato, lo cual concuerda con los resultados de SEM explicados previamente. Con respecto a las condiciones utilizadas, los factores que mostraron mayores diferencias en los valores de potencial zeta son el carbohidrato empleado como precursor y la aplicación de ácido.

### *2.2.5: Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier*

En la figura 2.8 se muestran los espectros infrarrojos (FT-IR) de M, Mac1-210-24, MCEL10-210-24, CEL10-210-24, MCEL10-180-16, MCEL10ac1-180-16 y MCEL10ac2-180-10, que se utilizaron para ejemplificar los efectos que causan los distintos tratamientos empleados sobre las muestras.

El espectro de M presentó las bandas características de la montmorillonita <sup>[128-131]</sup>: una banda entre 3500 y 3300  $\text{cm}^{-1}$  (centrada en 3436  $\text{cm}^{-1}$ ), asignada a estiramientos OH y deformación de OH (1640  $\text{cm}^{-1}$ ); bandas correspondientes al estiramiento (3633  $\text{cm}^{-1}$ ) y deformación (932  $\text{cm}^{-1}$ ) de las vibraciones Al-OH-Al, deformación Al-OH (1111  $\text{cm}^{-1}$ ) y estiramientos SiO<sup>-</sup> (1251  $\text{cm}^{-1}$ ). Además, un pico pequeño a 1841  $\text{cm}^{-1}$  está presente en todos los espectros y ha sido asignado a la flexión OH- del feldespato <sup>[132]</sup>, que es una impureza (5%) de M <sup>[69]</sup>. La muestra Mac1-210-24 presentó solo una diferencia con respecto a M (figura 2.8.A), que es un decrecimiento leve en la intensidad relativa de las bandas Al-OH-Al (3633 y 932  $\text{cm}^{-1}$ ), lo cual indica que el tratamiento ácido ataca preferencialmente a las capas octaédricas de M <sup>[133,134]</sup>, en coincidencia con lo indicado en la sección de potencial zeta.

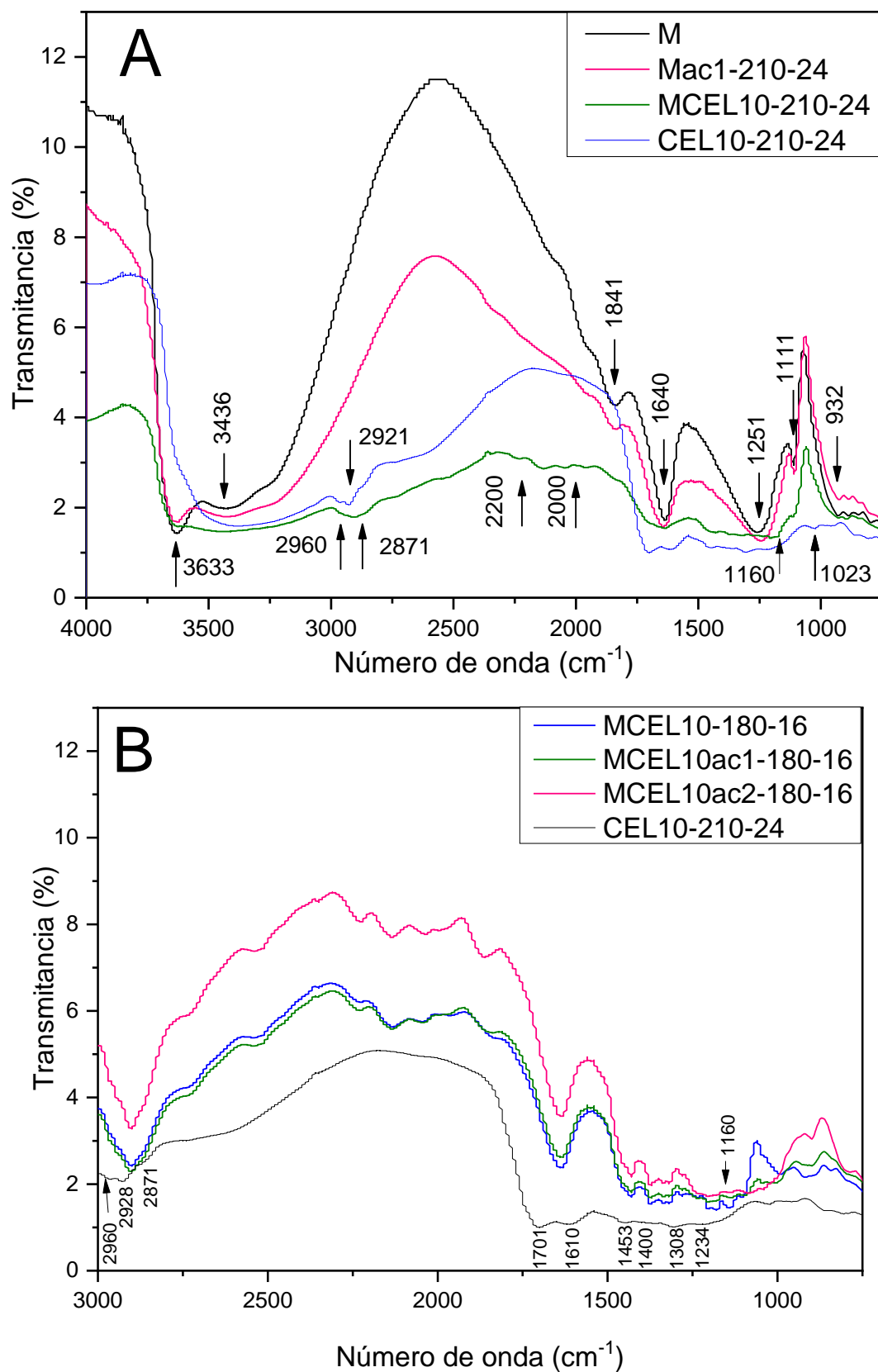


Figura 2.8: espectros FT-IR de las muestras indicadas.

El carbón hidrotérmico CEL10-210-24, que se muestra en ambas partes de la figura 2.8.A, reveló bandas típicas de un polisacárido hidrotérmicamente carbonizado: bandas de grupos alifáticos, aromáticos y muchos grupos oxigenados [127,135]. Puntualmente, las bandas que se observan son de oxhidrilos (estiramiento O-H a  $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ ), estiramiento C-O de alcoholes ( $1023\text{ cm}^{-1}$ ), estiramiento simétrico y asimétrico de C-H ( $2960, 2928$  y  $2871\text{ cm}^{-1}$ ), flexiones C-H de compuestos alifáticos y aromáticos ( $1453$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ ), estiramiento C=O de ácidos carboxílicos ( $1701\text{ cm}^{-1}$ ), estiramiento C-O en éteres aromáticos y fenoles ( $1308, 1234\text{ cm}^{-1}$ ) y estiramiento C=C del esqueleto aromático ( $1610\text{ cm}^{-1}$ ).

Los espectros infrarrojos de los híbridos MCH pueden ser considerados espectros mezcla del de M y el del carbón hidrotérmico, descritos en los párrafos anteriores. Sin embargo, en la figura 2.8.A se muestra como ejemplo el espectro de MCEL10-210-24 en el que, adicionalmente a las bandas de M y de CEL10-210-24, se observan tres picos entre  $2200$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$ , que pueden asignarse al estiramiento Si-H en silanos [136], lo cual indica la formación de enlaces químicos entre la arcilla y el carbohidrato durante la carbonización.

La figura 2.8.B expone los espectros FT-IR de híbridos sintetizados a partir de celulosa, con tratamiento a  $180\text{ °C}$  por 16 hs, con y sin activación ácida. Cuando se utilizó una temperatura de tratamiento de  $210\text{ °C}$  (figura 2.8.A), se obtuvo un mayor grado de carbonización y aromatización que al usar  $180\text{ °C}$ . Esto se evidencia porque la muestra preparada a  $180\text{ °C}$  presenta una mayor intensidad en las bandas de anillo de piranosa (C-O-C) a  $1160\text{ cm}^{-1}$  y otras bandas en la misma región, correspondientes a vibraciones C-O, que la muestra preparada a  $210\text{ °C}$ . La cantidad de ácido utilizada mostró un efecto menor que la temperatura empleada, pero actuando en el mismo sentido, lo cual se refleja en la ligera disminución en la intensidad relativa de las bandas en la región  $1200-1000\text{ cm}^{-1}$  para las muestras preparadas en presencia del ácido con respecto a las MCH sin ácido.

### *2.2.6: Superficie y porosidad por adsorción de Nitrógeno*

Se realizaron isotermas de adsorción de nitrógeno con el objetivo de estudiar variaciones en la superficie específica y porosidad de las muestras, para lo cual se determinó la superficie BET (figura 2.9) y el volumen total de poros (figura 2.10).

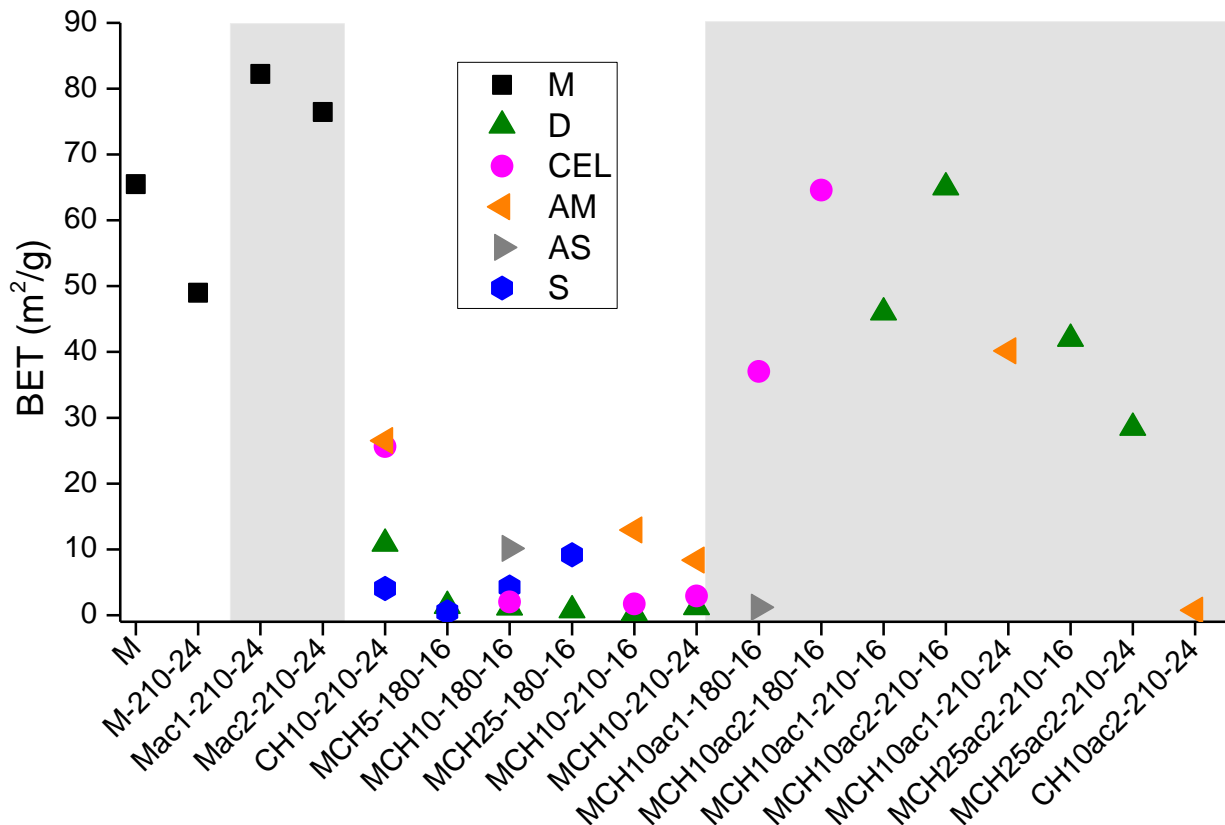


Figura 2.9: superficies específicas (BET) de las muestras indicadas. Las zonas grises indican las muestras sintetizadas con ácido.

La M usada en este trabajo presentó un valor de superficie específica de 66 m<sup>2</sup>/g, mientras que el tratamiento hidrotérmico a 210 °C causó la reducción del valor de superficie de M, alcanzando un valor de 50 m<sup>2</sup>/g. Contrariamente, para una bentonita australiana se halló un aumento en la superficie específica cuando se la trató térmicamente a 100 o 200 °C [101]. Por lo tanto, no pudo asignarse de manera precisa la causa de la disminución del valor de la superficie, pero podría deberse al error propio del método.

Por otro lado, cuando el tratamiento hidrotérmico se realizó a 210 °C en presencia de ácido fosfórico, se observó un aumento en el valor de superficie específica, alcanzando para las muestras Mac1 y Mac2 valores de alrededor de 80 m<sup>2</sup>/g. El aumento en la superficie específica de M luego de la activación ácida fue explicado mediante dos etapas: 1) un intercambio de protones por los cationes interlaminares, llevando al envejecimiento del material por el intercambio de protones superficiales e interlaminares por iones de las capas tetraédricas y octaédricas (Mg<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> y Al<sup>+3</sup>) y 2) la disolución parcial de las capas de la arcilla, con una consecuente fracción de material amorfo [119,137]. Además, para la muestra Mac1 la estructura se conservó a pesar del tratamiento

ácido, pero no así para la Mac2, como fue descrito en las secciones de DRX y de FT-IR.

Los híbridos MCH presentaron valores de superficie específica menores a la de M, y al aumentar la concentración de carbohidrato inicial (en la figura 2.9 se observa para D y S a 5, 10 y 25 mg/mL, a 180 °C y 16 hs de tratamiento) no se observaron cambios significativos ( $BET < 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Este comportamiento fue atribuido a la obstrucción de los poros por la formación de CH [87].

La presencia de ácido en la síntesis de los MCH produjo un aumento en la superficie específica con la concentración de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , excepto para el caso de AS en el que no se observaron diferencias significativas. El aumento de superficie específica podría deberse a la pérdida parcial de la estructura de M, en la que se liberan principalmente Al de la capa octaédrica, trayendo como consecuencia nuevos grupos Al-OH y Si-OH, que cambiarán las propiedades adsorptivas de M [119]. La evaluación del efecto de la cantidad de carbohidrato inicial en el valor de superficie específica, de modo diferente a lo que ocurrió en ausencia de ácido, mostró un descenso significativo de la superficie específica (de 65 a 43  $\text{m}^2/\text{g}$  para MD10ac2-210-16 y MD25ac2-210-16, respectivamente). Junto con el error experimental, esto podría indicar que la cantidad de ácido utilizada fue eficiente para atacar a las muestras con 10 mg/mL de D, pero no alcanzó para la de 25 mg/mL, debido a que en este último caso la superficie de M está más cubierta por productos de los carbohidratos. Es también notable que un aumento del tiempo de tratamiento de 16 a 24 hs con 210 °C, evaluado para MD25ac2-210, generó una disminución de la superficie específica desde 43 a 29  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Los carbones hidrotérmicos (CH) suelen poseer superficies específicas bajas independientemente del carbohidrato inicial [91]. Al sintetizarlo en presencia de ácido esta superficie no mejoró (ver en la figura 2.9 las muestras CH10-210-24 y CH10ac2-210-24). Además, puede notarse que los CH sintetizados con CEL y AM presentaron valores de superficie específica ligeramente superiores a aquellos con los otros carbohidratos iniciales.

En la figura 2.10 se encuentran los volúmenes totales de poro (VTP) de las muestras indicadas. Se observa que la muestra M-210-24 posee menor VTP que M, lo cual concuerda con el menor valor de BET encontrado para la primera. Al realizar la activación ácida el VTP aumenta, lo cual puede adjudicarse a la formación de sílica porosa, como ha sido observado para la M tratada con HCl [138], y en la disminución de

intensidad, o desaparición, de los picos de difracción de la M en los difractogramas de la figura 2.5.A.

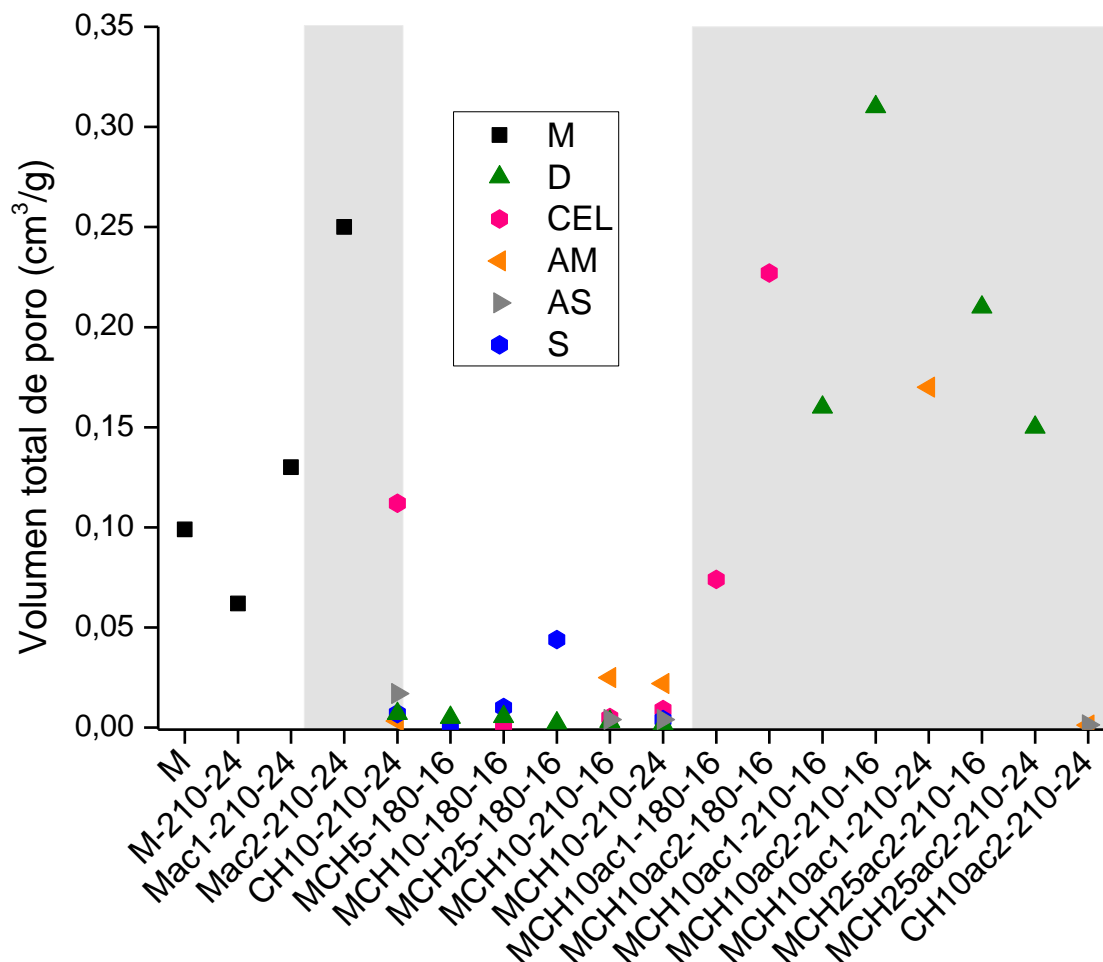


Figura 2.10: volúmenes totales de poros de las muestras indicadas. Las zonas grises indican las muestras sintetizadas con ácido.

El descenso en la superficie específica para las muestras MCH, discutido en los párrafos anteriores, se debe a la obstrucción de poros de M por el CH, lo cual se evidencia también en la disminución de VTP. Por otra parte, la mayoría de los MCH activados con ácido llegaron a valores de VTP mayores que el de M, aun cuando su valor de BET no fue mayor al de la arcilla, y el incremento se relacionó con la concentración de ácido empleada. El valor inferior de VTP obtenido para MCH25ac2 respecto a MCH10ac2 fue asociado a una mayor obstrucción de los poros en la primera muestra, debido a una mayor deposición de CH.



Para los CH, el VTP fue bajo independientemente del carbohidrato inicial o de la utilización de ácido.

En resumen, la utilización de ácido en las síntesis genera para los MCH cierta recuperación de la superficie específica y porosidad que M perdió con la síntesis de carbón en su superficie.

### *2.2.7: Espectroscopía Mössbauer*

Se decidió utilizar espectroscopía Mössbauer debido a la diferencia de color obtenida para las M tratadas con ácido (Mac1-210-24 fue verde y Mac2-210-24 fue blanca, figura 2.3), que podría estar relacionada con un cambio en el estado de oxidación del hierro presente en la estructura de M. La figura 2.11 muestra los espectros Mössbauer junto con el ajuste propuesto (la intensidad mostrada es relativa, o normalizada, con respecto al fondo), mientras que los parámetros hiperfinos de cada uno de los entornos sugeridos junto con el área espectral relativa son presentados en la tabla 2.2. Para el ajuste de M fue necesario considerar un sitio de relajación paramagnética, típico de arcillas con concentración relativamente baja de Fe, lo que produce que parte del Fe no pueda acoplarse y dar señal en dobletes o sextetos. Esto no hizo falta en las otras muestras, lo que revela una modificación de los entornos de Fe durante los tratamientos.

Las M tratadas con ácido mostraron diferencias en la distribución de Fe respecto a la M natural. Los sitios de  $Fe^{+3}$  en los sitios octaédricos de las muestras tratadas presentaron un desdoblamiento cuadrupolar mayor que el de la M, indicando que la adición del ácido produjo una distorsión de la geometría de la arcilla. Además, en las muestras tratadas con ácido se observa la presencia de  $Fe^{+2}$  y de un nuevo sitio de  $Fe^{+3}$ , con parámetros hiperfinos no acordes a los de la M. La presencia de  $Fe^{+2}$  se debe a procesos que ocurren durante la síntesis de los adsorbentes <sup>[139]</sup>, que en este caso es asignado a que al consumirse el oxígeno inicial que había en el autoclave la atmósfera remanente es reductora, permitiendo que el  $Fe^{+3}$  (que debido a la rotura de la estructura de la arcilla por el tratamiento ácido y/o por la sonicación, quedó disponible para reaccionar) se reduzca a  $Fe^{+2}$ . Teniendo en cuenta que el  $Fe^{+2}$  suele generar color verde y que la mayor concentración de este ion se encontró para Mac2-210-24 (tabla 2.2), la aparición de color verde en esta muestra se debería al  $Fe^{+2}$ . En la muestra Mac1-210-24 el cambio de coloración hacia el blanco también se debería a la reducción del  $Fe^{+3}$ , solo que la concentración de  $Fe^{+2}$  no sería la suficiente para evidenciar una coloración

verde. La generación del nuevo sitio de Fe<sup>+3</sup> podría estar asociada a la formación de productos intermedios, como fue observado luego de tratar la misma montmorillonita a 600 °C [54].

Tabla 2.2: parámetros hiperfinos de las muestras indicadas, donde  $\delta$  y  $\Delta$  representan el corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar, en mm/s, respectivamente, y AER representa el área espectral relativa.

Muestra	Sitio Fe <sup>+3</sup> (I) octaedro			Sitio Fe <sup>+3</sup> (II) octaedro			Sitio Fe <sup>+3</sup> (III) tetraedro			Relajación paramagnética		
	$\delta$	$\Delta$	AER	$\delta$	$\Delta$	AER	$\delta$	$\Delta$	AER	$\delta$	$\Delta$	AER
M	0,36	0,51	53±3	0,38	1,16	22±3	0,10	0,045	3±1	0,35	0,05	22±2
	Sitio Fe <sup>+3</sup> (I)			Sitio Fe <sup>+3</sup> (II)			Sitio Fe <sup>+3</sup> (III)			Sitio Fe <sup>+2</sup> (I)		
Mac1-210-24	0,38	0,60	77±8	0,24	1,78	10±2	0,39	2,32	3±1	1,37	2,42	10±3
Mac2-210-24	0,40	0,60	87±8	0,35	1,69	7±2	0,38	3,04	3±1	1,53	2,88	3±1

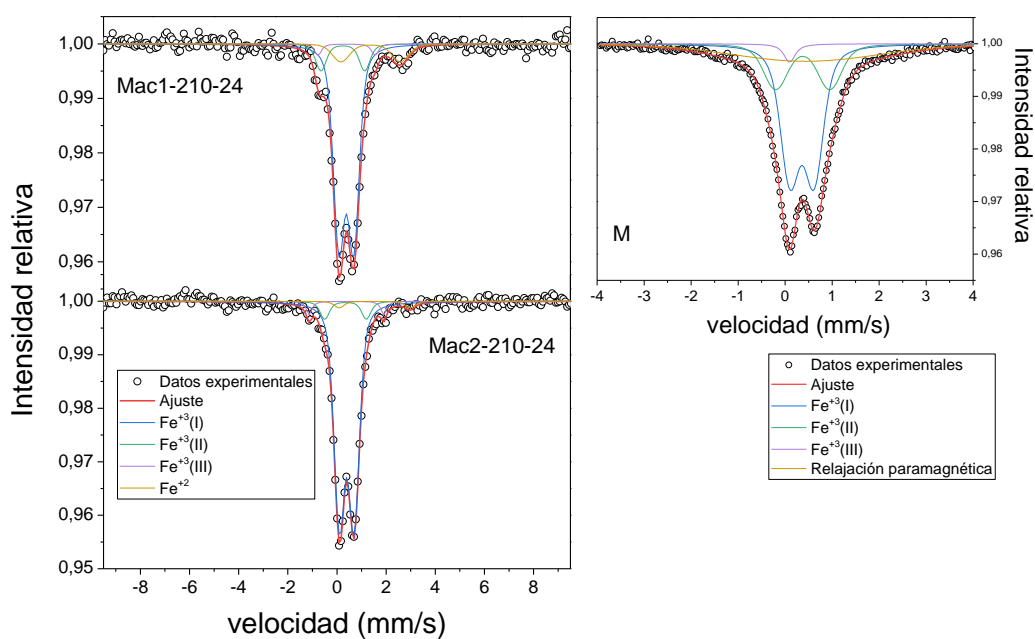


Figura 2.11: espectros Mössbauer de M, Mac1-210-24 y Mac2-210-24.

### 2.3: Adsorción de pesticidas

Se realizaron adsorciones de TBZ y CPF sobre algunos materiales sintetizados, utilizando una concentración inicial de pesticidas de 25 mg/L. Los experimentos de adsorción se realizaron en *batch* y por duplicado, empleando distintos adsorbentes, con una relación sólido/líquido = 8 mg/mL, durante 24 hs en agitación continua (150 rpm) a 25 °C al pH de la solución (entre 6 y 7). Luego de cada ensayo, las

suspensiones se centrifugaron a 14000 rpm por 15 min para separar el sólido y se realizó la cuantificación en los sobrenadantes por HPLC (ver Anexo 2).

Se calcularon porcentajes de adsorción mediante la siguiente ecuación:

$$\text{adsorción (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100 \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde  $C_o$  es la concentración inicial de contaminante y  $C_e$  la concentración en el equilibrio (concentración remanente en la solución luego del ensayo de adsorción). En este caso, ambas se encuentran en mg/L.

Los resultados de adsorción se muestran en la figura 2.12. Se eligieron para estos experimentos algunas muestras representativas, ya que no se hallaron grandes diferencias entre las caracterizaciones de los materiales. En el caso de M el porcentaje de adsorción de TBZ encontrado (cerca de 100 %) coincidió con el indicado en trabajos previos [25] y el principal mecanismo asignado fue el intercambio catiónico de TBZ con los iones interlaminares (principalmente  $\text{Na}^+$ ) de la intercapa, además de adsorción en la superficie externa con carga negativa de M del TBZ protonado [72]. Para CPF el porcentaje de adsorción en M también alcanzó el 100 % y su mecanismo fue asignado previamente a una interacción física con la superficie de M [140]. Esta interacción ocurriría de modo similar a la condensación capilar, en la que la fase orgánica de CPF condensaría en la fase acuosa dentro de los poros del adsorbente y no se vería influenciada por propiedades superficiales de M (como carga, CIC).

El tratamiento térmico en M-210-24 y los tratamientos térmico y ácido realizados en la muestra Mac1-210-24 produjeron para ambos pesticidas un porcentaje de adsorción similar al obtenido para M. Esto podría atribuirse a que el espacio interlaminar y la carga superficial de los materiales no sufren modificaciones demasiado importantes con respecto a M (ver resultados DRX y potencial zeta), a pesar de que la superficie específica aumentó en Mac1-210-24 con respecto a M. Sin embargo, la disminución del valor de superficie específica y VTP para los híbridos MD sin activación ácida parecería ser responsable de la disminución de la adsorción de ambos pesticidas.

En las muestras MD10ac2-210-16 y MD25ac2-210-16, en las cuales se preservó la carga superficial negativa y donde la destrucción de la intercapa de M podría estar compensado por los aumentos de la superficie específica y VET, no se modificaron los porcentajes de adsorción comparados con los de M. Sin embargo, el hecho de que la

intercapa colapsó parece haber influido en la disminución del porcentaje de adsorción de CPF (85%) en MD25ac2-210-24, respecto al de la muestra M (100%).

Los altos porcentajes de adsorción que mostraron los MCH para ambos pesticidas alentaron a la continuidad de su estudio.

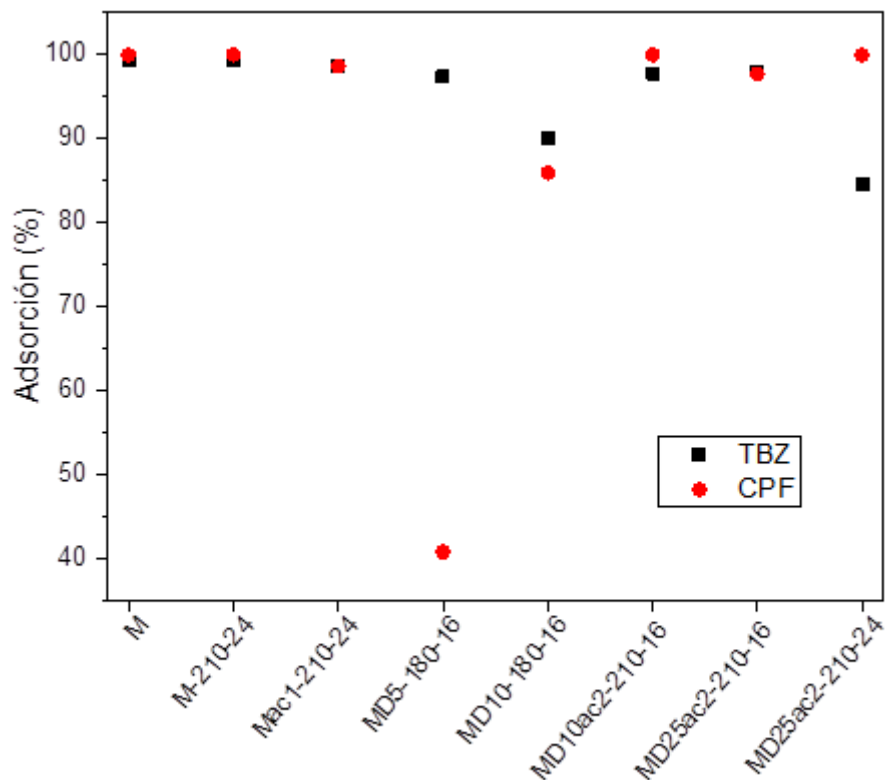


Figura 2.12: porcentajes de adsorción de TBZ y CPF de muestras seleccionadas.

## 2.4: Pruebas de coagulación

Se estudió la capacidad de coagulación de los materiales adsorbentes ya que es una propiedad muy importante a la hora de separarlo (con el contaminante retenido) del medio. La capacidad de coagular (decanar) se evaluó para M, Mac1-210-24, MD10-210-24 y MD25ac2-210-24. Para ello, se suspendieron 0,12 g de cada muestra en 10 mL de agua destilada. Luego se taparon los tubos y se los mantuvo estáticos. Se tomaron fotografías de estos tiempos: 0, 24 y 48 hs.

Los resultados se presentan en la figura 2.13, donde se nota en todas las muestras la clarificación de la solución con el tiempo. La activación de M, en la muestra

Mac1-210-24, mejoró su capacidad de coagular, lo cual se observó más marcadamente luego de 48 hs. Sin embargo, ambos MCH evidenciaron mayor transparencia luego de 24 hs, siendo MD25ac2-210-24 la muestra que mejor coagulación mostró. Como MD25ac2-210-24 presenta un perfil carbonoso más marcado que MD10-210-24 (mayor cantidad de carbón debido a la mayor concentración inicial de D, mayor superficie específica y porosidad por la activación ácida), se le adjudicaron sus mejores propiedades de coagulación a la parte carbonosa del híbrido.

Estos resultados fueron prometedores, pero hay que tener en consideración que se realizaron en agua destilada. Luego de la adsorción de un contaminante específico proveniente de un efluente real, la coagulación podría verse afectada, con lo que para su aplicación tecnológica se deberían realizar previamente más ensayos con las condiciones reales (contaminante, temperatura, pH, etc.).

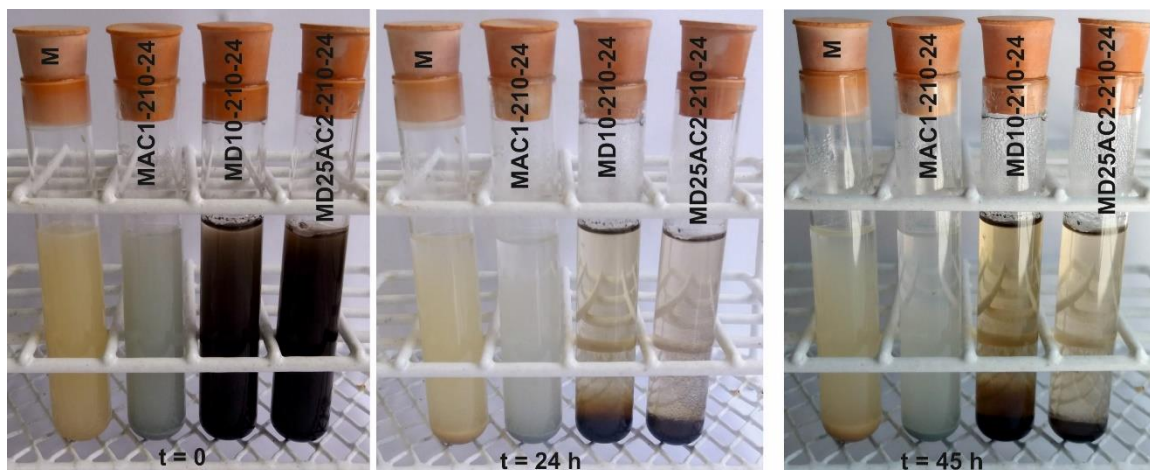


Figura 2.13: ensayos de coagulación de las muestras indicadas a tiempo 0 (la foto de la izquierda), 24 hs (foto del medio) y 48 hs (foto de la derecha).

## 2.5: Conclusiones parciales

En este capítulo se sintetizaron materiales empleando un método más económico que la pirólisis del capítulo 1: la carbonización hidrotérmica. Mediante variaciones en las condiciones de síntesis (tipo y concentración de carbohidrato, temperatura y tiempo de síntesis, activación ácida, concentración de ácido) se obtuvieron diversos productos de arcilla (M), carbón (CH) e híbridos arcilla-carbón (MCH). Se obtuvieron rendimientos de síntesis aceptables, aunque menores que los obtenidos por pirólisis.

Se caracterizaron y compararon los materiales obtenidos, de modo de elegir condiciones de síntesis consideradas óptimas para conseguir materiales con carbón distribuido de forma relativamente homogénea en la superficie de M, que no se encuentre como esferas libres; y con superficies específicas elevadas, sin utilizar métodos muy costosos o perjudiciales para el ambiente. Además, se buscó que los productos fueran capaces de adsorber pesticidas y con potencialidad de ser empleados en efluentes reales.

Con respecto a la concentración de carbohidrato, el uso de 10 mg/mL permitió mantener una baja cantidad de carbón libre en los productos (SEM). Las imágenes de los productos obtenidos con CEL permitieron notar que utilizando como temperatura y tiempo de síntesis 210 °C y 24 hs, respectivamente, se aseguraba la carbonización de los carbohidratos utilizados para la producción de MCH.

Por DRX se evidenció que la estructura característica de M se mantuvo en los MCH, con una pérdida de cristalinidad debida a la fase carbón, con excepción de las muestras con tratamiento ac2, en las cuales la intercapa de M se destruyó y no se observó pico d001. Se comprobó la presencia de carbón en el espacio basal de M, en los materiales híbridos MCH, a través de los mayores valores de d001 obtenidos.

Todos los materiales mostraron superficies cargadas negativamente, lo cual ha sido adjudicado a la presencia de grupos ácidos oxigenados en sus superficies, con valores de potencial zeta entre -17 y -38 mV. Los MCH tuvieron, en la mayoría de los casos, valores de potencial zeta menos negativos que M a pH 4,5. Dado que los valores de potencial zeta de las muestras MD10-180-16 y MD25-180-16 fueron muy similares, se propuso 10 mg/mL como la óptima concentración de D para utilizar, lo cual concuerda con los resultados de SEM. Con respecto a los tratamientos utilizados, los que mostraron mayores diferencias en los valores de potencial zeta fueron el tipo de carbohidrato utilizado y la aplicación de ácido.

Por FT-IR se observó que los nanocompuestos poseen bandas características tanto de M como de CH y se evidenció la existencia de un enlace químico entre M y CH. Se verificó un mayor grado de carbonización y aromatización en los productos al utilizar 24 hs y ac2 en la síntesis. Además, el tratamiento ácido permitió aumentar la superficie específica y porosidad de los materiales. Se observó por espectroscopía Mössbauer la presencia de  $Fe^{+2}$  y de un nuevo sitio  $Fe^{+3}$  en las M tratadas con ácido con respecto a M.

Los ensayos de adsorción de TBZ y CPF mostraron que los nanocompuestos evaluados (MD5-180-16, MD10-180-16, MD10ac2-210-16, MD25ac2-210-16 y MD25ac2-210-24) presentan capacidades de adsorción similares a las de M para ambos pesticidas (superiores a 85% en todos los casos, excepto para la adsorción de CPF en MD5-180-16). Además, se obtuvo una mejor capacidad de coagulación para los MCH evaluados, tanto a las 24 como a las 48 hs, respecto a la de M. Estos resultados junto con el hecho de que su costo de síntesis -calculado del costo de los materiales de partida (dentro de los carbohidratos los que tuvieron menor costo fueron D, S y AM) y de la energía utilizada (para sonicar, agitar y hornear)- no es muy alto y cuenta con la ventaja adicional de un bajo impacto ambiental, alentaron la continuación del estudio de materiales híbridos montmorillonita-carbón hidrotérmico como adsorbentes con posibilidades de aplicación tecnológica.

## **CAPÍTULO 3: Nanocompuestos montmorillonita/carbón hidrotérmico activados: síntesis, caracterización, adsorción de norfloxacin y de oxitetraciclina**

En este capítulo se eligieron las condiciones óptimas propuestas en el capítulo anterior para generar híbridos MCH y se estudiaron formas de aumentar sus superficies específicas, utilizando distintas condiciones de activación.

Debido a que en el capítulo anterior se mostró una relación directa entre los dos valores de concentración de  $H_3PO_4$  utilizados en la síntesis y el valor de superficie específica obtenido, se decidió realizar una activación ácida con la concentración ac1 del capítulo 2 y con una superior a las utilizadas previamente, la cual se denominó ac3. Esta activación se realizó durante el tratamiento térmico, con el agregado de ácido previamente al cerrado del autoclave. La concentración ac1 se eligió para poder comparar con las muestras del capítulo anterior, ya que a las de este capítulo se les realizó además un lavado con etanol:agua durante la filtración, lo cual podría aumentar la superficie específica. Además, se ensayó una activación térmica posterior al tratamiento hidrotérmico, a 500 °C durante 1 h en atmósfera de nitrógeno, utilizando el horno de la figura 1.2. Esta temperatura fue elegida de manera de preservar la estructura de la montmorillonita, la cual es atacada de manera importante a mayor temperatura (como ocurrió en la sección DRX capítulo 1, figura 1.3.A, donde a 600 °C se modificó la estructura de M).

La importante utilización de los antibióticos pertenecientes al grupo de fluoroquinolonas en infecciones humanas y animales, y su localización en aguas superficiales y subterráneas <sup>[141–143]</sup> ha generado gran preocupación sobre su efecto en la salud pública. Esto se evidencia con los numerosos estudios realizados sobre el destino y efectos de estos compuestos químicos en los ambientes acuáticos <sup>[144–148]</sup>. Estos antibióticos son muy estables químicamente, no se hidrolizan, favorecen la resistencia bacteriana y poseen un perfil ecotóxico desfavorable <sup>[149–151]</sup>, lo que aumenta la necesidad de eliminarlos del ambiente. Los dos antibióticos más utilizados de este grupo son la ciprofloxacina y la norfloxacina. La norfloxacina (NOR, 1-Etil-6-fluoro-1,4-dihidro-4-oxo-7-(1-piperazinil)-3-ácido quinolincarboxílico) posee la estructura molecular que se muestra en la figura 3.1. La molécula de NOR posee dos valores de  $pK_a$ : uno a 6,22 que corresponde a su grupo ácido y otro a 8,51 que



corresponde al grupo amino. Por lo tanto, a pH inferiores de 6,22 posee carga positiva, entre pH 6,22 y 8,51 es una molécula zwitteriónica y a valores superiores de 8,51 presenta carga neta negativa. En particular para la NOR se han reportado concentraciones de  $2,2 \times 10^{-8}$  –  $3,6 \times 10^{-6}$  mM en agua superficial y  $1,4 \times 10^{-8}$  –  $1,5 \times 10^{-7}$  mM en agua subterránea [150].

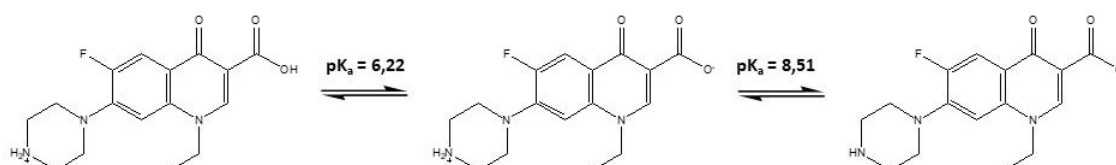


Figura 3.1: equilibrio ácido base de la molécula de norfloxacin.

El grupo de antibióticos de las tetraciclinas es ampliamente utilizado contra bacterias Gram positivas y Gram negativas, en infecciones humanas y animales, y suelen ser utilizadas como promotores de crecimiento [152,153]. Los miembros de este grupo están compuestos por una estructura de anillo de naftaleno, son relativamente estables en ácidos y son moléculas anfóteras [151]. Además, pueden formar complejos quelatos con iones metálicos divalentes y  $\beta$ -dicetonas, y pueden unirse fuertemente a proteínas y a grupos silanos [151]. La oxitetraciclina (OXT, 4-(dimetilamino)-1, 4, 4a, 5, 5a, 6, 11, 12a-octahidro-3, 5, 6, 10, 12, 12a-hexahidroxi-6-metil-1, 11-dioxo-2-naftacenacarboxamida [154]) es un antibiótico perteneciente a esta familia, cuyas estructura y especies iónicas se muestran en la figura 3.2. Presenta tres pKa: 3,27; 7,32 y 9,11, con lo que a pH < 3,27 posee forma catiónica, presenta forma zwitteriónica cuando  $3,27 < \text{pH} < 7,32$  y tiene comportamiento aniónico a pH > 7,32 [155]. Al igual que NOR, ha sido hallada en agua superficial y subterránea en concentraciones de  $2,7 \times 10^{-9}$  –  $7,8 \times 10^{-5}$  mM y  $8,9 \times 10^{-9}$  –  $3,0 \times 10^{-6}$  mM, respectivamente, lo que hace importante estudiar su remoción de las mismas [150].

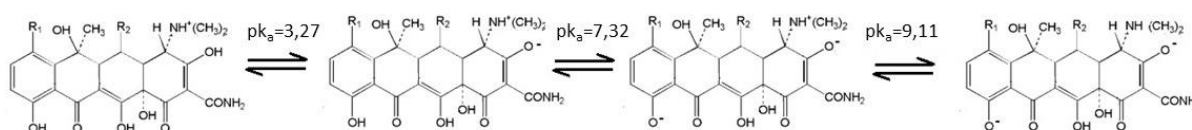


Figura 3.2: equilibrio ácido- base de la molécula de oxitetraciclina.

La montmorillonita, la dextrosa y el almidón de maíz empleados fueron los mismos que los utilizados en los capítulos previos. La norfloxacin, con una pureza de 99,6 %, fue provista por Parafarm, su peso molecular es de 319,33 g/mol y presenta una solubilidad en agua de 0,39 g/L <sup>[156]</sup>. La oxitetraciclina (96%) fue provista por Laboratorios Burnet, su peso molecular es 460,43 g/mol y su solubilidad en agua es 0,31 g/L <sup>[157]</sup>.

### 3.1: Síntesis

Se sintetizaron nanocompuestos MCH con el procedimiento descrito en el capítulo 2. En este caso los hidratos de carbono utilizados fueron dextrosa y almidón de maíz, en concentración de 10 mg/mL. Luego del proceso hidrotérmico el material obtenido se filtró, se lavó con etanol:agua 1:2 (30 mL etanol en 60 de agua), se secó en estufa a 60 °C y se molió hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Se estudiaron dos activaciones, una simultánea a la carbonización, mediante el agregado de ácido fosfórico como agente activante, y una térmica posterior a la carbonización. Se utilizaron dos concentraciones de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0,17 y 0,50 % V/V, correspondientes a ac1 y ac3, respectivamente), que se agregaron al reactor de la figura 2.2 antes de su tratamiento hidrotérmico. Para la activación térmica parte del producto lavado y secado, con o sin tratamiento ácido, se sometió a 500 °C por una hora en atmósfera de nitrógeno. En la tabla 3.1 se listan las muestras sintetizadas.

Tabla 3.1: lista de los 16 materiales que se sintetizaron.

<b>Material inicial</b>	<b>Activación ácida</b>	<b>Tratamiento térmico</b>	<b>Activación térmica</b>	<b>Nombre de la muestra</b>
M	-	210 °C, 24hs	-	M-210
M	-	210 °C, 24hs	500 °C, 1 h	M-210-500
D	-	210 °C, 24hs	-	D-210
MD	-	210 °C, 24hs	-	MD-210
MD	ac1	210 °C, 24 hs	-	MDac1-210
MD	ac3	210 °C, 24 hs	-	MDac3-210
MD	-	210 °C, 24 hs	500 °C, 1 h	MD-210-500
MD	ac1	210 °C, 24 hs	500 °C, 1 h	MDac1-210-500
MD	ac3	210 °C, 24 hs	500 °C, 1 h	MDac3-210-500
AM	-	210 °C, 24hs	-	AM-210
MAM	-	210 °C, 24 hs	-	MAM -210
MAM	ac1	210 °C, 24 hs	-	MAM ac1-210
MAM	ac3	210 °C, 24 hs	-	MAM ac3-210
MAM	-	210 °C, 24 hs	500 °C, 1 h	MAM -210-500
MAM	ac1	210 °C, 24 hs	500 °C, 1 h	MAMac1-210-500
MAM	ac3	210 °C, 24 hs	500 °C, 1 h	MAMac3-210-500

## 3.2: Caracterización

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante DRX, determinación de superficie total con vapor de agua (TSSA), medición del ángulo de contacto, superficie específica y porosidad por adsorción de nitrógeno, potencial zeta y diámetro aparente, SEM-EDS y espectroscopía Mössbauer. El fundamento de cada técnica y la metodología utilizada para la medición se detallan en el Anexo 2.

### 3.2.1: Difracción de rayos X

En la figura 3.3.A se observan los difractogramas de las muestras de M y M tratadas hidrotérmicamente. De la comparación de sus difractogramas, se puede advertir que ninguno de los tratamientos originó una destrucción completa de la estructura de M. Mientras que con el tratamiento térmico a 210 °C la intercapa de M permaneció en su

forma hidratada (al igual que en el capítulo 2, figura 2.5.B), el ensanchamiento del resto de los picos indicó una pérdida parcial de cristalinidad. El posterior tratamiento a 500 °C no solo desplazó el pico d001 a un valor de 0,98 nm, indicando la deshidratación de la intercapa (o colapso irreversible de la misma), sino que evidenció la desaparición del pico en el plano 060 (0,15 nm), revelando el ataque preferencial del plano *b* con este tratamiento térmico (como se indicó en la sección DRX del capítulo 1).

En el caso de los híbridos sintetizados con D sin activar térmicamente a 500 °C (figura 3.3.B), cuando no se utilizó ácido o su concentración fue ac1, se evidenció una expansión de la intercapa de M (de 1,27 a 1,49 nm para MD-210), demostrando la formación de carbón en el espacio interlamilar. En la muestra sintetizada con ac3 la ausencia del pico d001 indicó la destrucción de la intercapa.

La posterior activación térmica a 500 °C (figura 3.3.C) de los materiales presentados en la figura 3.3.B, sin y con el tratamiento ac1, modificó el valor del pico d001 a 1,27 nm. Esto podría deberse, como se indicó previamente, a la deshidratación de la intercapa por la activación térmica, la cual no permite alcanzar la deshidratación completa (con el valor de 0,96 nm) debido a la presencia de carbón en la misma. La muestra MDac3-210-500 exhibe las mismas características que la muestra MDac3-210, indicando que el ataque ácido de la estructura es irreversible.

De los materiales sintetizados con AM (figura 3.3.D y E), MAM-210-500 fue el único que presentó diferencias significativas con su análogo obtenido con D (figura 3.3.C), ya que en su difractograma se observó un desdoblamiento del pico d001 con máximos en 1,27 nm y 0,98 nm, indicando la existencia de una intercapa parcialmente deshidratada.

La posibilidad de que la existencia del pico a 0,98 nm en la muestra MAM-210-500 corresponda al AM sin carbonizar, no se tuvo en consideración debido a que el tratamiento térmico a 500 °C genera la descomposición del carbohidrato. De todas maneras, en la figura 3.3.F se muestra el patrón de difracción de AM sin tratar, para descartar posibles interferencias con los picos de la muestra MAM-210-500. Además, como se discutió en el capítulo 2 (AM10-210-24 de la figura 2.5.A) el AM tratado térmicamente tampoco presenta un pico a 0,98 nm. En consecuencia, la presencia del pico 0,98 nm en la muestra MAM-210-500 se podría adjudicar a la baja solubilidad del almidón de maíz, lo cual generaría una separación de fases en la suspensión utilizada durante la síntesis, provocando que la intercapa de la muestra M esté sólo parcialmente ocupada con AM y que la intercapa libre de M colapse con el tratamiento a 500 °C. Estos

resultados no fueron alentadores para la continuación del uso de AM como fuente de carbono.

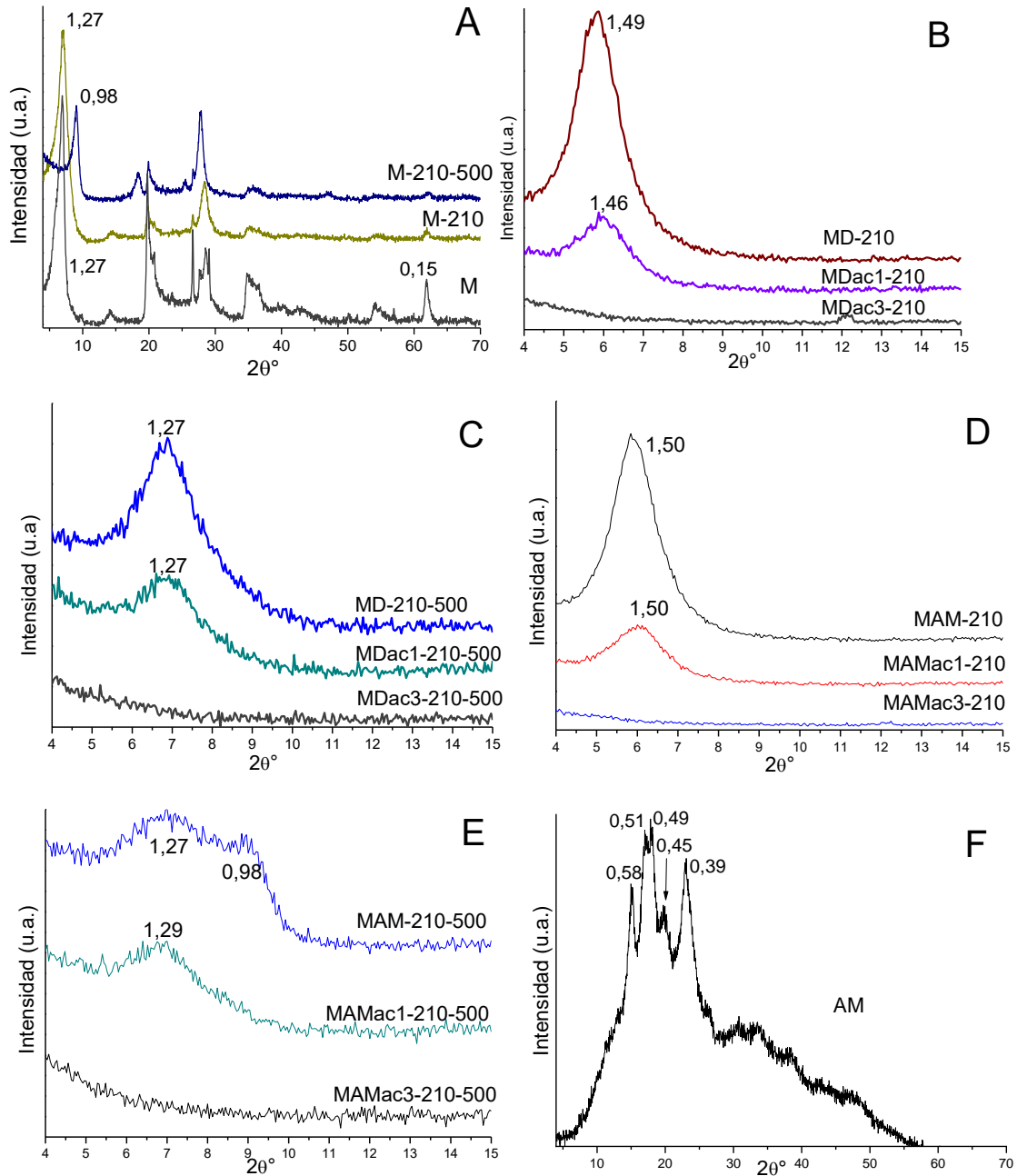


Figura 3.3: difractogramas de las muestras indicadas. Los valores expresados, que indican la distancia interplanar, están indicados en nm.

### 3.2.2: Superficie específica por adsorción de vapor de agua

Debido a las características hidrofílicas de la M, particularmente aportadas por el agua de hidratación de los cationes de su intercapa, las medidas de superficie específica por adsorción de nitrógeno gaseoso, dada la característica no polar de esta molécula, limitan la determinación del valor de la superficie a aquella aportada por la superficie externa <sup>[158]</sup>. Este valor de superficie varía respecto del área de superficie específica total (TSSA), dependiendo de la naturaleza del catión de intercambio y del volumen de poro de las muestras secas <sup>[158]</sup>, mientras que el valor determinado por adsorción de vapor de agua está a su vez influenciado por el tamaño de partícula y principalmente por la cantidad de láminas apiladas que forman las partículas y/o agregados <sup>[159]</sup>. En la medición del valor de la superficie específica utilizando como molécula prueba el agua, sus características polares permiten su adsorción en el espaciado interlaminar hidratado, dando así valores más cercanos a la TSSA.

En la tabla 3.2 se resumen los valores de las superficies obtenidas mediante la adsorción de vapor de agua.

Tabla 3.2: superficies específicas medidas con vapor de agua.

<b>Muestra</b>	<b>Superficie Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
M	191 ± 2
M-210	394 ± 11
M-210-500	134 ± 4
MD-210	292 ± 1
MDac1-210	155 ± 1
MDac3-210	87 ± 12
MD-210- 500	88 ± 11
MDac1-210-500	140 ± 3
MDac3-210-500	110 ± 1
MAM -210	307 ± 4
MAMac1-210	186 ± 1
MAMac3-210	110 ± 10
MAM-210-500	104 ± 5
MAMac1-210-500	123 ± 3
MAMac3-210-500	104 ± 4

Como puede observarse en la tabla 3.2, la muestra M posee una TSSA de 191 m<sup>2</sup>/g, casi tres veces mayor que el valor obtenido por adsorción de nitrógeno (66 m<sup>2</sup>/g, capítulo 2). El tratamiento de M a 210 °C generó un aumento de casi el doble (394 m<sup>2</sup>/g) del valor de TSSA obtenido para M, para disminuir drásticamente al tratarla a 500 °C (134 m<sup>2</sup>/g). Esta disminución para la muestra tratada a 500 °C puede deberse a que, si bien la intercapa se encuentra en un estado deshidratado, indicado por DRX (figura 3.3.A), este estado sería irreversible, por lo que el vapor de agua no puede ingresar en el espacio basal de M, dando como consecuencia un valor de TSSA mucho menor que el de M.

Analizando las muestras sintetizadas con D, a medida que se aumenta la concentración de ácido en la síntesis a 210°C sin otro tratamiento, disminuye el valor de TSSA, lo cual podría indicar tanto que la muestra es menos hidrofílica como que el ingreso de la molécula de agua a la intercapa no es posible. Esta última hipótesis gobernaría el comportamiento de la muestra MDac3-210, en la cual se vio por DRX la desaparición del pico de difracción del plano 001. Además, en este caso el valor obtenido de TSSA concuerda, considerando las incertezas experimentales, con el obtenido con nitrógeno (como se analizará más adelante en la sección 3.2.4), que es de 72 m<sup>2</sup>/g. Lo mismo ocurre con las muestras tratadas a 500 °C, la superficie medida con vapor de agua no difiere de manera tan significativa con la medida con nitrógeno, lo que confirmaría que el agua no puede ingresar a la intercapa: en los casos de MD-210-500 y MDac1-210-500 podría deberse a la presencia de carbón en la misma, mientras MDac3-210-500 no posee intercapa (figura 3.3.C). Nuevamente, las muestras sintetizadas con AM presentaron un comportamiento similar a las sintetizadas con D, lo que llevó a la decisión de seguir trabajando sólo con las muestras sintetizadas con D.

### 3.2.3: Ángulo de contacto

En la figura 3.4 se muestran las imágenes de las pastillas obtenidas a partir de las muestras, con una gota de agua en su superficie. Cuando se coloca esta gota de agua sobre la superficie de la muestra M, se alcanza un estado de equilibrio (figura 3.4.M), que permite determinar un ángulo de contacto de  $57 \pm 2^\circ$ . Este valor fue coincidente con el hallado para otra montmorillonita <sup>[160]</sup>, a través de la medida de ángulo de contacto con un equipo comercial ("*contact angle microscope*") lo cual valida las medidas realizadas en este trabajo. En las muestras sintetizadas con D, no se pudo determinar el ángulo de contacto debido a la alta hidrofiliidad de las mismas. Este comportamiento

extremadamente hidrofílico es coincidente con el reportado para el carbón hidrotérmico [95,161] e indica la presencia del mismo en la superficie de las muestras híbridas M-D.

Teniendo en cuenta los valores de TSSA y los resultados de ángulo de contacto, se observó que no hay una correlación directa entre hidrofiliidad y superficie medida con vapor de agua. Esto se adjudica a que una muestra puede ser más hidrofílica, pero puede no estar disponible la superficie interlaminar para que entre vapor de agua. Ante la no posibilidad de retener el agua en la intercapa, la gota podría atravesar por completo el material. De esta manera, el no poder determinar el ángulo de contacto indica una alta hidrofiliidad en las muestras híbridas, pero una menor TSSA con respecto a obtenida para M.

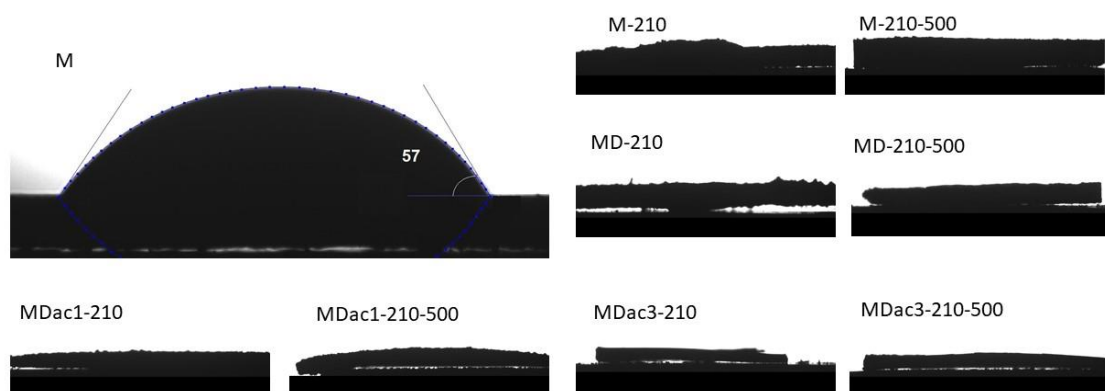


Figura 3.4: imágenes de las muestras puestas en contacto con una gota de 30  $\mu\text{L}$  de agua desionizada.

### 3.2.4: Superficie y porosidad por adsorción de Nitrógeno

Las isothermas de M y los MCH, obtenidas por adsorción de nitrógeno, se muestran en la figura 3.5.



*Obtención de nanocompuestos montmorillonita/carbono (a partir de hidratos de carbono) para remoción de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales*

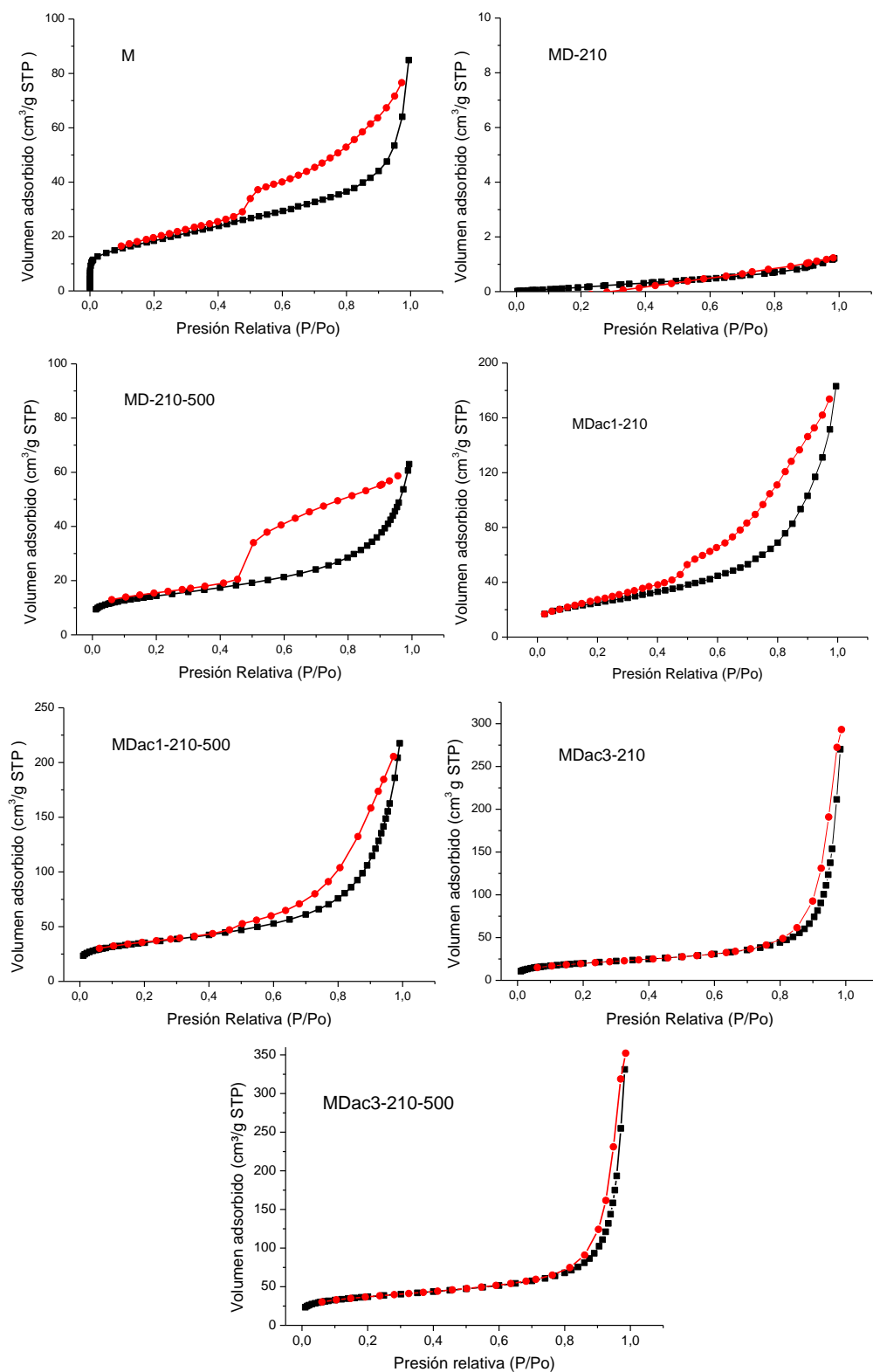


Figura 3.5: isothermas de adsorción- desorción de nitrógeno de las muestras indicadas. En negro se muestra la adsorción de N<sub>2</sub> y en rojo su desorción.

La muestra M exhibe una isoterma tipo IV acorde a la clasificación IUPAC <sup>[27]</sup>, indicativa de materiales mesoporosos <sup>[162]</sup>, con un ciclo de histéresis tipo H3, que se relaciona con materiales con agregados de partículas tipo plato. Presenta un rápido aumento en el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido a presiones relativas altas, cercanas a 1, lo cual corresponde a una adsorción en mesoporos o macroporos, relacionados a huecos entre agregados de partículas; mientras que un aumento suave de la adsorción en valores intermedios de presión relativa indica la presencia de mesoporos formados por huecos entre partículas de la muestra. La baja adsorción observada a bajas presiones relativas indica una débil contribución de los microporos <sup>[163]</sup>.

La muestra MD-210 posee una curva aplanada, impidiendo la determinación del tipo de curva, e indicativo de un valor de superficie específica cercana a cero. Sin embargo, la activación térmica posterior (muestra MD-210-500) aumenta la superficie específica hasta valores capaces de ser medidos.

Los materiales que poseen activaciones ácidas y/o térmicas (MD-210-500, MDac1-210, MDac1-210-500, MDac3-210 y MDac3-210-500), evidencian curvas de isothermas tipo V con ciclos de histéresis tipo H1, correspondientes a interacciones adsorbato-adsorbente débiles <sup>[27]</sup>. Este tipo de histéresis es indicativo de materiales con agregados o esferas distribuidas de manera bastante uniforme, que presentan mesoporos de un tamaño relativamente constante <sup>[27,162]</sup>.

En la tabla 3.3 se indican los valores de superficie específica (BET) obtenidos para M y para cada producto sintetizado. La muestra M posee un valor de 66 m<sup>2</sup>/g, inferior al hallado con agua, como se discutió previamente. Se observó una disminución de este valor con el tratamiento de M a 210 °C, que podría deberse al decrecimiento de microporos con un correspondiente aumento de los mesoporos <sup>[72]</sup>.

Al activar a 500 °C (muestra MD210-500), se alcanza un valor de superficie similar al de las M tratadas térmicamente, del orden de 50 m<sup>2</sup>/g. En las muestras activadas con ácido y/o tratamiento térmico posterior, se encontró, como era de esperar en vista de los resultados del capítulo anterior, un aumento en el valor de la superficie BET con la temperatura y con la concentración de ácido en conjunto con la temperatura (muestras con ac3 y 500). Este hecho es acorde a los resultados de otros trabajos donde se modificó montmorillonita o carbón con tratamientos ácidos <sup>[31,41,119]</sup>. En el caso de M, se asignó dicho aumento de superficie BET a la destrucción parcial de su estructura <sup>[164]</sup>, mientras que el mecanismo de activación de carbón con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se atribuye a la ruptura homolítica de enlaces de cadenas poliméricas, particularmente de hidroxilos, dando

como resultado agua <sup>[165]</sup>. Sin embargo, la muestra MDac1-210 presentó un valor de superficie BET 16 m<sup>2</sup>/g mayor que la MDac3-210 (tabla 3.3), lo que podría indicar que no hay mejoras en la superficie específica al usar ac3 con respecto a ac1, en muestras lavadas luego de la síntesis y sin la activación térmica a 500 °C.

Tabla 3.3: superficies específicas medidas con nitrógeno (BET) y VTP. NS representa no significativo.

<b>Muestra</b>	<b>BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>VTP (cm<sup>3</sup>/g)</b>
M	66	0,10
M-210	50	0,06
M-210-500	54*	-
MD-210	NS	NS
MD-210-500	51	0,09
MDac1-210	88	0,23
MDac1-210-500	125	0,31
MDac3-210	72	0,42
MDac3-210-500	132	0,51

\*Resultado de Torres Sánchez *et al.* (2011).

Comparando la muestra MDac1-210 con las MD tratadas con ac1 en el capítulo anterior (figura 2.9), cuyos valores de BET fueron menores a 50 m<sup>2</sup>/g, puede notarse que la muestra MDac1-210 posee mayor valor de superficie BET. Esto indica que el lavado con etanol:agua luego de la síntesis incrementa la superficie específica.

Puede observarse en la tabla 3.3, que los volúmenes totales de poro (VTP) siguieron la misma tendencia de crecimiento que las superficies BET, excepto por el caso de MDac1-210 y MDac3-210. En estas, la primera presentó el mayor valor BET (como se mencionó en los párrafos anteriores, 16 m<sup>2</sup>/g mayor al de MDac3-210) pero el menor VTP, que fue aproximadamente la mitad que el de MDac3-210. Por lo tanto, si bien al aumentar la concentración de ácido el valor de BET no mejoró, sí aumentó notablemente la porosidad, la cual es también un parámetro muy importante en los materiales adsorbentes.

### 3.2.5: Potencial zeta y diámetro aparente

Todos los materiales MCH evaluados, cuyos resultados se muestran en la figura 3.6, presentaron valores de potencial zeta negativos en todo el rango de pH empleado (coincidiendo con lo obtenido para pH 4,5 en la figura 2.7). La curva de M se incluyó en la figura 3.6.A para una mejor comparación con los resultados de sus productos obtenidos a 210 °C y posterior activación a 500 °C. Los valores de potencial zeta de la muestra M-210 fueron similares a los obtenidos para la muestra M, mientras que la activación térmica a 500 °C (muestra M-210-500) generó valores más negativos de potencial zeta con el aumento del pH, abarcando un rango aproximado de -12 a -50 mV. La presencia de carbón en la muestra MD-210 (figura 3.6.B) generó una pequeña disminución de los valores negativos del potencial zeta, respecto a los obtenidos para la muestra M-210 (figura 3.6.A), mientras que el tratamiento ac1 (MDac1-210, figura 3.6.B) provocó un aumento de los valores negativos. El tratamiento con mayor concentración de ácido (MDac3-210) generó a valores de pH superiores a 4,5; valores negativos de potencial zeta similares a los de la muestra MDac1-210, mientras que a bajos pH permitió indicar un PCC a pH cercano a 2, como ocurría con los materiales del capítulo 1.

Cuando se aplicó a las muestras activadas con ácido el tratamiento térmico a 500 °C (figura 3.6.C), los valores de potencial zeta no se modificaron marcadamente. La generación de valores similares de potencial zeta por el tratamiento ac y/o el térmico posterior a 500 °C, podría deberse a la ruptura de la capa octaédrica de M, liberándose aluminios sobre su superficie y/o, como en los capítulos anteriores, a la presencia de grupos carboxílicos.

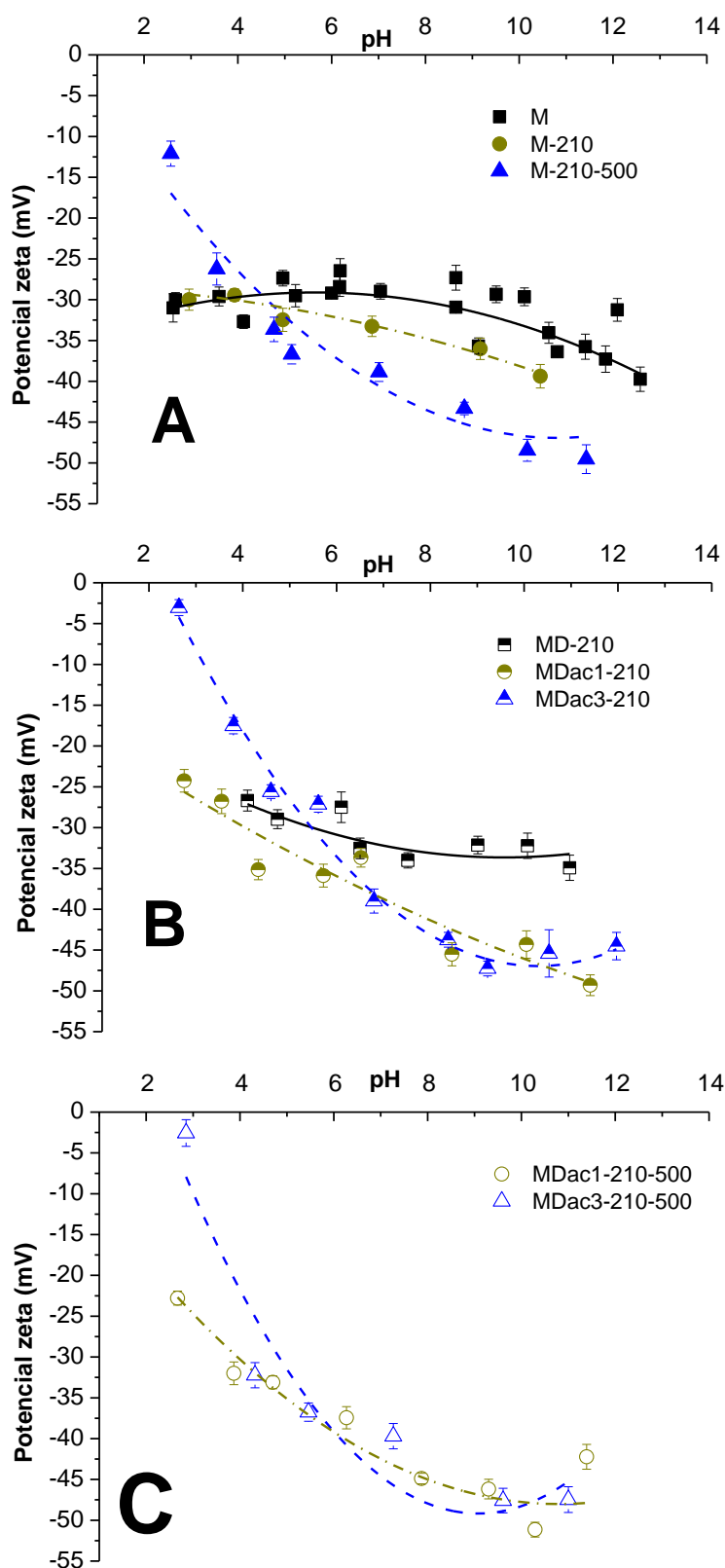


Figura 3.6: curvas potencial zeta vs pH de las muestras indicadas.

La figura 3.7 muestra los valores de diámetro aparente ( $D_{app}$ ) obtenidos para las muestras indicadas. Puede notarse que la muestra M-210 presentó un diámetro similar

a M, de alrededor de 675 nm, pero al activar a 500 °C (M-210-500) el Dapp aumentó hasta 794 nm.

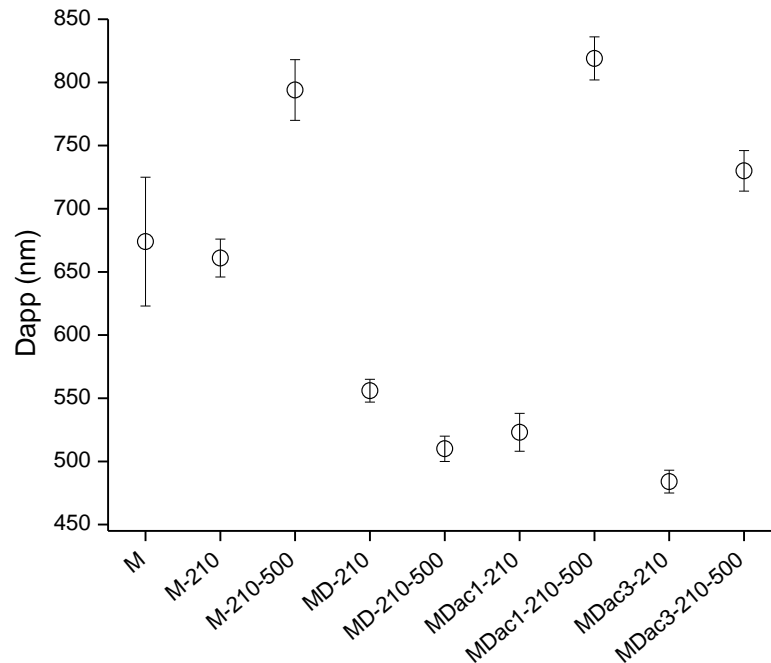


Figura 3.7: diámetros aparentes de los materiales indicados. El resultado de M fue obtenido de Gamba *et al.* (2015).

En los MCH, los valores obtenidos de Dapp fueron menores que los de M (de alrededor de 500 nm) excepto en las muestras con activación ácida y térmica a 500 °C (MDac1-210-500 y MDac3-210-500), cuyos diámetros alcanzaron valores cercanos a 800 nm, lo cual indicaría la importancia de la activación térmica en el aumento del valor de Dapp. Sin embargo, este aumento no se observó en el caso de MD-210-500, en donde la presencia de residuo carbonoso en su intercapa (figura 3.3.C) preservó la misma, de acuerdo con los resultados de DRX. Contrariamente ocurrió en el caso de M-210-500, donde la intercapa colapsó (figura 3.3.A), provocando un aumento en el Dapp, que alcanzó un valor de 800 nm. La muestra MDac1-210-500 presentaría una intercapa parcialmente destruida, junto con una amorfización de la estructura, que generarían un aumento del Dapp.

### 3.2.6: Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

Para comprender el efecto del tratamiento térmico (500 °C) en el tamaño y morfología de las partículas de la muestra MD-210-500, se realizó el análisis por SEM de esta muestra y de MDac3-210-500, donde también se puede evaluar el efecto de la activación ácida. En la figura 3.8 pueden observarse los agregados de las partículas con superficies irregulares de ambas muestras y la pérdida de morfología en capas presente en las muestras del capítulo anterior (M-180-16 y MD5-180-16, figura 2.4.A y B, respectivamente). Los tamaños medios de los aglomerados tuvieron valores de 500–600 nm y 700–800 nm para MD-210-500 (figura 3.8.A) y MDac3-210-500 (figura 3.8.B), respectivamente, que son resultados similares a los obtenidos por Dapp (figura 3.7). En la figura 3.8.B se evidencia el efecto del ataque ácido en la estructura de la M, que se suma al colapso de la intercapa observado por DRX (figura 3.3.C).

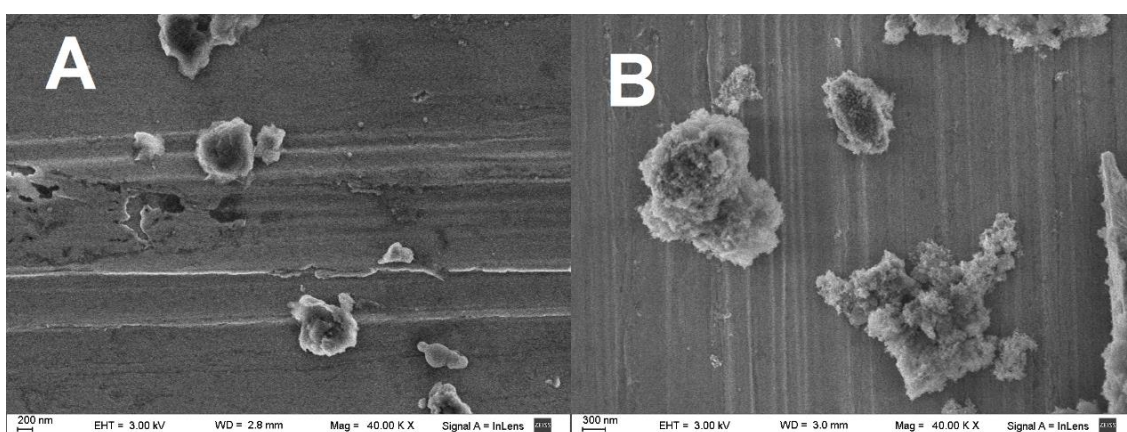


Figura 3.8: imágenes SEM de A) MD-210-500 y B) MDac3-210-500.

La tabla 3.4 muestra los resultados de composición elemental obtenidos por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). Se encontró un mayor porcentaje relativo de carbono en las muestras sin activación ácida (MD-210 y MD-210-500), comparado con las muestras tratadas con ácido (MDac3-210 y MDac3-210-500), lo cual puede deberse a la formación de moléculas orgánicas solubles durante la carbonización en presencia de ácido [166], que son removidas en la etapa de lavado con etanol:agua. Además, en las muestras ácidas se observó una liberación completa de los cationes de intercapa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{K}^+$ ), validando el cambio de estructura observado por DRX (figura 3.3), que indicó el colapso de la intercapa.

Tabla 3.4: resultados de EDS expresados en porcentaje atómico (promedios obtenidos de barridos de dos zonas para cada muestra).

Muestras	C	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe
MD-210	80,48	0,18	0,92	4,77	12,64	0,04	0,04	0,24	0,06	0,64
MD-210-500	76,88	0,24	0,97	5,42	14,97	-	0,03	0,07	0,32	0,10
MDac3-210	72,99	-	0,17	5,03	14,29	6,80	-	-	0,12	0,46
MDac3-210-500	67,08	-	0,49	4,25	19,65	6,75	-	-	0,10	0,86

### 3.3: Adsorción en *batch* de norfloxacin

Se realizaron adsorciones de NOR a pH 7 sobre M, M-210, M-210-500 y los híbridos MD, con el objetivo de testear la capacidad de adsorción de las muestras para seleccionar los materiales sobre los que se realizarían las isotermas y cinéticas de adsorción de NOR. Para ello se pusieron en contacto 8 mL de una solución de NOR 0,63 mM en agua Mili Q, con 8 mg de cada adsorbente, durante 24 hs a 25 °C en agitadores verticales (400 rpm). Los experimentos se realizaron por duplicado. Los porcentajes de adsorción se obtuvieron con la Ecuación 2.1 y se muestran en la figura 3.9.

La muestra M presentó el mayor porcentaje de adsorción (73 %) entre todas las muestras evaluadas, a pesar de la mayor superficie específica (BET) de los MCH activados con ácido. Para M-210-500 se encontró un porcentaje de adsorción 57% menor que el de M, mientras que el valor de BET era solo un 18 % menor (tabla 3.3), sugiriendo que la disminución en la adsorción podría deberse al colapso de la intercapa con el tratamiento a 500 °C (figura 3.3.A). Para MD-210 y MD-210-500 se encontró el efecto opuesto, decreciendo el porcentaje de adsorción al aumentar el valor de superficie específica medida por adsorción de nitrógeno. Esto reveló la importancia de la estructura de la arcilla en el proceso de adsorción, en la que los grupos Si–O–Si y O–H podrían interactuar con la molécula de NOR a través de interacciones electrostáticas y puente de hidrógeno [42].



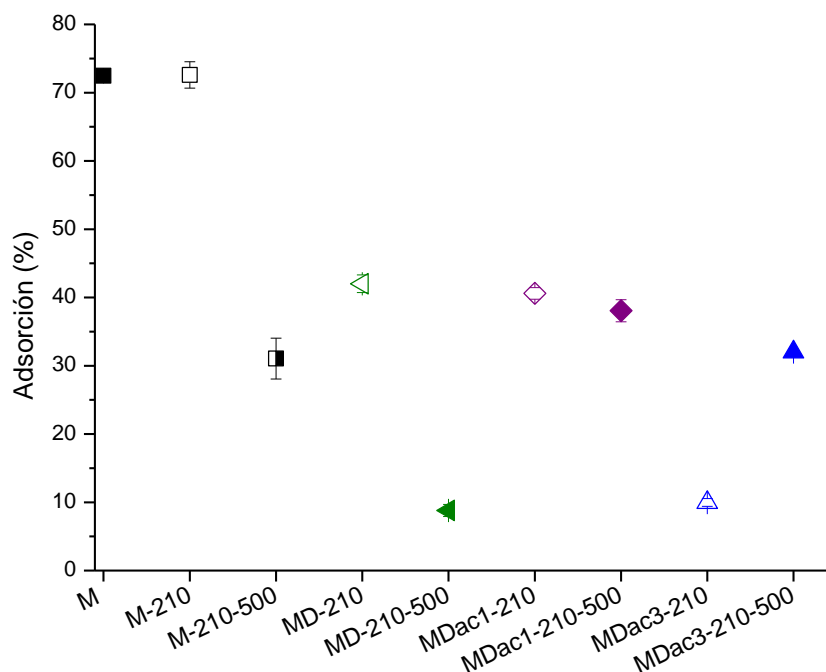


Figura 3.9: porcentajes de adsorción de NOR en las muestras indicadas.

En los materiales donde la estructura de M se modificó significativamente durante los tratamientos realizados (M-210-500, MD-210-500, MDac1-210-500, MDac3-210 y MDac3-210-500), el efecto que favorecería la adsorción parecería ser el llenado de poros, con lo que los incrementos en la superficie BET (con respecto a MD-210 y MD-210-500) y, en el caso de los MCH, en el volumen total de poros (tabla 3.3) serían los responsables del aumento en la adsorción. Además de las interacciones electrostáticas y puente de hidrógeno, podrían intervenir en el proceso interacciones hidrofóbicas y enlaces  $\pi$ - $\pi$  donor-aceptor de electrones [42].

### 3.3.1: Isotermas

Los modelos matemáticos a los cuales se ajustaron los datos experimentales de las isotermas de adsorción se detallan en el Anexo 2.

En base a los resultados de su caracterización y a los porcentajes de adsorción obtenidos (figura 3.9), se seleccionaron para los estudios de adsorción tres materiales: M, MD-210 y MDac3-210-500. Además, la muestra M se seleccionó debido a que es el material natural que se buscó modificar en la tesis, MDac3-210-500 por ser el material híbrido con mayor superficie específica y desarrollo de carbón, lo que generó el interés

en su estudio, y MD-210 porque, en conjunto con ser el MCH que mostró mayor porcentaje de adsorción de NOR, constituye un material con propiedades intermedias entre ellos.

Cada punto de la isoterma se realizó por duplicado. Se utilizaron soluciones de NOR en concentraciones entre 0,03 y 0,66 mM, a 25 °C con un tiempo de equilibrio de 24 hs en agitación continua en homogeneizadores verticales (400 rpm). Para ello, se pesaron 8 mg del adsorbente correspondiente y se pusieron en contacto con 8 mL de la solución del antibiótico ajustando el pH al seleccionado (5, 7 o 9, en los que NOR se encuentra como catión, zwitterión y anión, respectivamente). El pH se midió nuevamente luego de transcurrido el tiempo de equilibrio de la adsorción. La suspensión obtenida se filtró con membranas de nitrocelulosa de 0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y se midió la concentración de NOR en el sobrenadante por HPLC. Se calcularon los valores de  $q$  (mmol/g) utilizando la Ecuación 1.2.

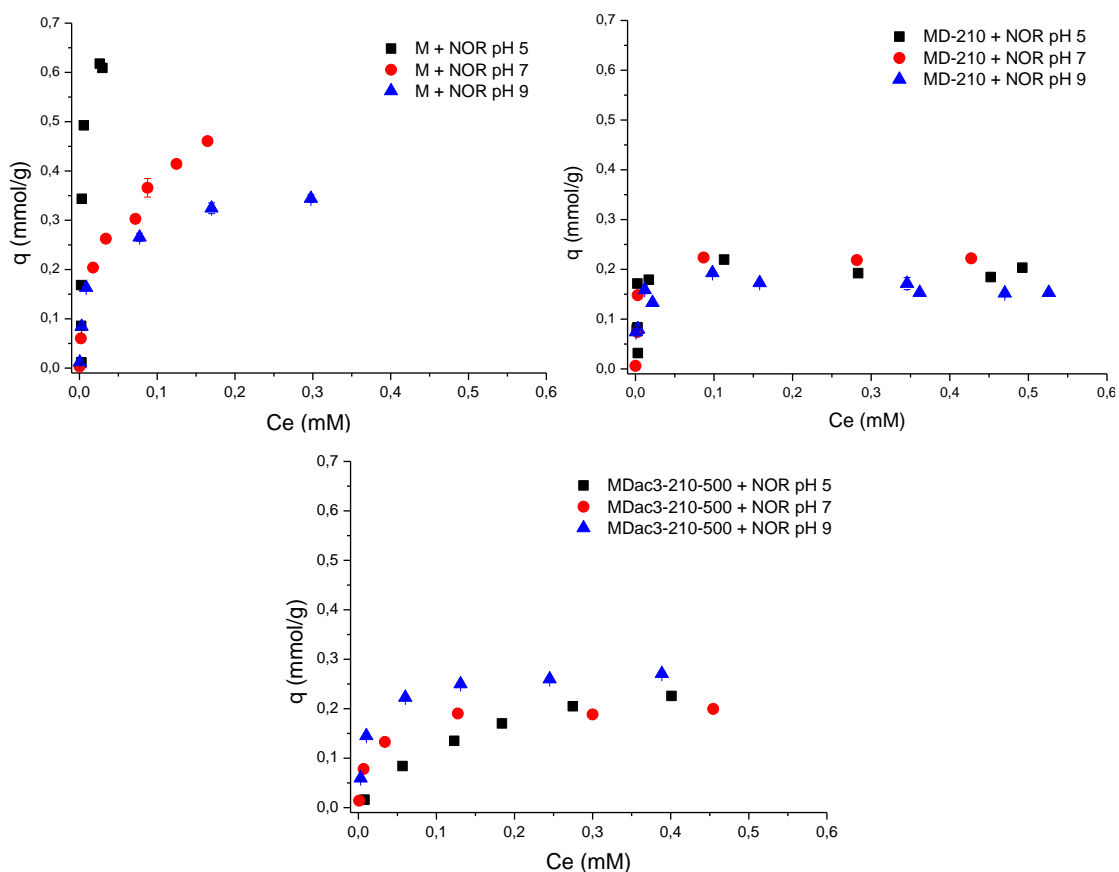


Figura 3.10: isotermas de adsorción de norfloxacina utilizando los materiales y valores de pH indicados en las figuras.

En la figura 3.10 se muestran las isotermas de adsorción de NOR a los distintos valores de pH ensayados. Puede observarse en estas gráficas que los MCH parecerían haber llegado a la saturación (parte chata de la curva) en todos los casos, mientras que M sólo parece haberse saturado a pH 9, cuando NOR es un anión. Además, en el caso de M las curvas difieren marcadamente con los distintos pH utilizados, mientras que en los nanocompuestos no presentan diferencias significativas.

Los resultados experimentales se ajustaron con los modelos de Langmuir y Freundlich y los parámetros obtenidos con dichos modelos se resumen en la tabla 3.5.

A pH 5, se obtuvieron mejores ajustes para las muestras M y MDac3-210-500 con la ecuación de Langmuir que con la de Freundlich. Por lo tanto, estas adsorciones de NOR ocurrirían formando una monocapa sobre las superficies con un número finito de sitios idénticos, sin interacción lateral entre las moléculas adsorbidas. Se encontraron los máximos  $Q_{\max}$  (0,8 mmol/g) y  $k_L$  (159 L/mmol) para la muestra M, lo cual se asocia a una mayor capacidad de adsorción y mayor afinidad adsorbato-adsorbente, respectivamente. Sin embargo, el mejor ajuste (mayor  $R^2$ ) lo presentó MDac3-210-500 ( $Q_{\max} = 0,32$  mmol/g y  $k_L = 6$  L/mmol), indicando que este material ajustó mejor que M con el modelo de Langmuir. La muestra MD-210 no ajustó con el modelo de Langmuir ni con el modelo de Freundlich.

A pH 7, todas las muestras ajustaron al modelo de Langmuir con valores de  $R^2 \geq 0,94$ . La muestra M presentó nuevamente la mayor capacidad de adsorción con un  $Q_{\max}=0,56$  mmol/g, mientras que el parámetro  $k_L$  fue mayor en el caso de los MCH (373 y 78 L/mmol para MD-210 y MDac3-210-500, respectivamente), por lo cual ellos serían más afines al adsorbato, según el modelo de Langmuir. Además, M ajustó ligeramente mejor con Freundlich que con Langmuir, con un  $R^2 = 0,98$  y presentó un  $K_f=0,97$   $\left(\frac{L^{\frac{1}{n}}}{\text{mmol}^{\left(\frac{1}{n}-1\right)} g}\right)$ , lo que podría indicar que la adsorción de NOR en su superficie podría ser reversible y no estar restringida a la formación de una monocapa.

La muestra MD-210 no ajustó con el modelo de Langmuir en la adsorción de NOR a pH 9, mientras que M y MDac3-210-500 ajustaron mejor con esta ecuación que con la de Freundlich. Los resultados de las isotermas a pH 9 revelaron una mayor capacidad de adsorción para la muestra M ( $Q_{\max} =0,34$  mmol/g,  $R^2=0,98$ ) y un valor de  $k_L$  similar para ambas muestras. Con respecto a la ecuación de Freundlich, sólo M ajustó satisfactoriamente, con un  $R^2=0,95$  y una  $K_f =0,52$   $\left(\frac{L^{\frac{1}{n}}}{\text{mmol}^{\left(\frac{1}{n}-1\right)} g}\right)$ .

Tabla 3.5: parámetros obtenidos con los resultados experimentales a través de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Se resaltan en negrita los mayores valores de  $R^2$  en cada caso.

Muestra	pH	Langmuir			Freundlich		
		$Q_{\max}$ (mmol/g)	$k_L$ (L/mmol)	$R^2$	Kf $\left(\frac{L^{\frac{1}{n}}}{\text{mmol}^{\left(\frac{1}{n}-1\right)} g}\right)$	1/n	$R^2$
M	5	0,8±0,2	159±68	<b>0,89</b>	4±2	0,5±0,2	0,77
	7	0,56±0,01	23±1	0,97	0,97±0,08	0,41±0,03	<b>0,98</b>
	9	0,34±0,02	104±23	<b>0,98</b>	0,52±0,05	0,29±0,04	0,95
MD-210	5	0,20±0,02	352±168	0,60	0,23± 0,04	0,13±0,05	0,49
	7	0,22±0,01	373±115	<b>0,94</b>	0,28±0,04	0,18±0,06	0,78
	9*	0,17±0,01	453±159	0,74	0,18±0,02	0,10±0,03	0,58
MDac3-210-500	5	0,32±0,01	6,2± 0,4	<b>0,99</b>	0,38±0,03	0,51±0,05	0,97
	7	0,20±0,07	78±14	<b>0,98</b>	0,26±0,03	0,24±0,06	0,87
	9**	0,270±0,01	103±10	<b>0,99</b>	0,36±0,04	0,22±0,05	0,87

Luego de la adsorción el pH cambió a \*7,8 y \*\*8,4.

Se pueden hacer algunas observaciones con respecto a los resultados de las isotermas:

- la capacidad de adsorción de la muestra M, decrece al aumentar el pH, evidenciando la importancia de la atracción electrostática entre la parte cargada positivamente de NOR y la superficie negativa de M.

- en las muestras MD-210 y MDac3-210-500, cuando el pH inicial fue 9, este se modificó transcurrida la adsorción, tomando valores menores que el  $pK_{a2}=8,51$  de NOR (ver tabla 3.5). Este cambio de pH se adjudicó a la capacidad buffer de las muestras MCH, como fue observado previamente para híbridos de atapulgita-biocarbón <sup>[42]</sup>, los cuales mostraron una capacidad buffer entre pH 6,8 y 8,6. Además, las muestras del trabajo mencionado alcanzaron un  $Q_{\max}=0,016$  mmol/g a 25 °C, diez veces menores que los valores encontrados para los MCH en este trabajo (alrededor 0,2-0,3 mmol/g). Como

los pH determinados luego de la adsorción fueron menores o similares al correspondiente al  $pK_{a2}$  de NOR, esta molécula no estuvo en su forma aniónica, sino que permaneció en forma zwitteriónica. Dada la carga negativa de los materiales adsorbentes, la adsorción de NOR podría estar favorecida en los materiales MCH a pH 9, cuyos valores de adsorción fueron similares a los de pH 7.

### **3.3.2: Cinéticas**

Se realizaron cinéticas de adsorción de NOR en las muestras M, MD-210 y MDac3-210-500 a pH 7, elegido por ser el pH aproximado del agua de consumo. Los adsorbentes se colocaron en vasos de precipitado y se agregó solución de NOR de concentración 0,66 mM, manteniendo una relación sólido/líquido =1. Las suspensiones se mantuvieron en agitación continua en platinas calefactoras con agitación magnética (700 rpm) y se tomaron alícuotas periódicamente durante 24 hs. Para ello, se realizaron distintas suspensiones para analizar los sobrenadantes a pequeños intervalos de tiempo (hasta los 5 min) y una sola para los intervalos a tiempos mayores. El sobrenadante de las alícuotas obtenidas fue separado por filtración y se cuantificó el contenido de NOR en el mismo mediante HPLC.

Los resultados experimentales se analizaron mediante los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula, detallados en el Anexo 2. En la figura 3.11 se muestran los puntos experimentales obtenidos y en la tabla 3.6 los parámetros del ajuste a los modelos cinéticos indicados.

En la figura 3.11 puede observarse que los tres materiales llegaron a la saturación al pasar alrededor de 400 min, por lo que a las 24 hs, que es el tiempo que se utilizó en las isotermas, ya se estaba en la parte de la curva con q constante.

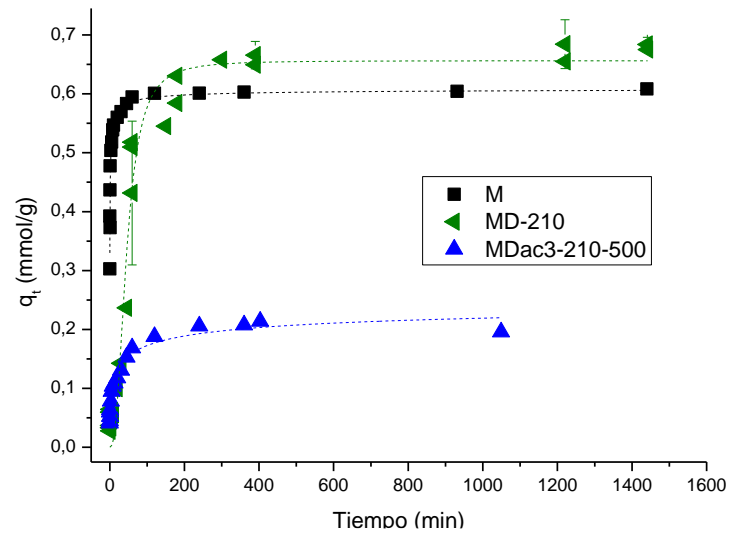


Figura 3.11: cinéticas de adsorción de NOR.

Para las muestras M y MD-210 los valores de  $q$  obtenidos ( $q_e^{\text{exp}}$ , tabla 3.6) fueron mayores que los  $q$  máximos experimentales de las respectivas isothermas. Esto se podría atribuir a la diferencia de agitación utilizada, la cual para las isothermas de adsorción fue en homogeneizadores verticales (400 rpm), mientras que para las cinéticas se utilizaron platinas calefactoras con agitación magnética (700 rpm). De manera de verificar esta hipótesis se repitieron los últimos puntos de las isothermas de adsorción para las muestras M y MD-210 con el mismo tipo de agitación utilizado en las cinéticas (figura 3.12). En dicha figura, puede observarse que ambas muestras llegan a un valor de  $q_e^{\text{exp}}$  cercano a 0,6 mmol/g, al igual que en la figura 3.11, y superior a los valores de las isothermas (que se agregaron a la figura 3.12 para una mejor comparación), confirmando que la diferencia obtenida se debe a la forma de agitación, haciendo de este un factor clave en la adsorción.

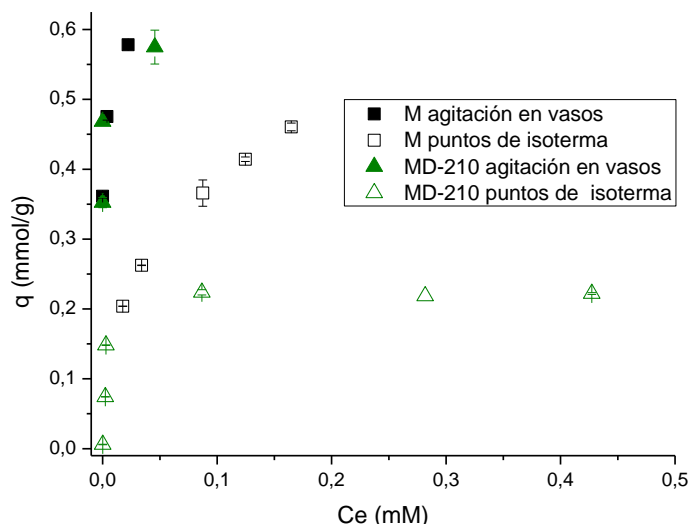


Figura 3.12: Isotermas de adsorción de NOR a pH 7 en las muestras indicadas: los símbolos rellenos corresponden a las repeticiones de los puntos utilizando agitación en vasos, mientras que los huecos son los correspondientes a la figura 3.10, que se sumaron a la figura para facilitar la comparación.

El modelo de pseudo segundo orden fue el que mejor ajustó con los datos experimentales para todas las muestras ( $R^2 = 0,99$ , tabla 3.6), por lo que habría una relación lineal entre la velocidad de reacción y su tiempo. Además, presentó valores de  $q_e$  cercanos a los obtenidos experimentalmente. En particular, las muestras M y MDac3-210-500 mostraron los mayores valores de  $k_2$ , sugiriendo una velocidad de reacción en el equilibrio mayor que en MD-210. Además, uno de los factores que influyen a la constante  $k_2$  es la agitación mecánica, lo cual se relacionaría con la diferencia en los valores de  $q_e^{exp}$  hallados para M y MD-210 cuando se utilizó distinta agitación entre isotermas y cinéticas. La muestra MD-210 presentó el mayor valor de  $q_e$  (0,71 mmol/g), con lo que en el equilibrio adsorbería más cantidad que las otras.

Por otra parte, los datos experimentales de las cinéticas para los materiales híbridos ajustaron aceptablemente al modelo de pseudo primer orden ( $R^2 = 0,91$  para MD-210 y 0,92 para MDac3-210-500), llegando a valores de  $q_e$  similares a los experimentales, principalmente en el caso de MD-210 (tabla 3.6). De acuerdo con este modelo, la muestra MD-210 presentó mayores  $k$  y  $q_e$  que MDac3-210-500, indicando una adsorción más rápida y mayor que en la última muestra.

El modelo de difusión intrapartícula no ajustó con las adsorciones de NOR para ninguno de los materiales adsorbentes.

Tabla 3.6: parámetros cinéticos y  $q_e$  experimental ( $q_e^{\text{exp}}$ , que es el máximo valor obtenido en la figura 3.11).

Modelo	Parámetros	Muestra		
		M	MD-210	MDac3-210-500
Pseudo primer orden	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,004±0,01	0,013±0,001	0,0098±0,0007
	$q_e$ (mmol/g)	0,07±0,02	0,62 ±0,04	0,13±0,01
	$R^2$	0,46	0,91	0,92
Pseudo segundo orden	$k_2$ (g/ mmol min)	1,4±0,5	0,030±0,006	1,2±0,9
	$q_e$ (mmol/ g)	0,6074±0,0005	0,71±0,01	0,200±0,002
	$R^2$	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>
Difusión intrapartícula	$k_i$ (mmol/ g $\text{min}^{-1/2}$ )	0,005±0,001	0,019±0,003	0,0058±0,0009
	$C$ (mmol/ g)	0,48±0,02	0,13±0,04	0,08±0,01
	$R^2$	0,34	0,68	0,70
Experimental	$q_e^{\text{exp}}$ (mmol/ g)	0,61	0,65	0,21

### 3.3.3: Caracterización de los productos obtenidos post- adsorción: DRX, potencial zeta y FT-IR

La adsorción de NOR en la intercapa de la muestra MDac3-210-500 no pudo ser evaluada, debido a la destrucción de la misma por los tratamientos de activación realizados.

Para la muestra M se encontró un aumento en el valor del  $d_{001}$  con la cantidad adsorbida de NOR a los distintos pH:  $\text{pH } 5 \geq \text{pH } 7 > \text{pH } 9$  (figura 3.13), lo cual marca el ingreso de NOR en la intercapa.



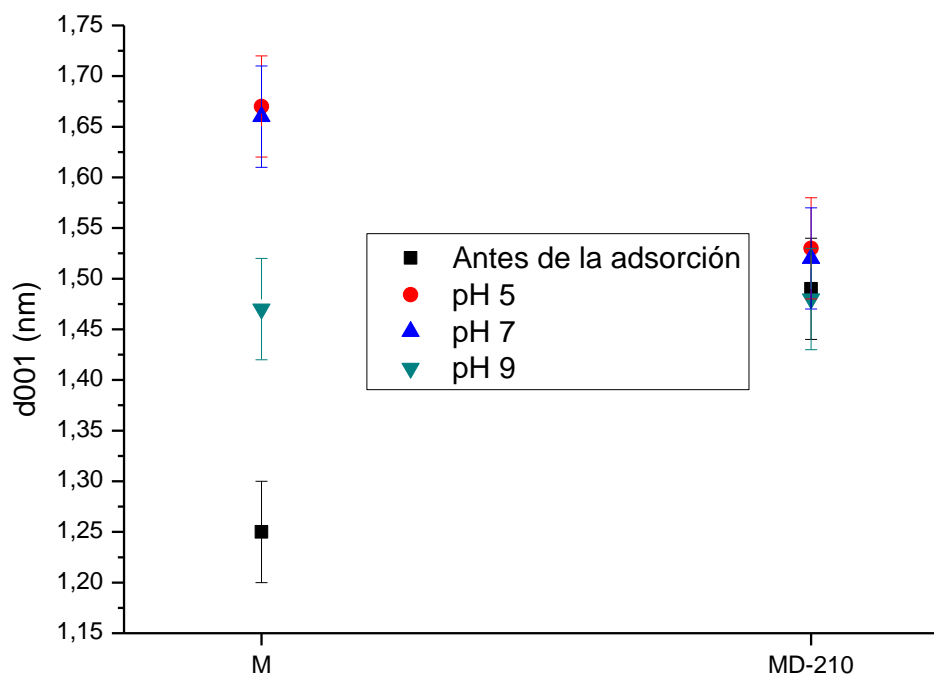


Figura 3.13: valores d001 de las muestras y condiciones indicadas.

Para la muestra M a pH 5 y 7, la diferencia entre el valor de d001 obtenido (1,66 nm) y el correspondiente a M deshidratada (0,96 nm), indicó una expansión de la intercapa de alrededor de 0,70 nm, lo cual es un valor que permite el ingreso de la molécula de NOR mediante la configuración en forma plana del benceno, cuya dimensión máxima en z es de 0,66 nm <sup>[167]</sup>.

Sin embargo, a pH 9 el espesor de la intercapa alcanzó un valor de 0,51 nm, menor que el obtenido a los otros pH evaluados, pero mayor que el generado por la presencia de los cationes inorgánicos iniciales de 0,31 nm. Esto indicaría que, a pesar de su carga negativa, la molécula de NOR (figura 3.1) está ingresando a la intercapa con una configuración distinta a la alcanzada a los otros pH. El ingreso de la molécula de NOR (aniónica) a este pH en la intercapa de M, podría ocurrir a través de su grupo NH, mediante interacciones puente de hidrógeno con los grupos estructurales -SiOH de la arcilla.

Para la muestra MD-210, el espesor de la intercapa permaneció sin cambios dentro del error experimental del método, en los distintos pH estudiados, lo cual podría atribuirse a que la entrada de NOR en el espacio interlaminar está apantallada por la expansión producida previamente por la presencia del carbón, o a que la misma no ingresó a dicho espacio.

Los resultados de esta sección indicarían que la superficie interna de la muestra M ofrece los sitios para la adsorción de NOR, mientras que para la muestra MD-210 no se alcanza a determinar su participación fehacientemente.

Los cambios en los valores de potencial zeta luego de la adsorción brindan información de los cambios en la carga eléctrica de los materiales producidos por la interacción con el adsorbato, dado que la intercapa de M permanece eléctricamente neutra ocurriendo solo intercambio de cationes [24,168]. Con el objetivo de evidenciar el efecto de las cantidades adsorbidas de NOR en los valores de potencial zeta obtenidos, en la figura 3.14 se detallan los porcentajes máximos de adsorción de NOR para cada muestra a sus respectivos pH, calculados con la Ecuación 2.1 a partir de los datos de las isothermas. Además, cabe recordar que las superficies específicas medidas con nitrógeno fueron 66, no significativa y 132m<sup>2</sup>/g para M, MD-210 y MDac3-210-500, respectivamente (tabla 3.3).

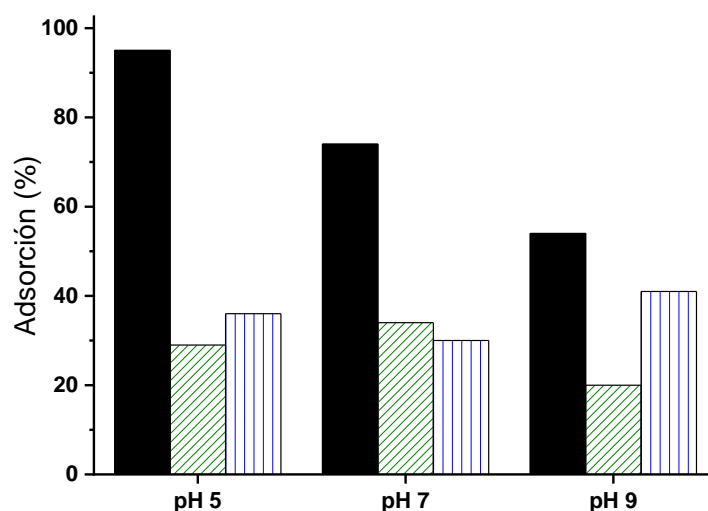


Figura 3.14: porcentajes de adsorción máximos a los diferentes valores de pH: M se presenta en negro, MD-210 en verde con líneas diagonales y MDac3-210-500 en azul con líneas verticales.

En la figura 3.15, para una mejor comparación, se graficaron los valores de potencial zeta antes y después de la adsorción de NOR, a los distintos valores de pH evaluados.

Para la muestra M, la adsorción de NOR a pH 5 (95 %), produjo una disminución del potencial zeta negativo de alrededor de 10 mV. Este efecto se asignó a la atracción electrostática entre la molécula de NOR catiónica y la superficie de M con carga eléctrica negativa, que neutralizaría sus cargas. Contrariamente, cuando la adsorción de NOR se

realizó a pH 7, el valor de potencial zeta negativo incrementó levemente ( $\approx 6$  mV), comparándolo con el de la muestra M antes de la adsorción. Esto podría atribuirse al menor porcentaje de adsorción a pH 7 (75%), con respecto al obtenido a pH 5. Además, algunas cargas negativas provenientes del grupo ácido de NOR a este pH podrían estar contribuyendo al valor del potencial zeta obtenido. Cuando la adsorción se realizó a pH 9, como el porcentaje de adsorción fue significativamente menor al correspondiente a pH 5 (55%) el potencial zeta negativo no se modificó con respecto al obtenido para el mismo material sin NOR.

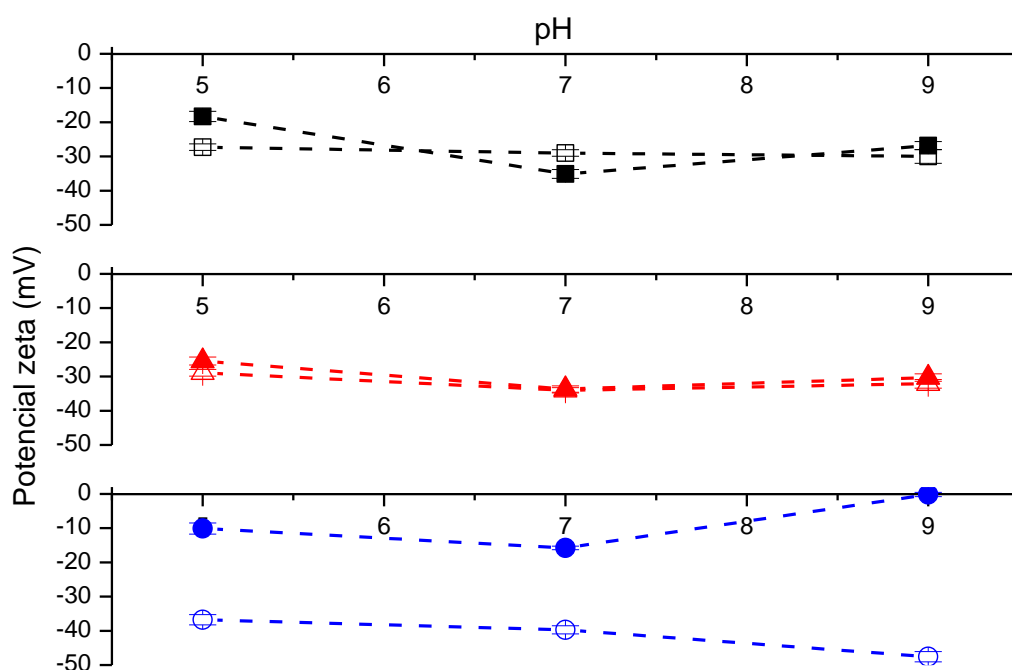


Figura 3.15: valores de potencial zeta a diferentes pH para: (□) M; (▲) MD-210 y (●) MDac3-210-500. Los símbolos vacíos indican la ausencia de NOR y los llenos su presencia.

Para la muestra MD-210 (figura 3.15), la adsorción de NOR a todos los pH estudiados no produjo diferencias significativas en el valor de potencial zeta. El hecho de que los cambios en los valores del potencial zeta sean menores que los observados para la muestra M, fue adjudicado a los menores porcentajes de adsorción de NOR obtenidos para MD-210 (29%, 34% y 20% a pH 5, 7 y 9, respectivamente), lo cual puede ser consecuencia de los menores valores de superficie específica en esta última muestra.

La adsorción de NOR en la muestra MDac3-210-500 generó grandes cambios en el valor de potencial zeta (cambios de 26,6 mV, 23,9 mV y 47,4 mV para pH 5, 7 y 9, respectivamente) efecto que no puede relacionarse solamente a los porcentajes de

adsorción obtenidos (36%, 30% y 41% a pH 5, 7 y 9, respectivamente), que fueron cercanos a aquellos de MD-210. A pH 5 y 7 el grupo amino positivo de la molécula NOR podría interactuar parcialmente por atracción electrostática con los compuestos de carbón en la superficie de MDac3-210-500. Sin embargo, a pH 9 donde la molécula de NOR es aniónica, la fuerza de unión prioritaria involucrada sería a través del enlace  $\pi$ - $\pi$  donor- aceptor de electrones con los grupos carbonosos, lo cual apantallaría la mayor parte de los grupos negativos. El anillo de benceno de la molécula de NOR, con su grupo fluoruro podría actuar allí de aceptor de electrones, como se ha visto a pH neutro <sup>[169]</sup>, llevando el potencial zeta hacia valores más positivos.

Los espectros FT-IR de las tres muestras antes y después de la adsorción de NOR a pH 7 se muestran en la figura 3.16. Los detalles de esta espectroscopía se encuentran en el Anexo 2.

Comenzando el análisis de las muestras antes de la adsorción, el espectro de la muestra M (figura 3.16.A y previamente analizado en la figura 2.8.A) evidenció la ancha banda característica de estiramiento O-H entre  $3600$ - $3400$   $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda asimétrica presentó un hombro en  $3750$   $\text{cm}^{-1}$ , que podría indicar la presencia de grupos O-H en los bordes de la arcilla <sup>[41]</sup>. La presencia de los picos a  $1640$ ,  $1040$ ,  $918$ ,  $844$ ,  $525$  y  $460$   $\text{cm}^{-1}$  fue asignada a la flexión O-H, estiramientos fuera de plano de uniones Si-O, flexiones Al-Al<sup>-</sup>, Al-Mg-OH, Al-O-Si y Si-O-Si, respectivamente <sup>[21]</sup>.

La muestra MD-210 (figura 3.16.B), además de presentar las bandas características de la muestra M, presentó una pequeña banda a  $1710$   $\text{cm}^{-1}$  que puede ser asignada a vibraciones de estiramiento C=O de cetonas o grupos carboxílicos, identificada también en el capítulo 2 <sup>[41]</sup>.

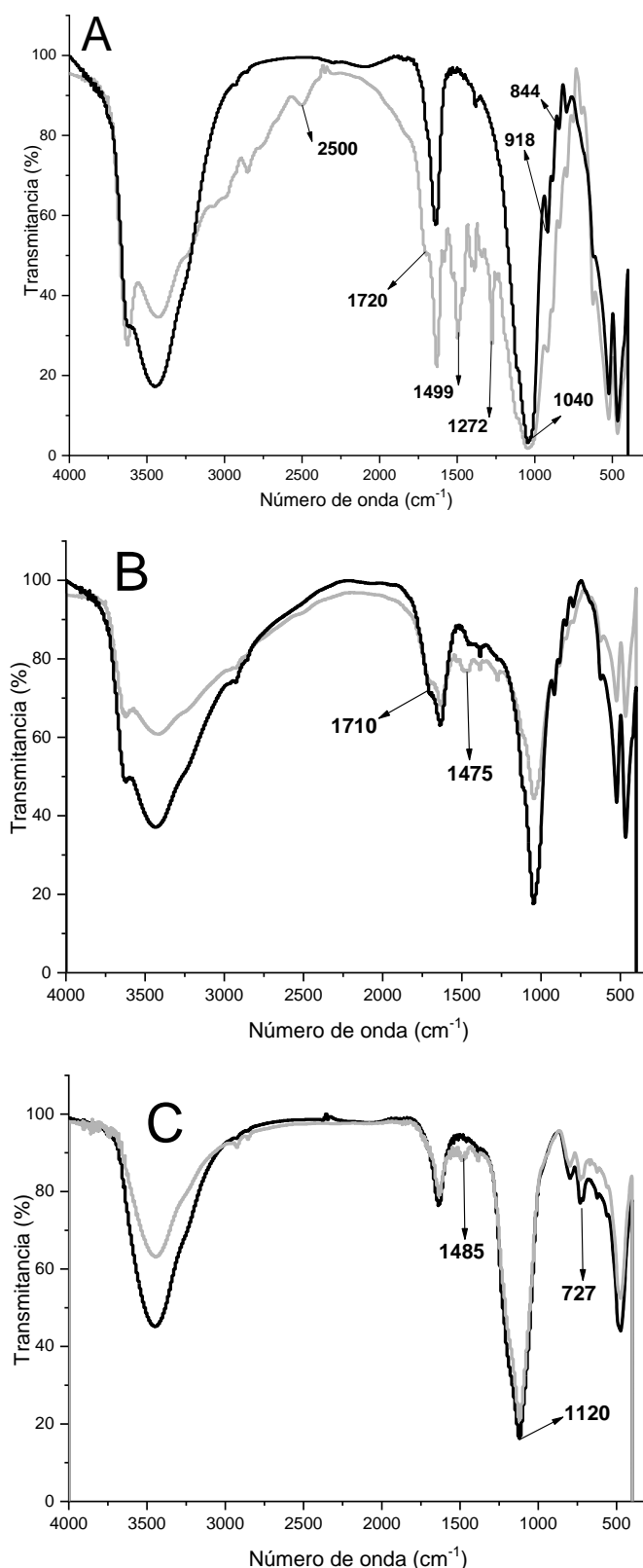


Figura 3.16: espectros FT-IR de A) M, B) MD-210 y C) MDac3-210-500. Las líneas negras corresponden a las muestras sin NOR y las grises a las muestras con NOR adsorbida.

El espectro FT-IR de la muestra MDac3-210-500 (figura 3.16.C) presentó algunas diferencias con respecto al obtenido para la muestra M (figura 3.16.A). Se identificaron: una banda más simétrica que la de la muestra M a  $3450\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramientos O-H, sin un hombro marcado a mayores números de onda, y la banda a  $1040\text{ cm}^{-1}$ , asignada a estiramientos fuera de plano de uniones Si-O, se encuentra corrida a  $1120\text{ cm}^{-1}$ , sugiriendo que este grupo fue afectado por el tratamiento ácido. Además, las bandas de la muestra M a  $918$  y  $844\text{ cm}^{-1}$  no se observan en el espectro de la muestra MDac3-210-500, debido a la pérdida parcial de la estructura cristalina por el tratamiento ácido aplicado <sup>[119]</sup>, lo cual también se evidenció en el análisis de los resultados de DRX de la sección 3.2.1. Asimismo, la banda a  $727\text{ cm}^{-1}$ , asignada a deformaciones fuera de plano de C-H en algunos anillos de benceno <sup>[41]</sup>, se observó solo en el espectro de la muestra MDac3-210-500; mientras que la banda a  $1710\text{ cm}^{-1}$  encontrada en la muestra MD-210 no se aprecia en el espectro de la muestra MDac3-210-500, lo cual se adjudicó también a las activaciones realizadas.

La adsorción de NOR en la muestra de M (figura 3.16.A), evidenció sus bandas características entre  $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a vibraciones NH del grupo amino del piperazinilo <sup>[156]</sup> (coinciden en número de onda, con las de flexión y estiramiento del O-H del agua). Las bandas de absorción a  $2500$  y  $1720\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a estiramientos O-H del ácido carboxílico, mientras que las de la región  $1500\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  y  $1300\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a estiramientos O-C-O en ácidos y vibraciones de flexión O-H, respectivamente <sup>[170]</sup>.

Los espectros FT-IR obtenidos para las muestras MD-210 y MDac3-210-500 luego de la adsorción de NOR (figuras 3.16.B y C, respectivamente), evidenciaron un cambio de forma en la banda a  $1500\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  con respecto a las mismas muestras sin NOR (figura 3.16.B y C). La menor concentración adsorbida de NOR en estas muestras, con respecto a la obtenida para la muestra M, podría ser la causa de la ausencia de las bandas características de NOR en los materiales híbridos.

### 3.4: Adsorción en *batch* de oxitetraciclina

Los modelos utilizados en las isotermas y cinéticas se detallan en el Anexo 2. Los experimentos se realizaron por duplicado.

### 3.4.1: Isotermas

Se realizaron isotermas de adsorción de OXT en M, MD-210 y MDac3-210-500, a pH= 3 (OXT catiónica), 7 (OXT zwitteriónica) y 9 (OXT aniónica). Para ello, se utilizó una relación sólido/líquido=1, agitación en platinas calefactores con agitación magnética (700 rpm) en frascos color caramelo (para evitar su degradación con la luz <sup>[171]</sup>) durante 24 hs a 25 °C. Luego del tiempo indicado, se centrifugaron y filtraron las suspensiones, se guardó el sólido para su caracterización y la concentración remanente de OXT se midió utilizando un espectrómetro UV-Visible (ver Anexo 2). Se utilizaron concentraciones de OXT entre 0,005 y 0,348 mM.

Los resultados obtenidos de las adsorciones de OXT, se trataron de la misma manera que los de NOR, explicados previamente, y se muestran en la figura 3.17 y en la tabla 3.7.

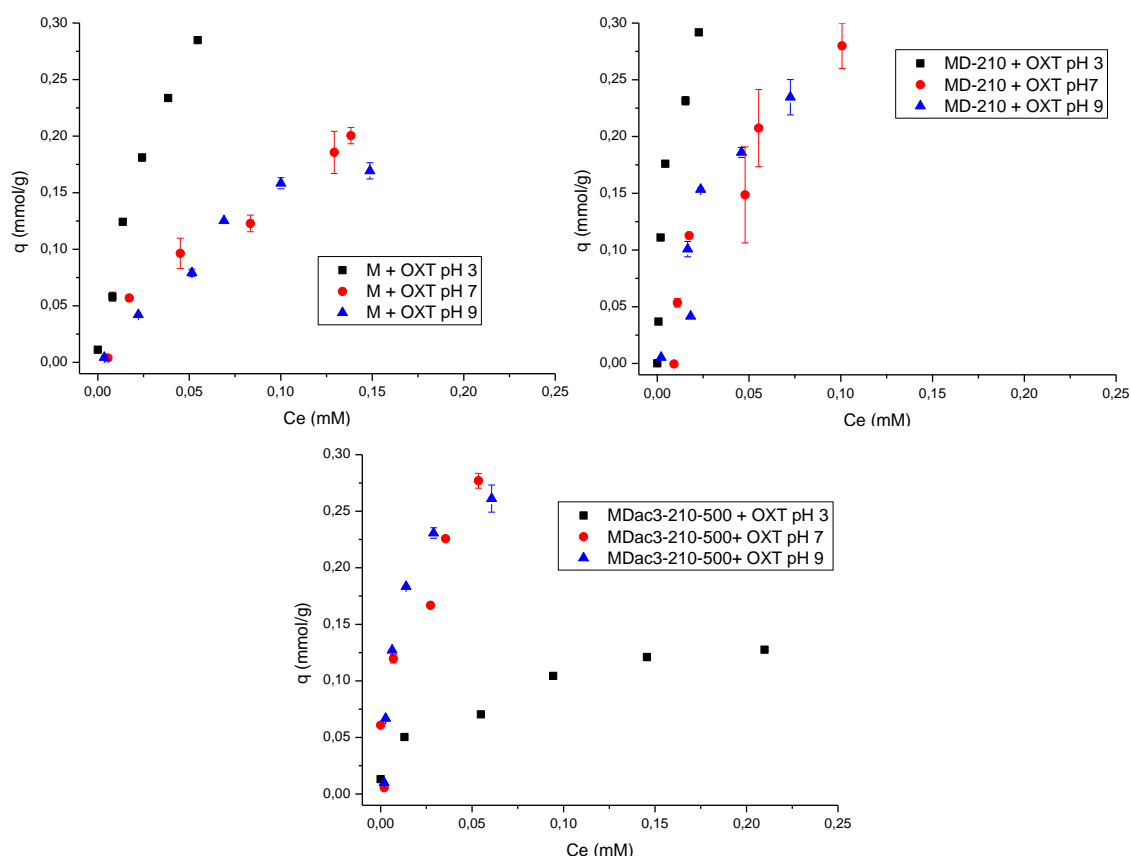


Figura 3.17: isotermas de adsorción de oxitetraciclina utilizando los materiales y valores de pH indicados en las figuras.

Las isotermas en las figuras 3.17 indican que sólo habrían alcanzado la saturación la muestra M a pH 9 y MDac3-210-500 a pH 3. Además, cuando el pH fue 7 o 9, en el tiempo y con las condiciones ensayadas, los híbridos llegaron a valores más altos de  $q^{\text{exp}}$  que M. Mientras que M adsorbió alrededor del 60% de OXT, MD-210 adsorbió 70 y 75% y MDac3-210-500, 84 y 82%, a pH 7 y 9, respectivamente.

Los parámetros obtenidos a pH 3 (tabla 3.7) muestran que M y MD-210 ajustaron mejor con el modelo de Langmuir, mientras que MDac3-210-500 lo hizo con el de Freundlich. Por lo tanto, mientras que la adsorción de OXT en las dos primeras ocurriría en una monocapa, sin interacción entre sí de las moléculas adsorbidas y con los sitios de adsorción idénticos y finitos, para MDac3-210-500 la adsorción de OXT podría ser reversible y no limitada a la formación de una monocapa.

Se encontraron a este pH el máximo  $Q_{\text{max}}$  (0,57 mmol/g) y el mejor ajuste ( $R^2=0,99$ ) para la muestra M y el mayor  $k_L$  (259 L/mmol) para MD-210, indicando que M presenta mayor capacidad de adsorción de OXT y MD-210 mayor afinidad adsorbato-adsorbente. Por su parte, la muestra MDac3-210-500, con un  $R^2=0,92$  para el modelo de Langmuir, alcanzó un  $Q_{\text{max}}=0,15$  mmol/g para la adsorción de OXT a pH 3, valor que corresponde a la mitad del obtenido para la muestra MD-210. Este efecto evidenció la importancia en la adsorción del mecanismo de atracción electrostática a pH 3, donde la OXT está en la forma catiónica y las muestras M y MD-210 tienen valores de potencial zeta negativos, mientras que la muestra MDac3-210-500 presenta un valor de potencial zeta cercano a cero (figura 3.6.C). Los datos obtenidos para la M coinciden con estudios previos de adsorción de OXT en muestras de M, donde se adjudicó la adsorción a las formas positivas y zwitteriónica de OXT, aún al pH en el que dichas especies no son predominantes <sup>[172]</sup>.

A pesar de que los datos experimentales de adsorción de OXT en M y MD-210 ajustaron mejor con Langmuir, también mostraron buen ajuste con Freundlich. El ajuste de los datos experimentales a pH 3 con el modelo de Freundlich mostró que la muestra M alcanza los mayores valores de  $K_f$ ,  $1/n$  y  $R^2$ . Por lo tanto, presenta la mayor capacidad de adsorción (relacionada a  $K_f$ ), menor intensidad de adsorción (ya que, a mayor intensidad, mayor  $n$ ) y el mejor ajuste con las hipótesis del modelo.



Tabla 3.7: parámetros obtenidos con los resultados experimentales a través de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Se resaltan en negrita los mayores valores de  $R^2$  en cada caso.

Muestra	pH	Langmuir			Freundlich		
		$Q_{\max}$ (mmol/g)	$k_L$ (L/mmol)	$R^2$	Kf $\left(\frac{L^{\frac{1}{n}}}{\text{mmol}^{\left(\frac{1}{n}-1\right)} g}\right)$	1/n	$R^2$
M	3	0,57±0,01	17,9±0,6	<b>0,99</b>	2,1±0,5	0,67±0,07	0,98
	7	0,434±0,009	5,7±0,2	<b>0,99</b>	0,80±0,17	0,71±0,09	0,97
	9	0,35±0,09	7,1±3,2	<b>0,97</b>	0,67±0,19	0,68±0,12	0,94
MD-210	3	0,32±0,02	259±61	<b>0,98</b>	1,23± 0,42	0,39±0,08	0,94
	7	0,40±0,15	15±11	0,86	1,1±0,5	0,64±0,18	0,82
	9	0,35±0,05	27±9	<b>0,97</b>	1,1±0,4	0,57±0,11	0,94
MDac3-210-500	3	0,15± 0,02	24± 11	0,92	0,23±0,03	0,37±0,07	<b>0,96</b>
	7	0,39±0,15	39±37	0,83	1,54±0,97	0,59±0,19	0,84
	9	0,316±0,003	91±25	<b>0,96</b>	0,94±0,34	0,43±0,10	0,85

A pH 7, M fue la única muestra cuyos datos de adsorción de OXT ajustaron satisfactoriamente con algún modelo, y presentó un  $R^2= 0,99$  para el modelo de Langmuir y uno de 0,97 para el de Freundlich. El valor de  $Q_{\max}$  (0,434 mmol/g) fue menor al obtenido a pH 3, exponiendo nuevamente la importancia de la interacción electrostática en la adsorción.

Los resultados de las isothermas a pH 9 revelaron valores de capacidad de adsorción, relacionados a  $Q_{\max}$  obtenido por la ecuación de Langmuir, similares para las tres muestras (0,35 mmol/g para M y MD-210 y 0,316 para MDac3-210-500, con  $R^2 \geq 0,96$  en todos los casos), mientras que el valor de  $k_L$ , y por ende la afinidad con la OXT, fue mayor para la muestra MDac3-210-500 (91 L/mmol). En particular para la muestra M, la adsorción de OXT, además de los mecanismos indicados para la adsorción a valores de pH más bajos, se asignó también a la formación de complejos metal-quelato, donde la OXT toma la forma  $\beta$  dicetona y se asocia a los aluminios de los bordes de la muestra M<sup>[173]</sup>. Este mecanismo podría estar interviniendo también en

la adsorción en los MC, mediante formación de complejos entre la OXT y la parte arcillosa de estos.

Analizando los resultados en conjunto, se puede llegar a las siguientes conclusiones generales:

- el pH al que se realiza la adsorción tiene influencia en la capacidad de adsorción de OXT en los tres materiales, aunque es menos notorio en el caso de MD-210, en la que los valores de  $Q_{max}$  no cambian tanto con el pH como en las otras muestras.
- principalmente a pH 3, se observa la importancia de la atracción electrostática entre la OXT y la superficie de las tres muestras.
- si se consideran los errores obtenidos, los valores máximos de adsorción de OXT entre el pH 7 y 9 son similares para las tres muestras.

### 3.4.2: Cinéticas

Las cinéticas de adsorción de OXT en las muestras M, MD-210 y MDac3-210-500 a pH 7 se realizaron con una concentración 0,34 mM de OXT, utilizando condiciones experimentales similares a las isotermas de adsorción. Los resultados se analizaron mediante los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula, como se detalla en el Anexo 2, y se muestran en la figura 3.18 y en la tabla 3.8.

En la figura 3.18 puede observarse que los tres materiales alcanzaron la saturación dentro del rango de tiempo en el que se realizaron los experimentos (24 hs): M alcanzó aproximadamente a los 200 min, MD-210 a los 250 min y MDac3-210-500 alrededor de los 1000 min. Ambos MCH llegaron a valores de  $q_e^{exp}$  cercanos a 0,27 mmol/g, superiores al de M (0,20 mmol/g).

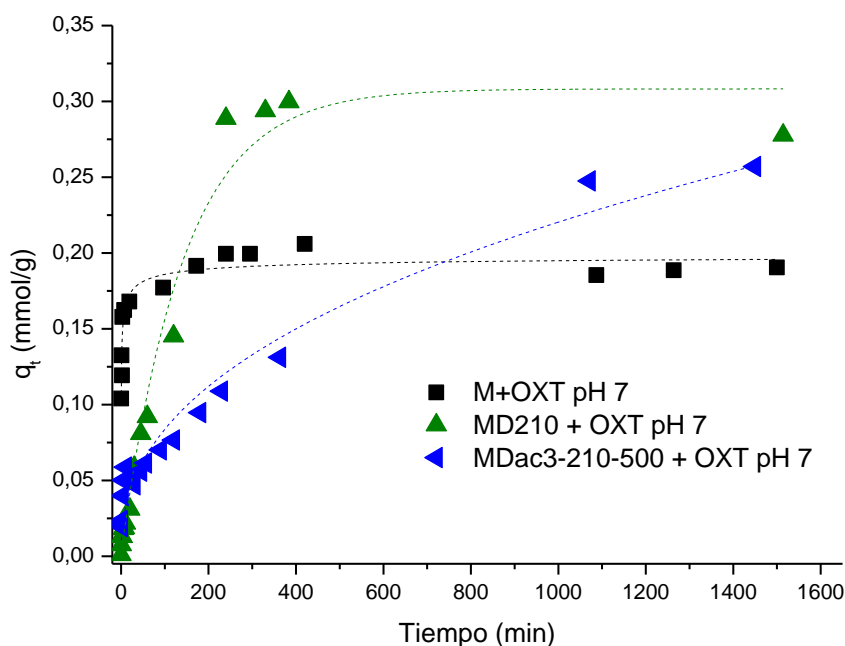


Figura 3.18: cinéticas de adsorción de OXT.

Tabla 3.8: parámetros cinéticos y  $q$  experimental ( $q_e^{exp}$ ).

Modelo	Parámetros	Muestra		
		M	MD210	MDac3-210-500
Pseudo primer orden	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$0,011 \pm 0,002$	$0,015 \pm 0,002$	$0,0027 \pm 0,0001$
	$q_e$ (mmol/g)	$0,059 \pm 0,009$	$0,34 \pm 0,04$	$0,237 \pm 0,009$
	$R^2$	0,80	0,88	0,97
Pseudo segundo orden	$k_2$ (g/ mmol min)	$-2 \pm 3$	$0,05 \pm 0,01$	$0,027 \pm 0,01$
	$q_e$ (mmol/ g)	$0,189 \pm 0,001$	$0,30 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,02$
	$R^2$	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	0,90
Difusión intrapartícula	$k_i$ (mmol/ g $\text{min}^{-1/2}$ )	$0,0016 \pm 0,0005$	$0,010 \pm 0,001$	$0,0063 \pm 0,0003$
	C (mmol/ g)	$0,148 \pm 0,009$	$0,02 \pm 0,02$	$0,019 \pm 0,004$
	$R^2$	0,42	0,73	<b>0,99</b>
Experimental	$q_e^{exp}$ (mmol/ g)	0,20	0,27	0,27

Sólo los datos experimentales de MDac3-210-500 ajustaron aceptablemente con el modelo de pseudo primer orden ( $R^2= 0,97$ ), que mostró un  $q_e=0,237$  mmol/g, similar al obtenido experimentalmente (figura 3.18). El ajuste para esta muestra fue mejor para este modelo que para el de pseudo segundo orden.

El modelo de pseudo segundo orden ajustó bien en todas las muestras ( $R^2 \geq 0,90$ ) y presentó valores de  $q_e$  cercanos a los experimentales. Las muestras MD-210 y M (teniendo en cuenta el error) mostraron los mayores  $k_2$ , sugiriendo que la velocidad de reacción en el equilibrio es mayor para estas muestras que para MDac3-210-500. Además, los MCH presentaron mayores valores de  $q_e$  que M.

El modelo de difusión intrapartícula ajustó bien con los resultados obtenidos para la muestra MDac3-210-500 ( $R^2 = 0,99$ , mayor que los obtenidos con los otros modelos), por lo que la difusión de las moléculas de OXT a los poros internos de este sólido estaría afectando significativamente la cinética del proceso de adsorción. Además, la constante C fue positiva y cercana (aunque distinta) a cero, lo cual significaría que influye la difusión dentro de la partícula, pero podría haber más etapas de difusión influyendo en la velocidad de reacción (más información de este modelo se halla en el Anexo 2).

### *3.4.3: Caracterización de los productos obtenidos post- adsorción: DRX*

El análisis por DRX de los productos luego de la adsorción de OXT a pH 3, indicó para la muestra M y la MD-210 un aumento importante del espesor de la intercapa, de 0,79 nm y 0,87 nm, respectivamente, con respecto a la M deshidratada (figura 3.19). Este pH es además aquel en el que ambos materiales presentaron la mayor adsorción de OXT (figura 3.17).

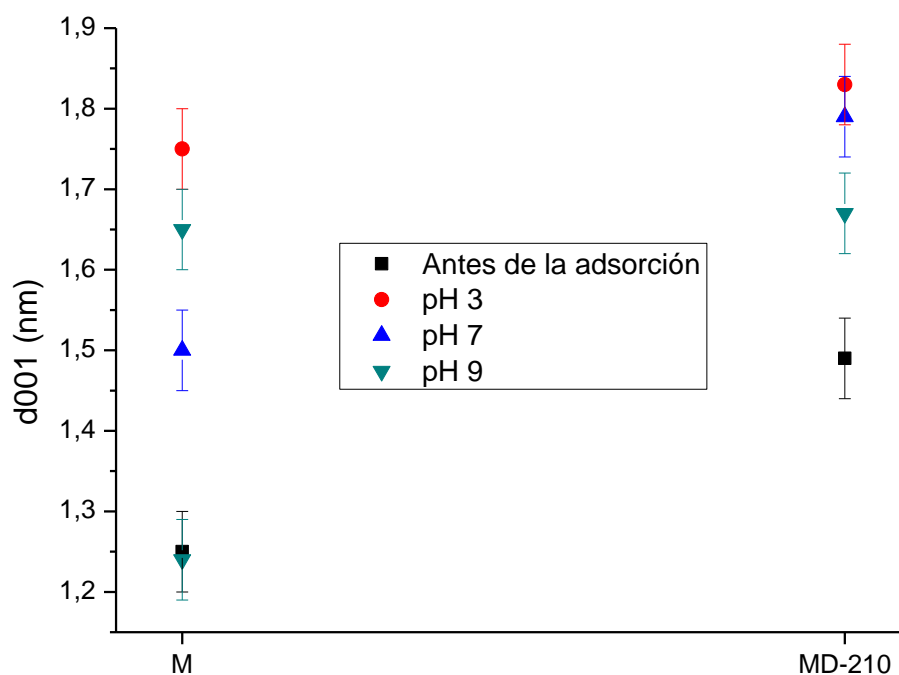


Figura 3.19: valores d001 de las muestras y condiciones indicadas.

El aumento del espacio basal encontrado (de 1,27 nm a 1,75 y 1,50 nm para M a pH 3 y 7, respectivamente; y de 1,49 nm a 1,83; 1,79 y 1,67 nm para MD-210 a pH 3, 7 y 9, respectivamente) evidenció la importancia de los sitios de esta superficie en la adsorción de OXT en ambos materiales. En el caso particular de M luego de la adsorción de OXT a pH 9, la deconvolución del pico d001 mostró que este se encontraba desdoblado, obteniéndose un valor de 1,24 nm, similar al de M, y otro de 1,65 nm, mayor al de M. Esto quiere decir que la OXT se adsorbió solo en algunas partes de la intercapa de M, quedando su espacio no homogéneo. Los resultados obtenidos coinciden con lo encontrado en la adsorción de OXT en muestras de otras montmorillonitas, donde se identificó que la molécula de OXT ingresa en la intercapa con una orientación inclinada [173].

### 3.5: Conclusiones parciales

Se sintetizaron materiales considerando los resultados del capítulo 2: se utilizaron 10 mg/mL de dextrosa y almidón de maíz, 210 °C y 24 hs como condiciones de síntesis. Las activaciones ácidas propuestas fueron la ac1 del capítulo anterior y una de mayor concentración de ácido (ac3). Se realizó también una activación térmica posterior a la síntesis, a 500 °C durante 1 h en atmósfera de nitrógeno. Además, se lavaron las muestras con etanol: agua durante la filtración post-síntesis. Se caracterizaron los materiales y se estudió su capacidad de adsorción de norfloxacin y oxitetraciclina.

En concordancia con los capítulos anteriores, se observó que el tratamiento de M a 500 °C no llevó a la destrucción completa de la estructura de M, que mantuvo su intercapa deshidratada, mientras que el tratamiento con ac3 llevó a una mayor destrucción de la estructura. Además, se evidenció la presencia de carbón en la intercapa de M, tanto en los híbridos M-D como en los M-AM, presentando la muestra MAM-210-500 dos picos d001, lo cual indicó un espesor de intercapa no homogéneo.

Los valores de superficie medida con vapor de agua disminuyeron con las activaciones, lo cual sería indicativo de que la intercapa no está disponible para alojar agua. Cuando se midió el ángulo de contacto de las muestras, se observó que los híbridos poseen un comportamiento altamente hidrofílico, mucho mayor que M.

Las activaciones propuestas resultaron eficientes modificando los valores de las superficies específicas medidas con N<sub>2</sub> con respecto a las muestras sin activar. Se obtuvieron mayores valores de superficie específica y de porosidad al utilizar la activación ácida en conjunto con la térmica. Además, mediante la comparación con los valores obtenidos en el capítulo anterior, se evidenció la importancia del lavado en el desarrollo de la superficie. Se obtuvo un valor máximo de 132 m<sup>2</sup>/g para MDac3-210-500, superior a las superficies obtenidas para los MCH obtenidos en el capítulo anterior.

Al igual que los materiales sintetizados en los capítulos 1 y 2, todos los productos mostraron valores de potenciales zeta negativos, presentando en algunos casos valores de PCC cercanos a 2. Todos los materiales exhibieron diámetros aparentes en el rango de 450-820 nm, acordes a lo observado en las imágenes SEM.

En cuanto a la adsorción de NOR, la M mostró la mejor capacidad de adsorción y la mayor dependencia de esta con el pH, lo cual expone la importancia de la atracción electrostática en el proceso. Los MCH (MD-210 y MDac3-210-500) poseerían una capacidad buffer que haría a la adsorción menos dependiente del pH del medio, y

adsorberían NOR en gran parte utilizando un mecanismo  $\pi$ - $\pi$  donor-aceptor de electrones entre los grupos del carbón y los de NOR. Todos los materiales llegaron a la saturación en las primeras 24 hs de adsorción a pH 7, aproximadamente a los 400 min de contacto, y el modelo con el que mejor ajustaron fue el de pseudo segundo orden, por lo que la velocidad de reacción tendría una dependencia lineal con el tiempo. La comparación de los resultados obtenidos en distintas experiencias dejó en evidencia la importancia del tipo de agitación mecánica en el proceso de adsorción de NOR sobre M y MD-210.

Por DRX se evidenció el ingreso de NOR en la intercapa de M, cuyo espesor aumentó con la cantidad de NOR adsorbida. En el caso de MD-210 no se logró identificar el ingreso de NOR debido al apantallamiento generado por el ingreso previo de carbón. El análisis de los potenciales zeta mostró los mayores cambios luego de la adsorción para la muestra MDac3-210-500, dirigiendo los valores de potencial zeta hacia valores menos negativos, revelando la importancia de la superficie externa en la adsorción.

Con respecto a la adsorción de OXT, los híbridos MD-210 y MDac3-210-500, a pH 7 y 9, presentaron los mayores valores máximos de  $q_e^{exp}$ , mientras que M presentó más altos  $Q_{max}$  por Langmuir. La interacción electrostática fue relevante para la adsorción de OXT en todos los materiales y se evidenció principalmente a pH 3, mientras que el valor máximo de adsorción fue similar a pH 7 y 9 en los tres adsorbentes. A pH alcalino, además de la atracción electrostática entre las formas positiva o zwitteriónica de OXT y los materiales, se propuso la formación de un complejo metal-quelato entre la OXT y los aluminios de la arcilla como posible mecanismo de adsorción, tanto en M como en los MCH. Mientras que las muestras M y MD-210 llegaron a la saturación en los primeros 250 min de contacto, MDac3-210-500 lo hizo en los primeros 1000 min. Además, M y MD-210 ajustaron bien al modelo de pseudo segundo orden, pero MDac3-210-500 mostró el mejor ajuste con el modelo de difusión intrapartícula y por lo tanto la difusión de las moléculas de OXT a los poros internos de este material afectaría a la cinética del proceso.

Se evidenció por DRX que la OXT ingresa en la intercapa de M y de MD-210, mostrando un aumento en el d001 con la cantidad adsorbida. Para el caso de M a pH 9, se encontró un pico d001 desdoblado, por lo que la adsorción de OXT generó un espesor de intercapa no homogéneo.

Dado que la cantidad adsorbida de NOR y de OXT por todas las muestras fue mayor que la hallada en las aguas superficiales y subterráneas, y si bien en dichas aguas se

encuentran otros compuestos que podrían competir por los sitios de adsorción, los resultados obtenidos permiten plantear su utilidad en la adsorción de estos contaminantes en efluentes reales. En este sentido, en el siguiente capítulo se realizan estudios de aproximación a una aplicación tecnológica de los mismos en aguas contaminadas reales.



## CAPÍTULO 4: Aproximaciones a la aplicación tecnológica

En los capítulos anteriores se sintetizaron nuevos materiales y se investigaron sus capacidades y los mecanismos de adsorción de distintos pesticidas y antibióticos. Además, en vistas de una futura aplicación tecnológica se realizaron en el capítulo 2 pruebas de coagulación en agua, técnica que permitiría una fácil separación de los adsorbentes.

Dado que el objetivo de la tesis era sintetizar nanocompuestos montmorillonita/carbón con la capacidad de eliminar contaminantes emergentes de aguas residuales, fueron importantes las experiencias que acercaran los procesos realizados en el laboratorio a los que ocurren en efluentes de ambientes naturales. Este tipo de experimentos se abordaron en el presente capítulo.

Como se comentó en la introducción general, los contaminantes emergentes no son siempre eliminados en las plantas de potabilización de aguas, ya que las etapas clásicas que se utilizan en la purificación no están enfocadas a la remoción de estos “nuevos” contaminantes, haciendo necesaria la incorporación de tratamientos terciarios o más avanzadas como son la radiación UV o adsorción en carbón activado <sup>[174]</sup>. Se ha observado incluso un aumento en la resistencia a antibióticos por parte de los microorganismos en los efluentes de algunas plantas potabilizadoras, con respecto a las aguas antes del proceso de potabilización <sup>[175]</sup>. Ello hace necesario desarrollar materiales que puedan ser utilizados como adsorbentes en filtros domésticos, con las cualidades de bajo costo y alta eficiencia, particularmente en la remoción de aquellos contaminantes que escapen a los procesos de potabilización de agua. La montmorillonita posee estas dos características deseadas, ya que es un mineral natural y gran adsorbente de una diversa cantidad de contaminantes (verificándose en los capítulos anteriores su poder de adsorción tanto de pesticidas como de antibióticos). Sin embargo, su capacidad de hinchamiento en soluciones acuosas, por la presencia de Na<sup>+</sup> en la intercapa <sup>[176]</sup>, aumenta la resistencia al pasaje de la solución en los filtros debido a la formación de geles. Esto produce que los filtros se tapen, haciendo ineficaz su uso como adsorbente en los mismos <sup>[177]</sup>.

En estudios previos sobre arcillas modificadas con compuestos orgánicos, donde se reemplazan los Na<sup>+</sup> del espacio interlamilar por aminas cuaternarias, se ha logrado eficientemente la eliminación de la capacidad de hinchamiento <sup>[22,178]</sup>. Además, en los

resultados de EDS de la tabla 3.4 se observó una disminución de los iones interlaminares en las muestras MCH activadas. Por lo tanto, el ingreso de compuestos carbonosos en la intercapa de los materiales MC disminuiría el Na<sup>+</sup> presente en esta <sup>[76]</sup>, con lo que también reduciría su capacidad de hinchamiento. La modificación de esta última propiedad despertó el interés de evaluar la capacidad de dichos materiales como posibles adsorbentes en filtros. Para ello se diseñaron experimentos de adsorción continua en columnas.

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de la adsorción- desorción en ciclos, utilizando como adsorbentes a M, MD-210 y MDac3-210-500, y como adsorbato NOR. Esto permitió evaluar la capacidad de adsorber al contaminante con contactos sucesivos del mismo y simular así el proceso de un sistema de adsorción continua en columna. Además, permitió determinar la estabilidad del material adsorbente a través de varias exposiciones al contaminante. Por otra parte, el estudio de la desorción del contaminante, teniendo en cuenta su utilización posterior en un filtro, posibilita valorar su liberación con el sucesivo pasaje de su solución y permitiría plantear la recuperación del material adsorbente para su reutilización o para su disposición. En línea con este planteamiento, se analizará una técnica de degradación del material adsorbido (capítulo 5).

Para el relleno de las columnas se utilizó una mezcla del adsorbente MDac3-210-500 con arena de cuarzo (considerada inerte) de marca Cicarelli, con un tamaño de partícula comprendido entre 0,106 y 0,850 mm. El resto de los materiales utilizados fue el mismo que en los capítulos anteriores.

#### 4.1: Ciclos adsorción-desorción de norfloxacin

Se realizaron 5 ciclos de adsorción- desorción, para lo cual se utilizaron las mismas condiciones de adsorción que se emplearon para las isotermas de NOR (sección 3.3.1, capítulo 3), poniendo en contacto 10 mL de NOR con 10 mg de muestra. Luego de cada adsorción, se centrifugó la suspensión (15000 rpm, 15 min), se reemplazó la mitad del volumen del sobrenadante por agua desionizada (5 mL) y se la colocó en agitación en un homogeneizador vertical (400 rpm) durante 24 hs. Posteriormente la suspensión se centrifugó (15000 rpm, 15 min), se separó el sobrenadante y se secó el sólido a 60 °C por 12 hs. Con este sólido seco se comenzó un nuevo ciclo de adsorción-desorción, utilizado el mismo procedimiento que el empleado en el ciclo anterior. La cuantificación de NOR luego de cada etapa de adsorción y desorción fue realizada por HPLC (Anexo 2). Los experimentos se realizaron por triplicado.

La figura 4.1 muestra que en todos los casos la cantidad adsorbida de NOR disminuyó con los ciclos y que la desorción fue siempre menor al 7%. Puede notarse que si bien la muestra M fue la que mayor cantidad de NOR adsorbió inicialmente (0,52 mmol/g, correspondiente al 80%), en el ciclo 2 (con 0,08 mmol/g equivalente a 12% de adsorción) fue la muestra que mostró la mayor pérdida de capacidad de remoción con respecto al ciclo anterior y en el ciclo 5 solo generó una adsorción de 0,006 mmol/g (1% de remoción). La muestra MD-210 tuvo un comportamiento similar al de M, con una adsorción de 0,38 mmol/g (44 % de remoción) en el ciclo 1 y 0% en el ciclo 5, mientras que la muestra MDac3-210-500 fue la que menos NOR removió en el ciclo 1 (0,23 mmol/g equivalente a 35% de remoción), con una adsorción de NOR de 0,07 mmol/g (12%) en el ciclo 5.

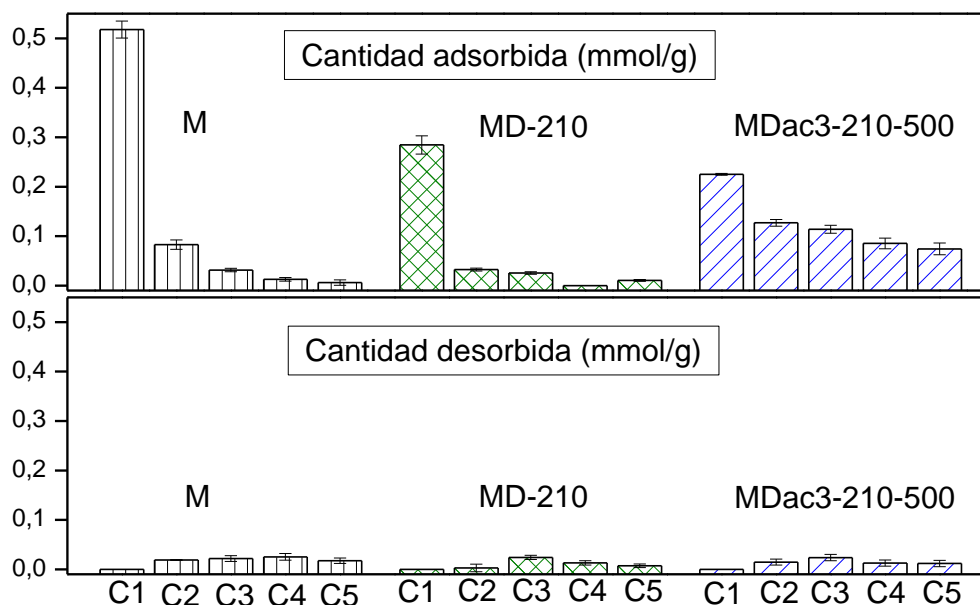


Figura 4.1: cantidad adsorbida y desorbida en cada ciclo (representados como C1, C2, C3, C4 y C5).

Para realizar un mejor análisis de los resultados se calcularon, utilizando la Ecuación 4.1, los mmoles reales adsorbidos (correspondientes a los mmoles que quedan adsorbidos luego del proceso de desorción) en cada ciclo y totales, los cuales se muestran en la tabla 4.1:

*mmoles reales adsorbidos*

$$= (\text{concentración adsorbida} - \text{concentración desorbida}) * \text{volumen}$$

Ecuación 4.1

Donde las concentraciones se encuentran en mM y el volumen en L.

Tabla 4.1: mmoles de NOR adsorbidos y desorbidos para cada muestra (de 10 mg), en cada ciclo y mmoles reales adsorbidos (MRA), calculados con la Ecuación 4.1, para cada ciclo y totales.

	<b>mmoles</b>	<b>M</b>	<b>MD-210</b>	<b>MDac3-210-500</b>
<b>Ciclo 1</b>	Adsorbidos	0,004	0,002	0,002
	Desorbidos	0	0	0
	MRA	0,004	0,002	0,002
<b>Ciclo 2</b>	Adsorbidos	0,0007	0,0003	0,001
	Desorbidos	$1,5 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$
	MRA	$5,5 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-4}$	$8,9 \times 10^{-4}$
<b>Ciclo 3</b>	Adsorbidos	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-4}$
	Desorbidos	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$
	MRA	$8 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-4}$
<b>Ciclo 4</b>	Adsorbidos	$1,0 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-5}$	$6,8 \times 10^{-4}$
	Desorbidos	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
	MRA	$-1 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-4}$
<b>Ciclo 5</b>	Adsorbidos	$4,8 \times 10^{-5}$	0	$5,9 \times 10^{-4}$
	Desorbidos	$1,4 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-5}$	$9,5 \times 10^{-5}$
	MRA	$-9,2 \times 10^{-5}$	$-5,6 \times 10^{-5}$	$4,95 \times 10^{-4}$
<b>Totales</b>	Adsorbidos	0,0051	0,0026	0,0052
	Desorbidos	$6,6 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$
	MRA	0,0044	0,0022	0,0047

Puede notarse en los resultados de la figura 4.1 y tabla 4.1, que a partir del ciclo 2 la muestra MDac3-210-500 fue la que presentó mayor adsorción. Particularmente en el

ciclo 2, obtuvo un valor de mmoles reales adsorbidos (MRA) de  $8,9 \times 10^{-4}$  mmol, frente a  $5,5 \times 10^{-4}$  y  $2,78 \times 10^{-4}$  mmol obtenidos para M y MD-210, respectivamente. Para el ciclo 3, las muestras M y MD-210 desorbieron prácticamente toda la masa adsorbida y durante el ciclo 4 ya la cantidad desorbida superó a la adsorbida en estas muestras (por lo que se empezó a desorber lo adsorbido en ciclos anteriores, MRA negativa); mientras que la muestra MDac3-210-500 en el ciclo 5 aun presentó un valor de  $4,95 \times 10^{-4}$  MRA. Comparativamente, las muestras MDac3-210-500 y M alcanzan valores de MRA totales de NOR muy similares (0,0047 y 0,0044 mmoles, respectivamente), con la diferencia que la muestra M los adsorbe casi por completo en el primer ciclo, mientras que la muestra MDac3-210-500 alcanzó dicha adsorción entre los 5 ciclos.

Como se indicó en el capítulo anterior (y se verificará en la caracterización siguiente) la adsorción en MDac3-210-500 se produce en la superficie externa, a diferencia de las otras dos muestras, donde la adsorción se produce principalmente en la intercapa. La hipótesis que se plantea para explicar estas diferencias en la adsorción es que la molécula de NOR se localiza generando un impedimento estérico para acceder a la superficie del material, o que se favorece la interacción entre moléculas de NOR en la solución debido a que en su estado zwitteriónico pueden interactuar electrostáticamente, con respecto a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  donador-aceptor de electrones con la superficie de MDac3-210-500. Así, quedaría disponible para interactuar con el adsorbente solo una pequeña porción de moléculas de NOR de la solución. Con los sucesivos contactos entre solución de NOR y MDac3-210-500, podría ponerse en contacto con la superficie del sólido más de esta fracción disponible, o bien aumentar la interacción entre las moléculas de la solución y las moléculas de NOR adsorbidas. De ambas maneras, aumentaría la cantidad adsorbida en los ciclos sucesivos.

#### *4.1.1: Caracterización de los productos obtenidos luego de los 5 ciclos de adsorción- desorción: DRX, potencial zeta y diámetro aparente*

Los resultados de la caracterización luego de los 5 ciclos de adsorción-desorción en M, MD-210 y MDac3-210-500, se resumen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: d001, potencial zeta (a pH=7) y diámetro aparente luego de los 5 ciclos de adsorción-desorción de NOR.

	<b>d001 (nm)</b>	<b>Potencial zeta (mV)</b>	<b>Dapp (nm)</b>
M	1,72	-26 ± 2	1164 ± 44
MD-210	1,60	-35 ± 2	550 ± 13
MDac3-210-500	-	-3 ± 2	1484 ± 92

En la tabla 4.2 se muestran los valores d001 obtenidos luego de los ciclos de adsorción-desorción, mientras que en la figura 3.13 se mostraban los valores de d001 luego de una adsorción de NOR, que es equivalente al ciclo 1 de este capítulo (donde el d001 de M+ NOR a pH 7 era 1,66 nm y el de MD-210+ NOR a pH 7 era 1,51 nm). Al comparar estos valores, se puede notar que los correspondientes a los ciclos (tabla 4.2) son 0,06 y 0,09 nm mayores para M y MD-210, respectivamente, que los obtenidos luego de un solo ciclo de adsorción (figura 3.13). Esto podría deberse, además de a la mayor cantidad adsorbida que aumentaría el d001, como ocurría en el capítulo 3, a que luego de los 5 ciclos, las moléculas de NOR se ubican en la intercapa formando distintos arreglos con respecto a la adsorción en un ciclo. Además, esto indica que la intercapa interviene en la adsorción que ocurre a lo largo de los ciclos, a pesar de que la cantidad total de NOR adsorbida entre los ciclos 2 y 5 es 0,0004 y 0,0002 mmoles para M y MD-210, respectivamente (tabla 4.1).

Analizando los valores obtenidos de potencial zeta, la muestra M presentó un valor de -26 mV, menos negativo que el hallado luego de una adsorción de NOR a pH 7 (-35 mV, figura 3.15). La disminución en el valor negativo de potencial zeta podría deberse a una mayor interacción luego de 5 ciclos, comparado con una sola adsorción, entre el lado positivo de la molécula de NOR zwitteriónica y la superficie de M con carga eléctrica negativa, neutralizando sitios negativos superficiales. La MD-210 no mostró diferencias significativas en el valor de potencial zeta entre el valor obtenido con una única adsorción (-34 mV, figura 3.15) respecto al alcanzado luego de 5 ciclos (-35 mV). Este comportamiento está en acuerdo con el hecho de que casi la totalidad de la adsorción de NOR para esta muestra ocurre en el ciclo 1.

Teniendo en cuenta que la cantidad de NOR adsorbida en M en los ciclos 2 a 5 es el doble de la cantidad adsorbida en MD-210 y que generó una disminución del valor de potencial zeta negativo de 9 mV, la constancia del valor de potencial zeta luego de los

5 ciclos en MD-210 indicaría que la superficie externa de esta muestra no interviene significativamente en el proceso de adsorción de NOR, lo cual concuerda con lo discutido en el capítulo 3.

Al igual que ocurrió luego de la adsorción de NOR en el capítulo anterior, la muestra que más modificó el valor de potencial zeta luego de los 5 ciclos fue MDac3-210-500, llegando a un valor de -3 mV, menor aun (en módulo) al encontrado luego de la adsorción en *batch* a pH 7 (-15,8 mV, figura 3.15). A pH 9, donde MDac3-210-500 alcanzó el mayor porcentaje de adsorción de NOR luego de un ciclo, comparando a la misma muestra a los otros pH (figura 3.14), se observó una mayor modificación del valor de potencial zeta con respecto a los otros pH evaluados. En este caso estaría observándose el mismo efecto: si bien la molécula de NOR es zwitteriónica a pH 7, al adsorber mayor cantidad de NOR a lo largo de los ciclos se neutralizan más sitios negativos del adsorbente, probablemente por apantallamiento de las cargas negativas provocado por la molécula de NOR, generando valores de potencial zeta menos negativos. Nuevamente, se evidencia la relevancia de la superficie externa de MDac3-210-500 en el proceso de adsorción.

Los resultados de diámetro aparente (tabla 4.2) indican valores de 1164 y 1484 nm para M y MDac3-210-500, respectivamente, luego de los 5 ciclos, los cuales significan un aumento de 490 y 754 nm, respecto de las mismas muestras sin NOR adsorbida (674 y 730 nm, respectivamente; figura 3.7). Estos resultados indican que ambas muestras al adsorber NOR forman agregados de mayor tamaño, que se podrían deber a interacciones entre moléculas de NOR adsorbidas y en solución (entre sus grupos  $\text{COO}^-$  y  $\text{NH}_2^+$ ) o entre distintas moléculas de NOR adsorbidas.

La muestra MD-210 presentó luego de los 5 ciclos un valor de Dapp de 550 nm que no difiere significativamente con los 550 nm (figura 3.7) medidos sin adsorción. La concordancia de estos valores de tamaño de agregados, al igual que los valores de potencial zeta luego de los ciclos con respecto a una sola adsorción de NOR, apunta nuevamente a lo indicado precedentemente: la superficie externa de esta muestra no interviene significativamente en el proceso de adsorción de NOR.

El hecho de que tanto M como MDac3-210-500 formen agregados de mayor tamaño luego de los 5 ciclos de adsorción NOR, pero no así la muestra MD-210, apoya la hipótesis de que las superficies externas de M y MDac3-210-500 participan en la adsorción a lo largo de los ciclos. Para la MDac3-210-500, la superficie externa sería la responsable de la adsorción desde el ciclo 1, mientras que para M la mayor parte de la



adsorción se daría en la intercapa y en el ciclo 1. Para MD-210, la adsorción ocurriría en la intercapa y en el primer ciclo. Además, la formación de agregados para MDac3-210-500 concuerda con la existencia de posibles interacciones entre NOR adsorbida y NOR en solución, o moléculas de NOR adsorbidas en distintas partículas. Dado que la adsorción en un ciclo para esta muestra ajustó mejor con el modelo de Langmuir que con el de Freundlich (tabla 3.5), como fue discutido en la sección 3.3.1, se plantea la hipótesis de que la adsorción en cada ciclo podría llegar a formar una nueva monocapa acorde a las hipótesis de dicho modelo.

## 4.2: Adsorción de norfloxacin en columnas

Los ensayos en columna se realizaron utilizando MDac3-210-500 como material adsorbente, debido a su mejor desempeño en los ciclos de adsorción-desorción, con respecto a MD-210. Se empleó un método similar al utilizado en Flores *et al.* (2020). Se utilizaron jeringas descartables de 6 mL como columnas y el relleno consistió en 1; 2,5 o 5 % (llamadas columna 1, 2 y 3, respectivamente) de MDac3-210-500 en arena, completando un total de 10 g. El relleno se mezcló de manera de que fuera lo más homogéneo posible antes de colocarlo en la columna. La columna se acondicionó haciendo pasar agua desionizada desde la parte inferior hacia la superior con un flujo lento, de manera de eliminar el aire y evitar la formación de caminos preferenciales.

Luego se comenzó la elución de NOR 0,64 mM, utilizando un flujo máximo que no provocara el rebalse de la columna (entre 0,2 y 0,91 mL/min). Se tomaron alícuotas a distintos tiempos para evaluar por HPLC la concentración de NOR en la solución saliente de la columna (Anexo 2). El proceso se dio por finalizado cuando se llegó a la saturación de la columna (que se consideró saturada cuando se adsorbió menos del 10% de NOR, correspondiente a un cierto aplanamiento en las curvas de las figuras 4.2 A y B) o cuando pasaron 150 mL de NOR en un ciclo. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.2 y en la tabla 4.3 se resume la cantidad de NOR acumulada en cada ciclo y la capacidad de adsorción total para cada columna.

*Obtención de nanocompuestos montmorillonita/carbono (a partir de hidratos de carbono) para remoción de contaminantes emergentes presentes en aguas residuales*

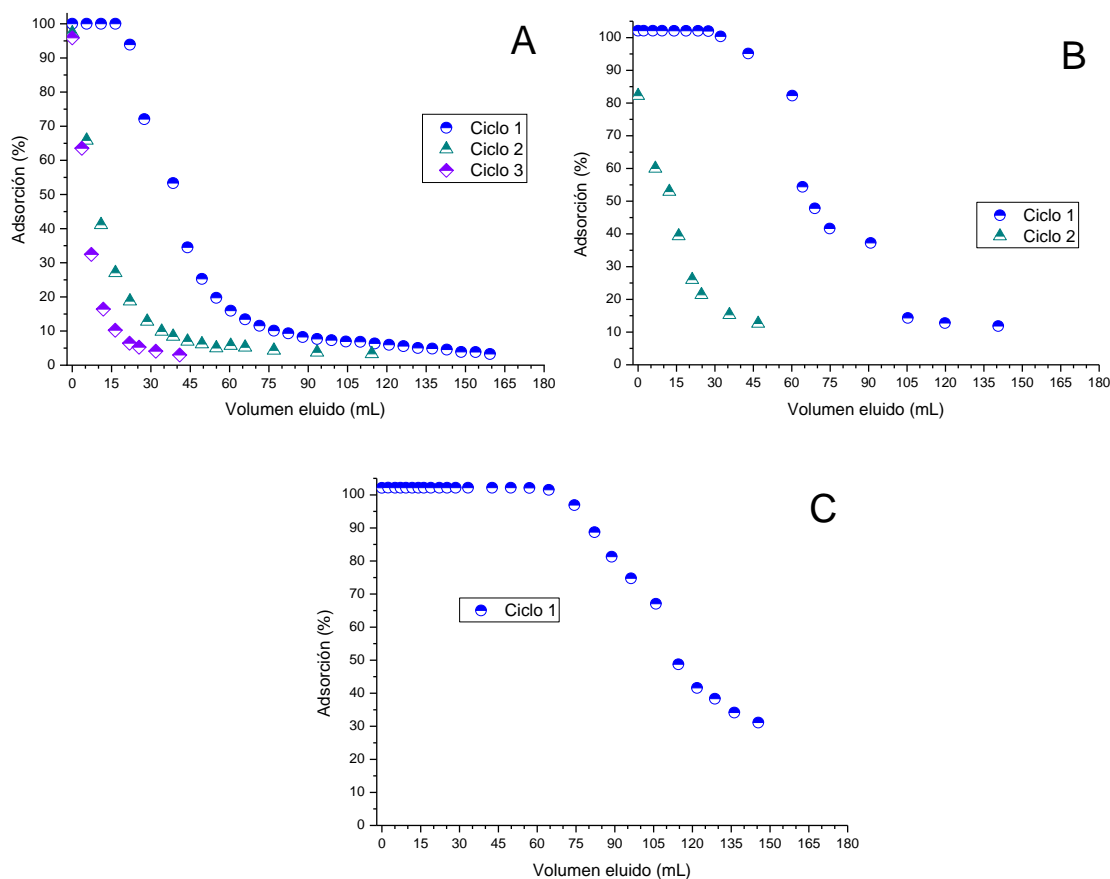


Figura 4.2: ensayos en columna utilizando MDac3-210-500 en arena como relleno, en una proporción de A) 1%, B) 2,5 % y C) 5%.

Los resultados de la columna 1 (columna con 1% de MDac3-210-500) se muestran en la figura 4.2.A. Puede observarse que hubo 100 % de adsorción durante la elución de 18 mL en el ciclo 1, luego de lo cual la adsorción disminuyó rápidamente, alcanzando valores menores al 10% con la elución de 75 mL. El ciclo 2 se inició después del lavado de la columna con etanol, donde se alcanzó un valor de 10 % de adsorción luego de eluir 30 mL. Durante el ciclo 3 sólo se filtraron 5 mL antes de llegar a un 10 % de adsorción. Comparando con los resultados en *batch*, en los cuales este material adsorbía un 35 % en el ciclo 1 (figura 4.1), se observa que en las columnas se comienza con un mayor porcentaje de adsorción (100%). El flujo utilizado fue de 0,91 mL/min, el cual se mantuvo relativamente constante durante el experimento: para eluir 267 mL transcurrieron 4,9 hs.

La figura 4.2.B muestra los resultados de la columna 2, formada por 2,5% de adsorbente en arena. Durante la elución de 43 mL se alcanzó 100 % de adsorción y este porcentaje decreció hasta que luego de eluir 140 mL se logró un 10%. Durante el

ciclo 2 la adsorción decreció rápidamente, comenzando con un 80% y luego de los 45 mL eluidos se llegó al 10%. El flujo promedio utilizado fue de 0,39 mL/min, necesiándose 8,3 hs para eluir 187 mL.

Los resultados de la columna 3, con 5% de MDac3-210-500, se muestran en la figura 4.2.C. Durante los primeros 64 mL se tuvo un 100 % de adsorción, y al llegar a los 150 mL eluidos la adsorción fue de 30%, por lo que se consideró que la columna aún no estaba saturada. Sin embargo, no se realizó otro ciclo con esta columna debido a la gran desventaja experimental encontrada que fue un flujo muy lento, de 0,3 mL/min y constante, por lo que para eluir 150 mL se necesitaron 8,3 h.

Para poder analizar las ventajas y desventajas de cada columna, se calcularon para cada una la cantidad adsorbida acumulada en cada ciclo (mmoles -calculados multiplicando la concentración adsorbida (mM) por el volumen utilizado (L)-) y la capacidad de adsorción total (mmol/g -calculados dividiendo la cantidad adsorbida acumulada en cada ciclo, por la masa de MDac3-210-500 utilizada para cada columna). Los resultados se muestran en la tabla 4.3.

La columna 2, con un 150% más de adsorbente que la columna 1, sólo adsorbe un 80% más de NOR. Esto indicaría que si se usaran dos columnas 1 en lugar de una columna 2 se llegaría a remover más contaminante y en forma más rápida (el flujo es mayor). Por otro lado, la columna 3 posee un 400% más de MDac3-210-500 y alcanza un 290% más de adsorción que la columna 1.

Comparando la columna 3 con la 2, para armar la columna 3 se usó 100% más de adsorbente y se alcanzó un 115% más de adsorción. Es interesante notar que si se usaran dos columnas 2 (de forma de usar la misma masa de MDac3-210-500 que en la columna 3) se llegaría a una adsorción similar a la lograda por una columna 3 (0,62 mmoles contra 0,67 mmoles), y si se usaran cinco columnas 1 se llegaría a una adsorción mayor que con una columna 3 (0,86 mmoles). Esto presentaría la ventaja de emplear menos tiempo para adsorber la misma cantidad de adsorbato con la misma cantidad de adsorbente, aunque se requerirían más elementos (columnas, bombas, etc.) o una diferente disposición, como podría ser de columnas en serie.

Si se repara en la capacidad de adsorción de la tabla 4.3, queda en evidencia el siguiente orden de capacidad de adsorción de NOR entre las columnas: columna 1 > columna 3 > columna 2. Esto concuerda con la idea de que para una aplicación tecnológica sería conveniente utilizar varias columnas 1.

Tabla 4.3: cantidad adsorbida acumulada en cada ciclo y capacidad de adsorción total para cada columna.

Columna	Contenido de MDac3-210-500 (%)	Cantidad adsorbida acumulada en cada ciclo (mmol)			Capacidad de adsorción (mmol/g)
		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	
1	1	0,13	0,16	0,17	1,71
2	2,5	0,28	0,31	-	1,24
3	5	0,67	-	-	1,34

### 4.3: Conclusiones parciales

Se realizaron 5 ciclos de adsorción-desorción de NOR en *batch*, utilizando las muestras M, MD-210 y MDac3-210-500 como adsorbentes. Además, se realizaron ensayos de adsorción de NOR en distintas columnas con diferentes proporciones de MDac3-210-500 como adsorbente.

Los tres materiales evaluados (M, MD210 y MDac3-210-500) en los ciclos de adsorción-desorción en *batch* resultaron estables a través de varias exposiciones al contaminante. Si bien la muestra MDac3-210-500 fue la que menor adsorción presentó inicialmente, permitió alcanzar una mayor adsorción a lo largo de 5 ciclos. Para M, la adsorción a lo largo de los ciclos aumentó ligeramente, llegando a un valor de mmoles totales adsorbidos similar al de MDac3-210-500; mientras que MD-210 adsorbió muy poco a lo largo de los ciclos y su adsorción total fue menor a las de las otras dos muestras. Esto indicaría que la interacción entre NOR y la superficie de MDac3-210-500 se ve favorecida al tener disponibles moléculas de NOR ya adsorbidas en la superficie del sólido, por lo que la competencia entre interacciones (NOR-NOR en la solución ambas) y (NOR en solución-adsorbente) o (NOR en solución-NOR adsorbida), se vería promovida hacia las últimas dos opciones.

En los resultados de caracterización luego de los 5 ciclos, y en concordancia con los resultados del capítulo anterior, se evidenció que para M la mayor adsorción inicial se daría en la intercapa, pero la superficie externa parecería también intervenir, ya que el valor del potencial zeta se vio modificado a lo largo de los 5 ciclos. Además, como se observó en el aumento en los valores de diámetro aparente, M y MDac3-210-500 (en la que la adsorción se da en la superficie externa) forman agregados luego de los ciclos de adsorción de NOR. Para la muestra MD-210 se obtuvo una leve adsorción al aumentar los ciclos, que se tradujo en una expansión del espacio interlaminar de 0,08 nm.

La elección de MDac3-210-500 o de M en una situación real dependerá de la concentración de NOR en el líquido a tratar, de la urgencia de su remediación (si fuera un caso de derrame en industria, sería más fácil y económico tener disponible M) y de si la adsorción se realiza en *batch*. En el caso de un sistema purificador de agua domiciliaria, en la cual NOR esté presente en muy baja concentración, sería más eficiente la utilización de la muestra MDac3-210-500 como adsorbente. Esto condujo a elegir este material para los ensayos en columna, que permiten simular a escala de laboratorio un purificador doméstico.

Todos los ensayos en columna retuvieron NOR del eluyente, presentando mayor capacidad de remoción la columna con 1% de adsorbente. Además, dicha columna fue la que presentó el flujo más apropiado (0,91 mL/min), que permitió realizar 3 ciclos de adsorción; pudiendo realizar dos en la de 2,5% y sólo uno en la de 5% de adsorbente. Los resultados obtenidos indican que el armado de varias columnas con menor cantidad de adsorbente sería preferente a utilizar una columna con más cantidad adsorbente.

En principio, todos los materiales utilizados y las formas de adsorción estudiadas en este trabajo serían útiles para remover las concentraciones reales de NOR medidas en agua superficial, que como se detalló en la introducción del capítulo 3, rondan entre los  $2,2 \times 10^{-8}$  –  $3,6 \times 10^{-6}$  mM.

## CAPÍTULO 5: Fotólisis y pruebas microbiológicas de norfloxacin adsorbida

Como se introdujo en el capítulo anterior, este capítulo trata de la eliminación del antibiótico retenido en el adsorbente, ya sea para la reutilización de este último, o para disminuir su peligrosidad debida a la persistencia de la actividad antimicrobiana del antibiótico adsorbido. El método aplicado en este capítulo para la eliminación de NOR fue la fotólisis.

La fotólisis, foto-degradación o transformación fotoquímica es la descomposición o disociación de un compuesto ocasionada por su exposición a luz natural o artificial, perteneciente a la región del UV, visible o infrarrojo. Existen dos tipos de reacciones fotoquímicas, conocidas como fotólisis directa y fotólisis indirecta. En la directa, los compuestos orgánicos absorben luz UV-VIS y se descomponen reaccionando con el agua o de forma autoinducida; mientras que en la indirecta la energía es absorbida por otros constituyentes del medio, generando especies reactivas que pueden reaccionar con diferentes sustancias, como radicales hidroxilo, ozono o nitratos <sup>[179]</sup>. Entre los reactivos utilizados como promotor de fotólisis indirecta (fotosensibilizador) se encuentra el peroxodisulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ), que absorbe luz UV y se reduce produciendo radical anión sulfato ( $SO_4^{\cdot-}$ ) <sup>[180]</sup>.

En los ambientes naturales existe un importante efecto de la matriz sobre la sustancia a degradar, ya que la fotólisis suele producirse porque las sustancias húmicas, microorganismos o algas poseen compuestos que absorben la luz del sol <sup>[179,181]</sup>. Se ha observado, por ejemplo, que la presencia de microorganismos fotosintéticos en el suelo y de especies reactivas de oxígeno en el agua, favorecen la fotólisis de pesticidas <sup>[179,182]</sup>. No obstante, al comparar la fotólisis de fluoroquinolonas en agua de río con la realizada en agua desionizada, se encontró que la primera era menor debido a la presencia de sustancias (como nitratos) que también absorben luz, generando competencia con los antibióticos por la foto-degradación; y de otras sustancias que directamente inhiben la fotólisis de los antibióticos (como cloruros y sulfatos) <sup>[181]</sup>.

Si se busca realizar una fotólisis directa, la sustancia en cuestión debe poder absorber radiación en la longitud de onda de la fuente emisora. En cuanto a la fotólisis indirecta, cuando se utiliza luz UV se induce la disociación de compuestos con oxígeno y se forman radicales muy reactivos, capaces de degradar contaminantes orgánicos <sup>[179]</sup>.

En este sentido, la gran cantidad de grupos con oxígeno que poseen los carbones hidrotérmicos planteó la posibilidad de que estos favorezcan la fotólisis indirecta de los contaminantes adsorbidos.

Es importante tener en cuenta que la fotólisis puede ser incompleta y llevar a productos intermedios que pueden ser incluso más tóxicos que el inicial, por lo que es necesario estudiar la actividad de los productos de reacción en el caso de que no se llegue a un estado de degradación total [179]. Se han indicado al menos 5 productos de NOR generados por foto-degradación, cuya estabilidad depende del pH del medio [181,183]. En la figura 5.1 se muestran los productos principales obtenidos a pH neutro, de acuerdo con la investigación realizada por Ahmad *et al.* (2015). Además, se ha observado que la fotólisis de este compuesto (utilizando lámparas de  $\lambda = 274$  nm) es más efectiva en un rango de pH de 6-10, debido a que la estructura de NOR más reactiva ante la luz es la de forma zwitteriónica, con un máximo de eficiencia a pH alrededor de 10 [183]. Este hecho se ha relacionado a la degradación hidrolítica de la cadena lateral de la piperazina unida en la posición C-7 de la molécula.

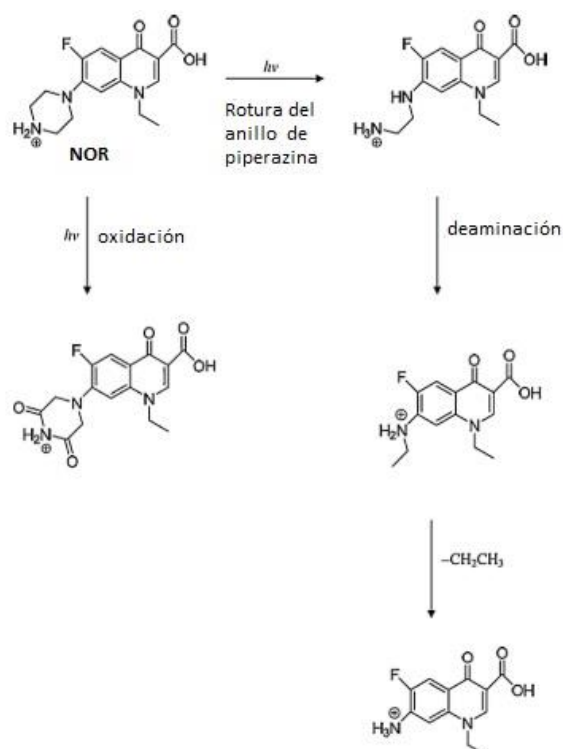


Figura 5.1: productos de degradación de NOR a pH neutro. Imagen modificada del artículo de Ahmad *et al.* (2015).



Debido a la dificultad de desorber fácilmente NOR de las muestras, como mostraron los ciclos de adsorción- desorción, no fue factible determinar la concentración de NOR antes y después de la fotólisis mediante HPLC, como se realizó en los capítulos anteriores. Teniendo en cuenta que el objetivo de degradar el antibiótico es que pierda su actividad antimicrobiana, disminuyendo así sus riesgos asociados, se realizaron pruebas microbiológicas para comparar la actividad antimicrobiana de la NOR retenida en los sólidos antes y después de la foto-degradación, usando como agente microbiano a *Escherichia coli* (bacteria Gram negativa, comúnmente encontrada en aguas residuales contaminadas). Si bien este procedimiento no permite asegurar la destrucción total del compuesto, sí puede evaluar si la NOR pura o sus metabolitos presentan una disminución en su actividad antimicrobiana. Una metodología similar fue empleada para evaluar la capacidad antibacteriana luego de la degradación de tetraciclina en fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$ <sup>[184]</sup>.

En este capítulo se muestran los resultados de la fotólisis directa e indirecta de la NOR adsorbida sobre M, MD-210 y MDac3-210-500, evaluadas mediante espectrofotometría UV-VIS y ensayos antimicrobianos<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup> Estos experimentos se realizaron el marco de un proyecto de colaboración con la Dra. Valeria Arce, investigadora del CIOP, y el Lic. Manuel Horue, becario doctoral del CINDEFI.

## 5.1: Metodología empleada

### 5.1.1: Adsorción y fotólisis

Para la adsorción de NOR se realizó una suspensión con 100 mg de cada adsorbente (M, MD-210 y MDac3-210-500) y 100 mL de solución 0,65 mM de NOR a pH 7, 25 °C y 24 hs de agitación sobre una platina magnética (700 rpm). La adsorción de NOR a este pH ya fue evaluada en los capítulos 3 y 4, además es un pH cercano al del agua corriente y en él la NOR está en forma zwitteriónica, forma iónica favorable para la fotólisis [183]. Después de centrifugar las suspensiones, se obtuvieron sólidos con NOR adsorbida en concentraciones de 0,56 mmol/g en M y en MD-210, y de 0,21 mmol/g en MDac3-210-500. Se prepararon suspensiones de los sólidos a estudiar en agua Mili Q, utilizando en todos los casos la misma cantidad de NOR adsorbida (2,34 mg NOR, que correspondieron a 13 mg de M o MD-210 y 35 mg de MDac3-210-500, sólidos luego de la adsorción) y un volumen final de 70 mL. Las suspensiones mencionadas y la solución inicial de NOR (que sirvió como control), fueron sometidas a irradiación en un reactor Rayonet RPR-100 equipado con ocho lámparas de  $\lambda = 254$  nm. Se siguió la fotólisis en cada caso mediante espectrofotometría UV-VIS y evaluando su actividad frente a *Escherichia coli* (Anexo 2).

También se realizaron ensayos de fotólisis indirecta mediante el agregado de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  como fotosensibilizador: se utilizó inicialmente para la montmorillonita una concentración de 0,04 M y 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y en base a los resultados obtenidos, sólo 0,01 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  para MD-210 y MDac3-210-500. Los experimentos se llevaron a cabo con suspensiones de los diferentes sólidos (y con la solución inicial de NOR a modo de control) en presencia de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . La irradiación se realizó durante 20 min bajo la acción de 8 lámparas de  $\lambda = 300$  nm. No se utilizó la misma  $\lambda$  que en la fotólisis directa para evaluar el efecto de la fotólisis indirecta sola, y no de la suma de directa e indirecta, lo cual ocurriría a  $\lambda = 254$  nm. En este caso, debido a la interferencia del  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  en el espectro UV-VIS de la muestra (absorbe en el mismo rango de  $\lambda$ ) sólo se realizó el seguimiento de la degradación mediante las pruebas microbiológicas.

Se midió por HPLC (Anexo 2) la concentración de NOR en cada líquido post-fotólisis de modo de controlar su posible desorción durante el procedimiento. Además, se midió también por HPLC la concentración de la solución de NOR irradiada (sin estar adsorbida).

### 5.1.2: Pruebas microbiológicas

Para determinar cambios en la actividad de NOR con el tratamiento realizado, se evaluó la actividad antibacteriana de la NOR retenida en los sólidos, antes y después de la fotólisis. Para ello, se utilizó en cada caso una suspensión con 0,5 mg/mL de cada adsorbente antes de la fotólisis y de las muestras irradiadas. Se denominó a las muestras irradiadas Irr cuando la fotólisis fue directa, Fot 0,4 cuando se utilizó 0,4 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y Fot cuando se utilizó 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Además, se cultivaron soluciones de NOR 0,65 mM, NOR Irr y NOR Fot, que sirvieron como controles, para comparar los resultados con los de la NOR adsorbida en los distintos adsorbentes.

La actividad antimicrobiana de las muestras y de los controles de NOR sin adsorber fue ensayada por el método de difusión en agar, cuyo procedimiento se detalla en el Anexo 2. El microorganismo usado fue *Escherichia coli* ATCC 25922, del cual se hizo un repique en caldo nutritivo 24 hs previas al inicio del ensayo y se incubó a 37 °C. Pasado ese tiempo, se realizó una pátina del microorganismo a una concentración de  $1,5 \times 10^8$  UFC/mL en placas de Petri conteniendo agar Mueller Hinton. Sobre las placas se colocaron discos para contener las dispersiones de las muestras con los adsorbentes y soluciones de NOR sin adsorber (controles), según fuera el caso, de las cuales se colocó un volumen de 50 µl. Se dejaron incubando 24 hs a 37 °C y se midieron los halos de inhibición. La capacidad antimicrobiana de cada muestra se evaluó con la medida del diámetro del halo, realizada con el software de libre acceso ImageJ V. 1.46r<sup>[185]</sup>. Los experimentos se realizaron por duplicado.

## 5.2: Resultados

En la figura 5.2 se encuentran los espectros UV-VIS de las muestras sometidas a fotólisis directa y de la solución inicial de NOR, esta última con una dilución 1/10. Puede observarse que las tres muestras sin irradiar (“t0” de figura 5.2.A, B y C) revelaron los picos de NOR que se evidencian en la figura 5.2.D, aunque, debido a la presencia de sólido en suspensión, se generó una modificación de la forma de los picos con respecto al de la solución inicial de NOR. La modificación de estos picos durante el tratamiento de fotólisis fue adjudicada a un posible proceso de degradación de la NOR, por lo que el tratamiento se terminó, en cada caso, cuando no se observaron diferencias significativas entre los espectros correspondientes a dos tiempos sucesivos. Así, el tiempo máximo para M fue de 3 hs (t3) y para las otras muestras fue de 4 hs (t4).

Puede notarse también que las muestras MC presentaron mayores modificaciones que M con respecto al tiempo inicial (t<sub>0</sub>) propio, obteniéndose una mayor amorfización o pérdida de los picos en cada caso, que podría corresponderse con una menor concentración de NOR (y, por ende, a un mayor grado de modificación de su estructura).

Estos espectros brindaron información cualitativa importante y alentaron a la realización de las pruebas antimicrobianas.

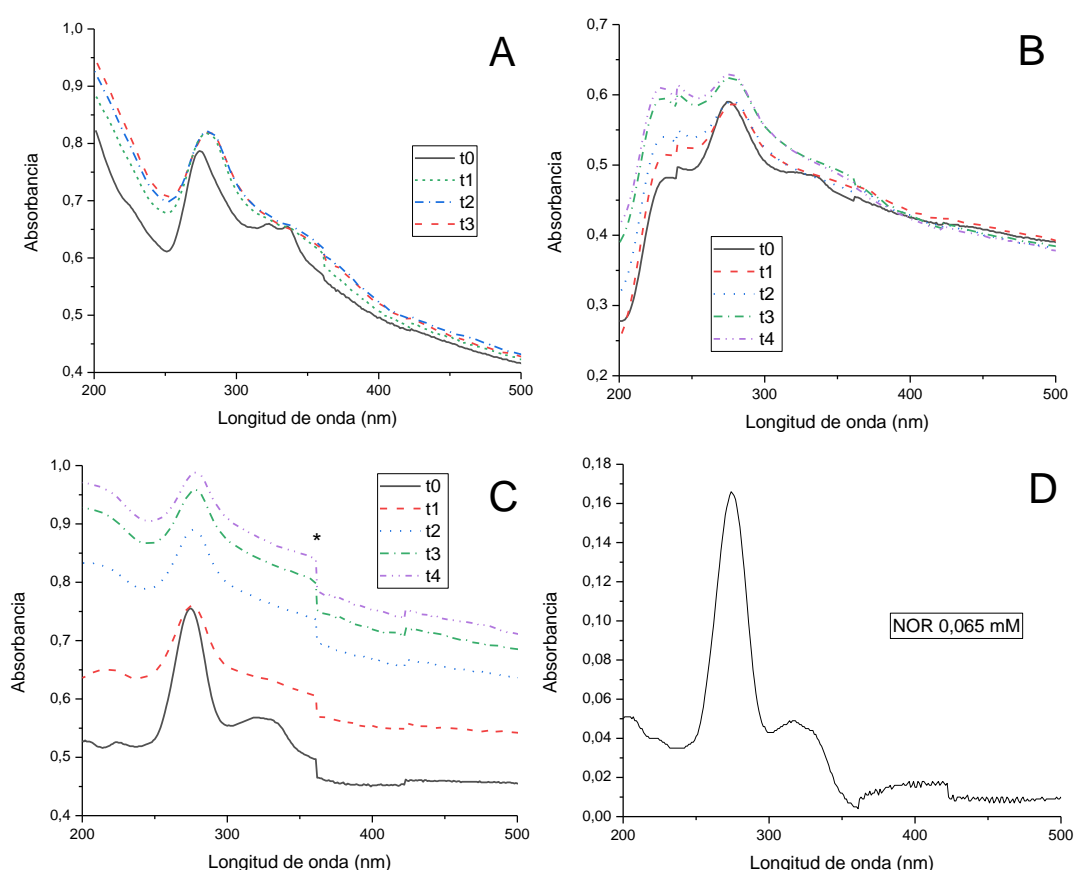


Figura 5.2: Espectros UV-VIS luego de la fotólisis directa de NOR adsorbida en: A) M, B) MD-210, C) MDac3-210-500 y D) la concentración inicial de NOR con una dilución 1/10 (0,065 mM). \*El salto en esta longitud de onda (figura C) podría deberse a un error del equipo.

En la tabla 5.1 se exhiben los diámetros de los halos de inhibición determinados a partir del ensayo de difusión en agar contra *E. coli* (figura 5.3).

Tabla 5.1: Diámetro de los halos de inhibición obtenidos a partir del ensayo de difusión en agar contra *E. coli*.

Muestra	Promedio (mm)	Error (mm)
1) NOR	36,0	0,2
2) NOR Irr	9,00	0,05
3) NOR Fot	10	3
4) M + NOR	31	2
5) M + NOR Irr	29,0	0,2
6) M + NOR Fot	no se observó halo de inhibición	
7) M + NOR Fot 0,4	no se observó halo de inhibición	
8) MD-210 + NOR	28,5	0,7
9) MD-210 + NOR Irr	23	2
10) MD-210 + NOR Fot	no se observó halo de inhibición	
11) MDac3-210-500 + NOR	29,5	0,7
12) MDac3-210-500 + NOR Irr	22,5	0,7

Como fue explicado previamente, M y MD-210 poseen más NOR adsorbida por gramo de adsorbente que MDac3-210-500. Sin embargo, puede notarse en los datos de la tabla 5.1 (muestras 4, 8 y 11), que las tres exhibieron halos similares (cabe recordar que la cantidad de sólido cultivado está estandarizada por peso de adsorbente correspondiente a una concentración 0,5 mg/mL, no por cantidad de NOR como fue en los experimentos de fotólisis), lo cual podría indicar un grado distinto de conservación de la actividad antimicrobiana de la NOR adsorbida para MDac3-210-500 con respecto a aquella en los otros dos adsorbentes. Esto podría relacionarse con que la interacción entre adsorbato y adsorbente en MDac3-210-500 ocurre exclusivamente en la superficie del adsorbente (capítulos 3 y 4), ya que su intercapa se destruyó, lo cual podría favorecer la disponibilidad de la parte activa de la molécula de NOR. Como fue discutido en el capítulo 3, a pH 7 el grupo amino positivo de la molécula NOR podría interactuar parcialmente por atracción electrostática con los compuestos de carbón en la superficie de la muestra MDac3-210-500 y además ocurriría una interacción  $\pi$ - $\pi$  donador-aceptor de electrones entre la NOR y los grupos del carbón, en la cual el anillo de benceno de la molécula de NOR con su grupo fluoruro, podría actuar de aceptor de electrones, como se ha indicado que ocurre a pH neutro <sup>[169]</sup>. En cambio, para M la intercapa juega un rol muy importante en la adsorción, que ocurre en gran medida por atracción electrostática, mientras que para MD-210 también ocurre principalmente en la intercapa, aunque las

interacciones  $\pi$ - $\pi$  donador- aceptor de electrones jugarían también un rol en la adsorción (capítulo 3, sección 3.3).

Cuando las muestras fueron irradiadas directamente, se observó una disminución de actividad antibacteriana en todos los casos, evidenciada por una disminución del diámetro del halo, posiblemente por fotólisis del antibiótico hacia alguna forma menos activa. Este efecto fue muy significativo para la norfloxacin libre (NOR Irr), cuyo halo de inhibición disminuyó 27 mm (75%) respecto del de NOR sin irradiar. Los resultados más significativos entre las muestras analizadas fueron para MDac3-210-500 (con un decrecimiento del halo de 7 mm), luego MD-210 (cuyo halo disminuyó 5 mm) y por último M, cuyo halo de inhibición no cambió significativamente (31 mm sin irradiar y 29 mm irradiada). Este efecto estaría de acuerdo con la hipótesis del experimento, donde se postuló que los grupos funcionales oxigenados del carbón (y no de M) facilitarían la fotólisis indirecta del antibiótico retenido. Además, al estar la NOR en la intercapa de M, retenida principalmente mediante interacciones electrostáticas, podría no estar disponible para ser foto-degradada. Sin embargo, la fotólisis en ningún caso fue total, por lo que se decidió evaluar la utilización de un fotosensibilizador.

Con la utilización de fotosensibilizador (tabla 5.1 y figura 5.3), se puede notar que el halo de NOR Fot no fue significativamente diferente al obtenido en el caso de NOR Irr, lo cual permite concluir que si se tuviera NOR libre no sería útil el agregado del fotosensibilizador para la degradación. Es destacable, además, que al agregar fotosensibilizador se llegan a halos menores en los casos en que NOR estuvo adsorbida en M y en MD-210, que cuando estuvo libre (NOR Fot).

En las muestras de M (figura 5.3.B), la concentración 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  provocó la ausencia del halo de inhibición, lo cual se asocia a una carencia de actividad antibacteriana de la muestra en el disco, con lo que la concentración 0,4 M de fotosensibilizador no se utilizó en los otros ensayos. Del mismo modo, la muestra MD-210+ NOR Fot (número 10 de la tabla 5.1 y figura 5.3.C) tampoco presentó halo de inhibición. En estos casos el compuesto agregado colabora en la degradación de la NOR, a tal punto que la cantidad de antibiótico remanente es tan baja que no tiene suficiente capacidad bactericida para desarrollar un halo.

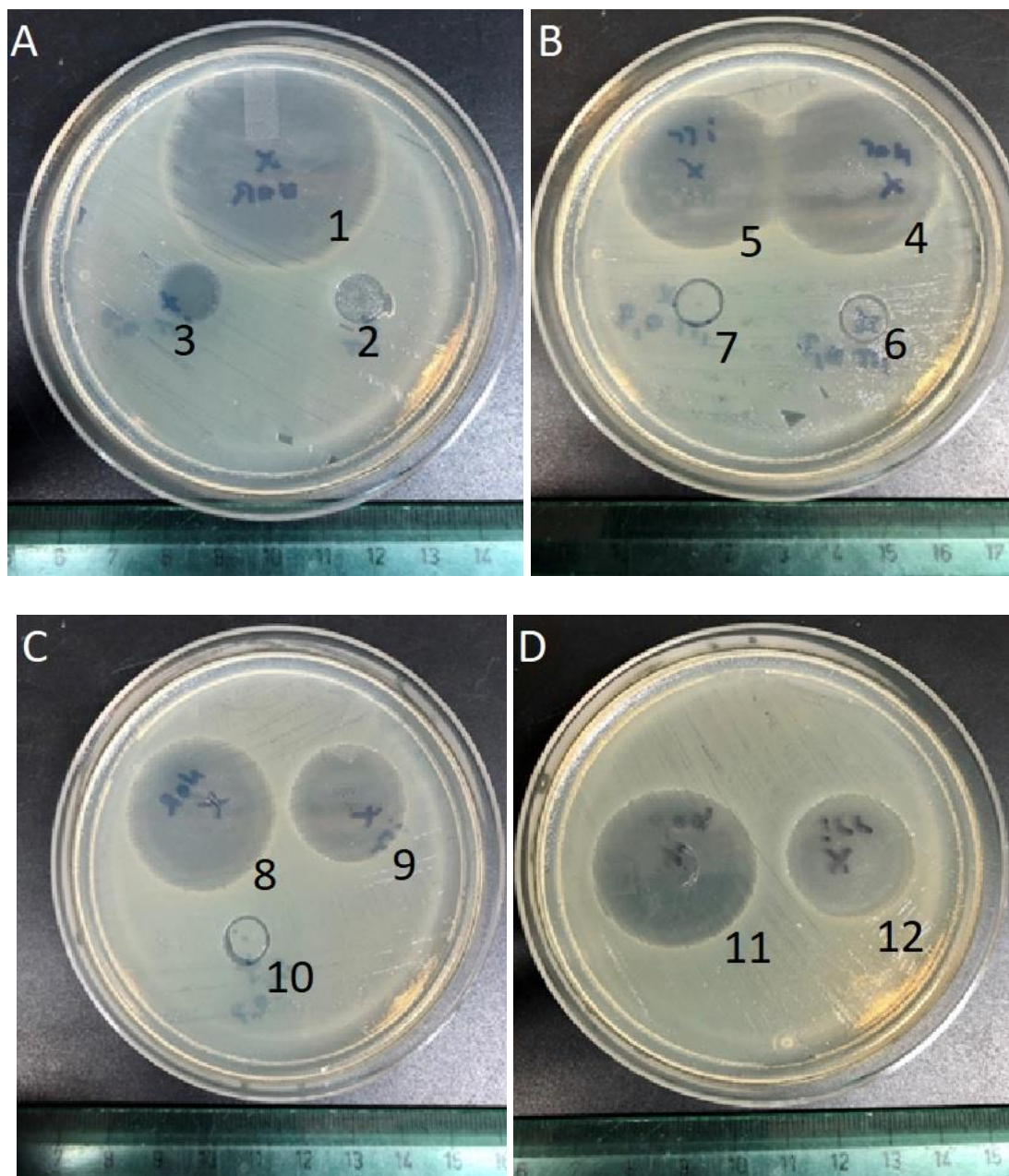


Figura 5.3: Ensayo de difusión en agar contra *E. coli*. Cada placa contiene un tipo dado de material, con los tratamientos asociados. La numeración corresponde a la de la tabla 5.1.

La concentración de NOR luego de la fotólisis (evaluada por HPLC) estuvo por debajo del límite de detección del equipo, con lo que se habría degradado completamente. En los sobrenadantes de las fotólisis de NOR adsorbida, la concentración de NOR también estuvo por debajo del límite de detección, mostrando que durante el procedimiento el contaminante no fue significativamente desorbido.

### 5.3: Conclusiones parciales

Se realizaron ensayos de fotólisis directa e indirecta (mediante el agregado del agente fotosensibilizador  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) sobre NOR, M+NOR, MD-210+NOR y MDac3-210-500+NOR. Se analizaron los resultados obtenidos mediante pruebas de la actividad antimicrobiana de NOR antes y después de la irradiación en todos los casos y mediante espectrofotometría UV-VIS luego de la fotólisis directa.

La fotólisis directa produjo un cambio en la estructura de NOR que se tradujo en una modificación en el espectro UV-VIS de cada muestra evaluada, siendo este cambio más significativo en los MC que en M. Mientras que para M a las 3 hs ya no se observaron cambios, para los MC se necesitaron 4 hs.

La evaluación de la actividad antimicrobiana de la NOR adsorbida en las muestras sin irradiar, indicó que en la MDac3-210-500 habría una mayor disponibilidad de la parte microbiológicamente funcional de la molécula de NOR, ya que el halo obtenido fue similar a los de las otras muestras, aun cuando se cultivó menor cantidad de NOR/g de adsorbente.

La solución de NOR sin adsorber mostró una gran disminución del halo de inhibición tanto en la fotólisis directa como en la indirecta con fotosensibilizador, respecto del halo de la NOR sin irradiar. En el caso de la fotólisis directa, se obtuvieron resultados de degradación parciales para los MC, encontrándose una mayor disminución en el halo de inhibición para MDac3-210-500, mientras que para M la fotólisis no llevó a una disminución significativa del halo de inhibición generado por la NOR adsorbida. Esto podría indicar que los grupos funcionales del carbón facilitan la fotólisis de la NOR. La degradación de la NOR adsorbida aumentó de forma apreciable en todos los casos cuando se utilizaron 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  durante la irradiación.

Los resultados obtenidos mostraron que la NOR adsorbida conserva su actividad antimicrobiana, de allí la importancia en degradarla, siendo la fotólisis una forma de lograrlo. Para comprender mejor el proceso de degradación de la NOR, se plantea realizar en el futuro estudios cinéticos del tratamiento fotolítico.

Además, la mayor capacidad antimicrobiana de NOR por gramo de adsorbente, encontrada en el caso de MDac3-210-500, plantea la posibilidad de utilizar este adsorbente como un sistema de liberación controlada del antibiótico, con lo cual se podría mantener la dosis umbral de esta droga por más tiempo, sin la necesidad de utilizar un exceso inicial para alcanzar ese propósito.



## **CAPÍTULO 6: Material híbrido montmorillonita- magnetita- carbón hidrotérmico: síntesis, caracterización y adsorción de contaminantes**

La manipulación indirecta de materiales adsorbentes conteniendo contaminantes peligrosos permite disminuir el riesgo a la salud de los operarios. Una de las opciones indirectas es su manipulación a través de campos magnéticos externos, lo cual además permitiría recuperarlos del ambiente en caso de situaciones de derrame <sup>[73]</sup>. La norfloxacin adsorbida en los MC y en M conserva su capacidad antibacteriana (con el consecuente aumento de la resistencia bacteriana en el ambiente), como se observó en el capítulo anterior. Por lo tanto, estos sólidos cumplen con las características para plantear su manipulación de forma indirecta. Además, se ha observado que la presencia de óxidos de hierro favoreció la foto-degradación de azul de metileno <sup>[186]</sup>, lo que aumentó el interés en agregar estos compuestos a los MC.

Debido a que dentro del grupo de trabajo se logró la síntesis de una arcilla magnética (Mt-Mag <sup>[70,73,187]</sup>), se planteó una colaboración que permitiera sintetizar y caracterizar un material híbrido de montmorillonita-magnetita-carbón (Mt-Mag-C), con el cual evaluar la capacidad de adsorción de contaminantes. Para ello, se sometió a la Mt-Mag a un proceso de síntesis de carbón hidrotérmico.

La utilización de compuestos binarios para la retención de contaminantes, como arcillas y compuestos de carbón o arcillas y óxidos de hierro, ha sido ampliamente estudiada, observándose distinta efectividad en función de los adsorbatos empleados; mientras que la obtención más reciente de compuestos ternarios (nanocompuestos magnéticos de arcilla y carbón) ha sido escasamente reportada, contando en los últimos 10 años con solo alrededor de 38 publicaciones asociadas (datos extraídos de Scopus). En uno de estos trabajos se mostró la utilización de la arcilla atapulgita y hojas de coliflor como fuente de carbón en el compuesto magnético, que resultó eficientemente en la adsorción de oxitetraciclina <sup>[153]</sup>. Otros autores sintetizaron compuestos magnéticos de carbón activado y arcilla partiendo de granos de café y se logró una buena adsorción de los metales Pb, Cu y Ni <sup>[188]</sup>. También se evaluó la magnetización de materiales de carbón cubierto con halloysita con nanopartículas de Pd inmovilizadas para hidrogenación de nitroarenos en medio acuoso <sup>[189]</sup>. Además, la obtención de un

compuesto a base de feldespato, pericarpio de bellota y óxidos de Fe se utilizó con éxito para la sorción de azul de metileno y Cd (II) <sup>[190]</sup>.

Estos antecedentes demuestran la factibilidad del uso de compuestos ternarios magnéticos en la adsorción de diversos contaminantes.

Por otro lado, la carga positiva de la magnetita (componente magnético principal en la Mt-Mag) a pH menor a 6,7 <sup>[73]</sup>, podría beneficiar la adsorción de contaminantes aniónicos, como fue observado para especies de As y Cr <sup>[70,191,192]</sup>.

Además de los contaminantes emergentes y pesticidas, cuyo estudio se describió en los capítulos anteriores, el agua residual puede estar contaminada con otros compuestos químicos. Para la selección de los contaminantes a retener en el Mt-Mag-C, cuya síntesis se relata en este capítulo, se realizó una búsqueda bibliográfica en Scopus sobre adsorción de contaminantes relevantes en distintos efluentes:

-colorantes, que son aportados por la industria textil, alimenticia, cosmética y de medicamentos <sup>[193,194]</sup>. En particular el rojo ponceau (P4R) es un colorante soluble en agua, que interfiere en el crecimiento de especies acuáticas y además es clasificado como carcinogénico en países como Estados Unidos y Finlandia <sup>[195]</sup>. En los últimos 20 años ha sido objeto de alrededor de 500 publicaciones asociadas, demostrando la preocupación científica que genera su presencia en efluentes industriales.

-metales pesados, que llegan al agua de consumo a través de industrias como la de pintura, la galvanométrica y la minera <sup>[196]</sup>. Entre ellos el Cr(VI) genera especial preocupación debido a que no solo puede encontrarse en varias especies en el agua de consumo, sino por su toxicidad y capacidad carcinogénica <sup>[54,76,197]</sup>, como lo revelan los más de 11000 artículos encontrados en Scopus, correspondientes a los últimos veinte años.

-antibióticos, en particular NOR y OXT a los cuales se ha referido en el capítulo 3, cuyo interés científico lo demuestran las alrededor de 300 publicaciones aparecidas en los últimos 5 años.

-pesticidas de amplio uso agroquímico, como el TBZ (ya detallado en el capítulo 2), con más de 70 publicaciones en Scopus, y el metil tiofanato (TM), utilizado también en el tratamiento postcosecha de peras y manzanas y que se encuentra en los efluentes de estas actividades <sup>[22]</sup>, con más de 10 referencias bibliográficas en Scopus.

En el presente capítulo se muestran los resultados de la síntesis y caracterización de Mt-Mag-C y la evaluación de la capacidad de adsorción de este material sintetizado y de Mt-Mag para NOR, TBZ, OXT, TM, P4R y Cr(VI). El pH utilizado para las adsorciones fue 5. A dicho pH, NOR y TBZ presentan estructura catiónica, mientras que OXT es un zwitterión. El TM, cuya fórmula molecular puede observarse en la figura 6.1.A, es neutro al pH estudiado, mientras que el P4R (con fórmula molecular indicada en la figura 6.1.B) y el Cr(VI) son aniónicos.

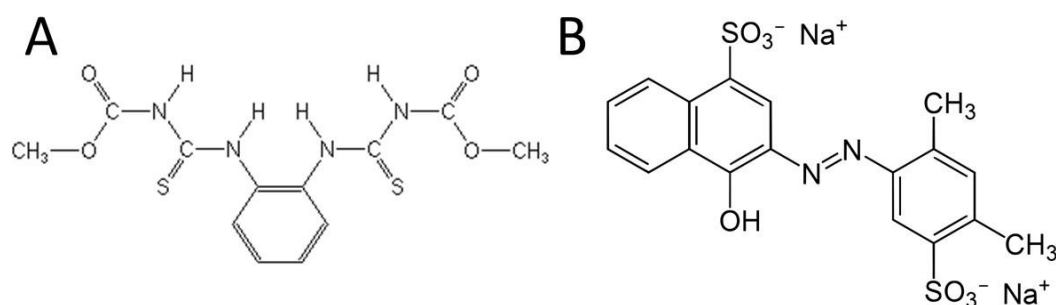


Figura 6.1: estructuras químicas de A) metil-tiofanato (TM) y B) rojo Ponceau (P4R).

En cuanto a los materiales utilizados, la montmorillonita, dextrosa, norfloxacin, oxitetraciclina y tiabendazol fueron los mismos que en los capítulos anteriores. Se utilizó TM de Sigma-Aldrich con una pureza del 99,9. Su peso molecular es 342,39 g/mol, presenta un  $pK_a=7,28$  y una solubilidad en agua de 0,0185 g/L. El P4R y el Cr(VI) también fueron provistos por Sigma Aldrich. Presentan solubilidades en agua de 80 y 115 g/L y pesos moleculares de 604,5 y 294,2 g/mol, respectivamente.

## 6.1: Síntesis

Se utilizó montmorillonita magnética (Mt-Mag, <sup>[73]</sup>) como material de partida para la síntesis de carbón hidrotérmico<sup>4</sup>. La Mt-Mag se sintetizó mediante el método propuesto por Bartonkova para sintetizar óxidos de Fe magnéticos <sup>[198]</sup>, agregando 25 mL de solución de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0,3 M a una suspensión acuosa de montmorillonita (2,5 g de montmorillonita en 425 mL de agua) y dejando la mezcla en agitación por 2 hs. Luego se agregaron 25 mL de KNO<sub>3</sub> 0,49 M y 25 mL de KOH 1,25 M y se llevó al sistema a 90 °C. Se dejó enfriar al material y luego la fase sólida fue recuperada y lavada 4 veces con agua destilada, liofilizada y guardada en un desecador hasta su uso.

Para la carbonización se utilizó un procedimiento similar al descrito en los capítulos 2 y 3. Una suspensión de 10 mg/mL de Mt-Mag fue sonicada por 2 hs, luego se le agregó dextrosa en cantidad necesaria para tener una concentración final de 10 mg/mL, se sonicó nuevamente por 10 min y se introdujo todo en el autoclave de acero inoxidable. El tratamiento hidrotérmico utilizado fue de 24 hs a 210 °C. Posteriormente se filtró el material obtenido al vacío, se lo lavó con etanol: agua en proporción 1:2 y se lo secó en la estufa a 60 °C. Se lo molió y guardó para su posterior aplicación. El producto obtenido fue denominado Mt-Mag-C.

## 6.2: Caracterización

El material sintetizado (Mt-Mag-C) fue caracterizado mediante SEM-EDS, DRX, superficie específica y porosidad por adsorción de nitrógeno, potencial zeta, diámetro aparente, magnetometría de muestra vibrante (VSM) y espectroscopía Mössbauer. El fundamento de cada técnica y la metodología utilizada para la medición se encuentran en el Anexo 2.

---

<sup>4</sup> La Mt-Mag fue sintetizada y caracterizada por el Lic. Facundo Barraqué, doctorando de la UTN. Se muestra aquí, con su autorización, parte de su caracterización sólo a modo comparativo con la muestra sintetizada en este trabajo (Mt-Mag-C), con el objetivo de facilitar la discusión y lectura. De modo similar se trata a la muestra Mag.

### 6.2.1: Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

La figura 6.2 muestra la imagen SEM obtenida para la muestra Mt-Mag-C. La estructura típica laminar de M no se observa debido a que está cubierta por pequeñas partículas magnéticas, como las destacadas por el círculo en la figura 6.2, que también han sido observadas en Mt-Mag <sup>[73]</sup>; y por agregados amorfos carbonosos (indicados con un rectángulo), que parecen posicionarse sobre las partículas de Fe, lo cual es acorde al orden de síntesis empleado. Se puede observar que ni las partículas de Fe ni las de carbón están distribuidas homogéneamente sobre la superficie de M, lo cual está de acuerdo con los resultados de SEM de los capítulos 2 y 3.

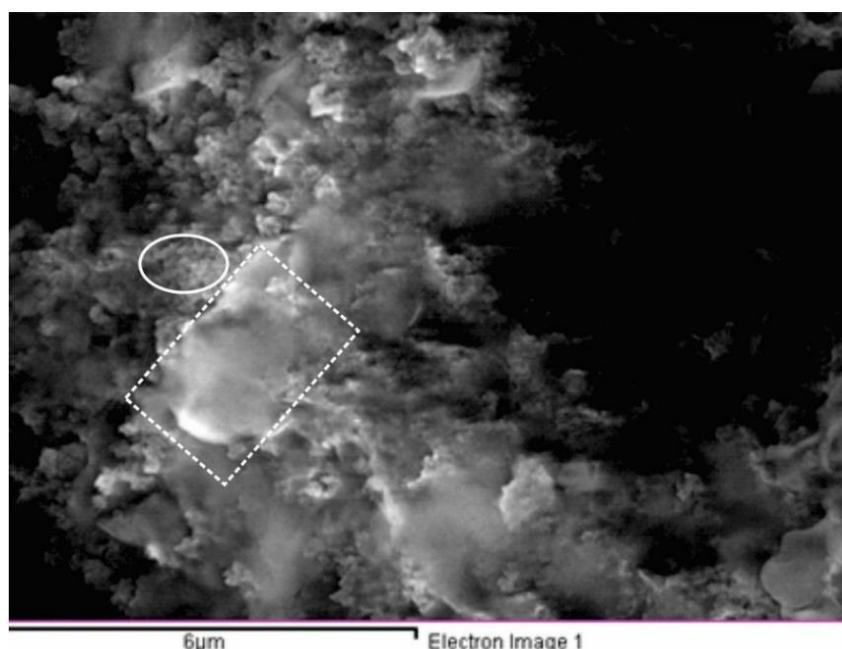


Figura 6.2: imagen SEM de Mt-Mag-C. El círculo destaca partículas de Fe y el rectángulo agregados de carbón.

Los resultados de EDS para Mt-Mag y Mt-Mag-C se observan en la tabla 6.1, donde puede notarse que el porcentaje de Fe difiere entre las zonas evaluadas y el de C también lo hace en la Mt-Mag-C. Por lo tanto, estos resultados indicarían una distribución no homogénea de ambos elementos, coincidiendo con lo observado en la figura 6.2. Los porcentajes atómicos de los otros elementos evaluados fueron acordes a lo observado previamente para M <sup>[73]</sup>.

Tabla 6.1: resultados de EDS para cuatro zonas de cada muestra, expresados en porcentaje atómico.

Mt-Mag	O	Si	Fe	C	Al	K	Mg	Ca	Ti	Na
1	77,74	10,58	4,52	-	4,72	1,02	1,11	0,16	0,06	0,09
2	69,09	12,71	9,71	-	5,18	1,63	1,08	0,29	0,12	0,19
3	80,23	9,45	3,79	-	4,30	0,82	1,09	0,24	-	0,08
4	79,01	9,63	4,69	-	4,41	0,88	1,09	0,20	-	0,09
Mt-Mag-C	O	Si	Fe	C	Al	K	Mg	Ca	Ti	Na
1	46,26	5,77	6,29	37,16	3,16	0,56	0,55	0,05	0,07	0,13
2	51,92	7,05	3,25	33,17	3,15	0,65	0,57	0,08	0,06	0,08
3	45,51	6,33	7,30	36,25	3,10	0,69	0,58	0,15	0,08	-
4	52,43	4,90	3,02	36,14	2,48	0,43	0,54	0,05	-	0,01

### 6.2.2: Superficie y porosidad por adsorción de Nitrógeno

El gráfico de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno (figura 6.3) de la muestra Mt-Mag-C es similar al de las muestras activadas MDac3-210 y MDac3-210-500 presentados en el capítulo 3 (figura 3.5), aunque llega a volúmenes adsorbidos más bajos que dichas muestras. El tipo de gráfico hallado para Mt-Mag-C se ajusta a isothermas tipo V con ciclos de histéresis tipo H1, indicativos de una interacción adsorbato-adsorbente baja [27]. Esto señala que la superficie de Mt-Mag-C se comportó de la misma manera que en los materiales híbridos del capítulo 3 (excepto MD-210, cuya superficie específica era tan baja que no se llegaba a notar la forma de la isoterma) y no como M, cuya curva exhibía una isoterma tipo IV con ciclo de histéresis tipo H3, acorde a la clasificación IUPAC [27].

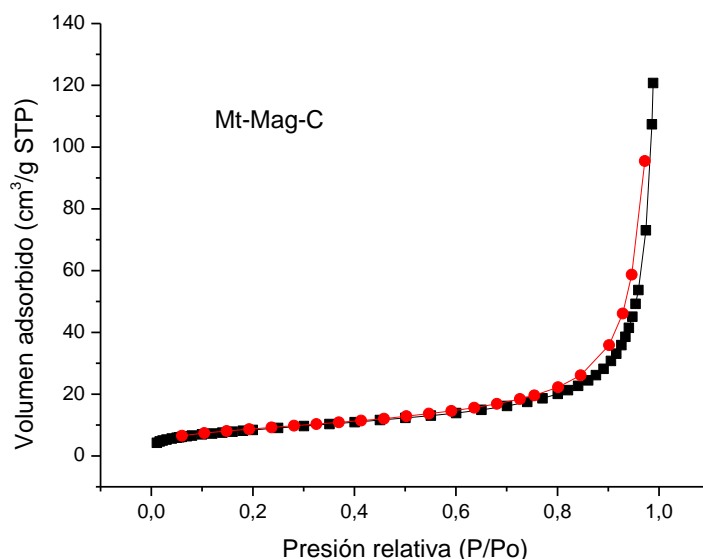


Figura 6.3: isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de Mt-Mag-C, donde la línea negra corresponde a la adsorción y la roja a la desorción.

La tabla 6.2 muestra los valores medidos de superficie específica (BET) y volumen total de poros (VTP). Comparando los resultados de la muestra Mt-Mag con M, ambas presentaron valores BET similares, mientras que la primera mostró un mayor VTP. Por lo tanto, si bien Mag posee bajos valores de superficie específica y VTP (tabla 6.2), su depósito sobre M no modificaría significativamente la superficie específica al formarse Mt-Mag. Así, probablemente debido a su bajo tamaño y poca concentración en el compuesto, la Mag no bloquearía significativamente los poros de M.

La muestra Mt-Mag-C presentó menores valores de superficie específica y VTP que Mt-Mag, y menor BET que M, probablemente debido a que las partículas de carbón, relativamente grandes (figura 6.2), están cubriendo la superficie de la muestra y, como fue observado en capítulos anteriores, el carbón hidrotérmico sin activar no posee superficie específica ni porosidad elevadas (figuras 2.9 y 2.10). Sin embargo, estos valores fueron mayores que los obtenidos para MD-210 (no significativo) y muestras similares del capítulo 2.

Tabla 6.2: superficies específicas y VTP de las muestras indicadas.

Muestra	Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	VTP (cm <sup>3</sup> /g)
M	66	0,099
Mag	17	0,073
Mt-Mag	71	0,215
Mt-Mag-C	30	0,166

### 6.2.3: Potencial zeta

En la figura 6.3 se graficó el potencial zeta en función del pH del compuesto Mt-Mag-C. Allí puede observarse que, al igual que M y los MC (discutidos en los capítulos anteriores) y Mt-Mag<sup>[73]</sup>, la Mt-Mag-C presentó valores negativos en todo el rango de pH evaluado, mientras que la Mag mostró valores de potencial zeta positivos a pH menor que 6,7<sup>[73]</sup>.

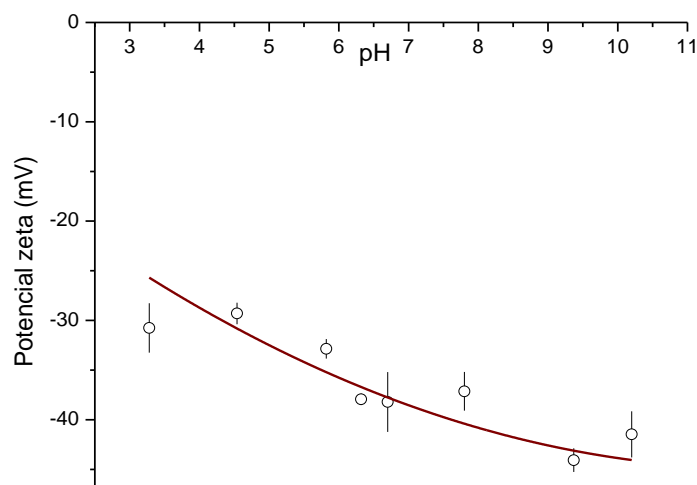


Figura 6.3: curva de potencial zeta obtenida para Mt-Mag-C.

Estos resultados revelan que la superficie externa de Mt-Mag-C estaría dominada por la carga superficial de M y de carbón, mientras que la concentración de material magnético no sería lo suficientemente alta como para revertir estas cargas negativas. La curva obtenida es similar a la de los materiales MC sin activar presentados en las (figuras 1.7, 1.8 y 3.6).



### 6.2.4: Difracción de rayos X

Como fue indicado previamente por Barraqué *et al.* (2018), el difractograma de la muestra Mag revela una fase correspondiente a óxidos de Fe tales como magnetita o maghemita, los cuales no pueden diferenciarse por DRX debido a la coincidencia en sus respectivos picos de difracción. Además, tanto la fase M como la Mag se encontraron presentes en la muestra Mt-Mag. La deconvolución del pico d001 ajustada a dos funciones pseudo Voight, para M permitió asignar la presencia en el espacio basal de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{+2}$ , mientras que para Mt-Mag fueron  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{+2}$ , además de iones de Fe [73].

En la figura 6.4 se muestra el difractograma de la muestra Mt-Mag-C, que presenta tanto la fase de M como fase de Mag. Por lo tanto, ni el procedimiento de magnetización ni el de síntesis de carbón destruyeron la estructura de M.

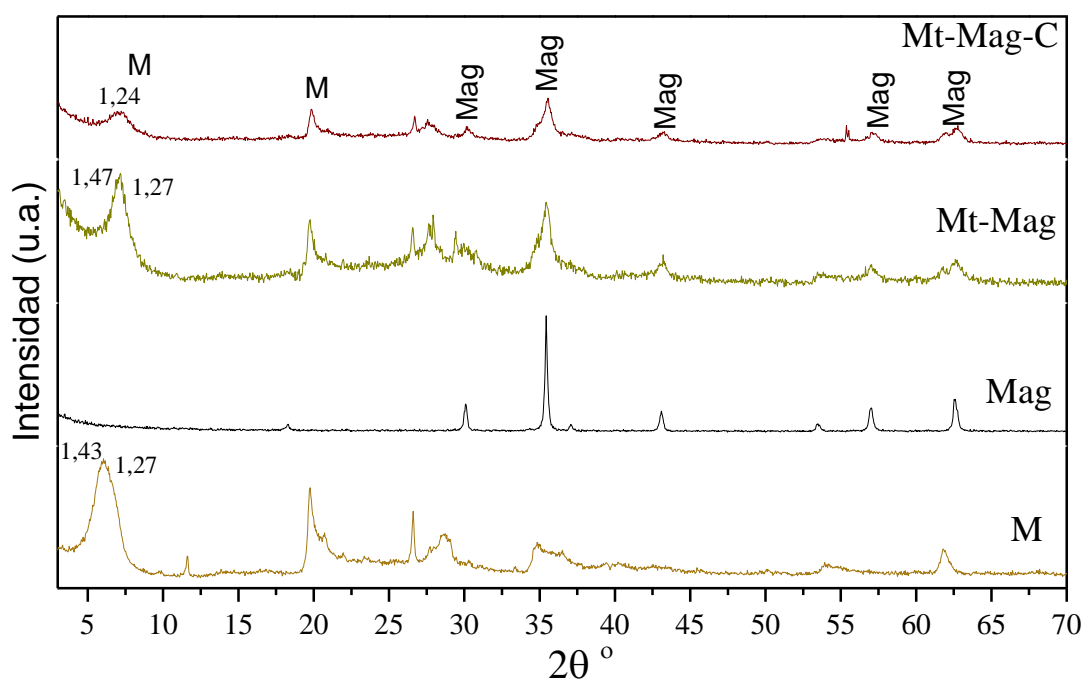


Figura 6.4: difractogramas de las muestras indicadas, donde “M” y “Mag” en el patrón de difracción de Mt-Mag-C, señalan fases de montmorillonita y óxidos de hierro, respectivamente. Los difractogramas de Mt-Mag y Mag fueron obtenidos de Barraqué *et al.* (2018).

Para Mt-Mag-C el pico d001 correspondiente a M se ajustó a una función Voight y su valor fue  $7,10^\circ(2\theta)$  (1,24 nm). Así, la carbonización parecería producir una redistribución

de los iones de intercapa, particularmente se propone una liberación de los  $K^+$  y cationes Fe observados en Mt-Mag, debida a una delaminación parcial de la muestra durante la etapa de sonicación. Por otro lado, el ensanchamiento observado en el pico d001 de esta muestra, con respecto al de M, se puede asignar a la entrada de dextrosa en el espacio basal, con su posterior carbonización.

Se calcularon las áreas relativas de los picos correspondientes a los planos 400 ( $43,2^\circ(2\theta)$ ) y 511 ( $57,0^\circ(2\theta)$ ) de la Mag, con respecto al pico correspondiente al plano 001 de M, para las muestras Mt-Mag y Mt-Mag-C. Debido a que la muestra M no presenta picos en estos ángulos, la relación de las áreas calculadas sirvió para analizar la contribución de material magnético en Mt-Mag-C y compararla con la de su material de partida Mt-Mag. Los valores obtenidos para  $43,2$  y  $57,0^\circ(2\theta)$ , respectivamente, fueron  $0,444$  y  $0,394$  en el caso de la Mt-Mag-C y  $0,074$  y  $0,072$  para Mt-Mag, lo cual indicaría una mayor concentración de material magnético en la primera muestra respecto de Mt-Mag. Este hecho fue llamativo, dado que durante la carbonización no hubo fuente adicional de Fe, y será abordado a continuación en el análisis mediante VSM.

### *6.2.5: Magnetometría de muestra vibrante*

En la figura 6.5 se encuentra el ciclo de histéresis de Mt-Mag-C y se muestran para su comparación los de M, Mt-Mag, Mag<sup>[73]</sup> y CH (carbón hidrotérmico sin arcilla ni fase magnética), todos obtenidos mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM).

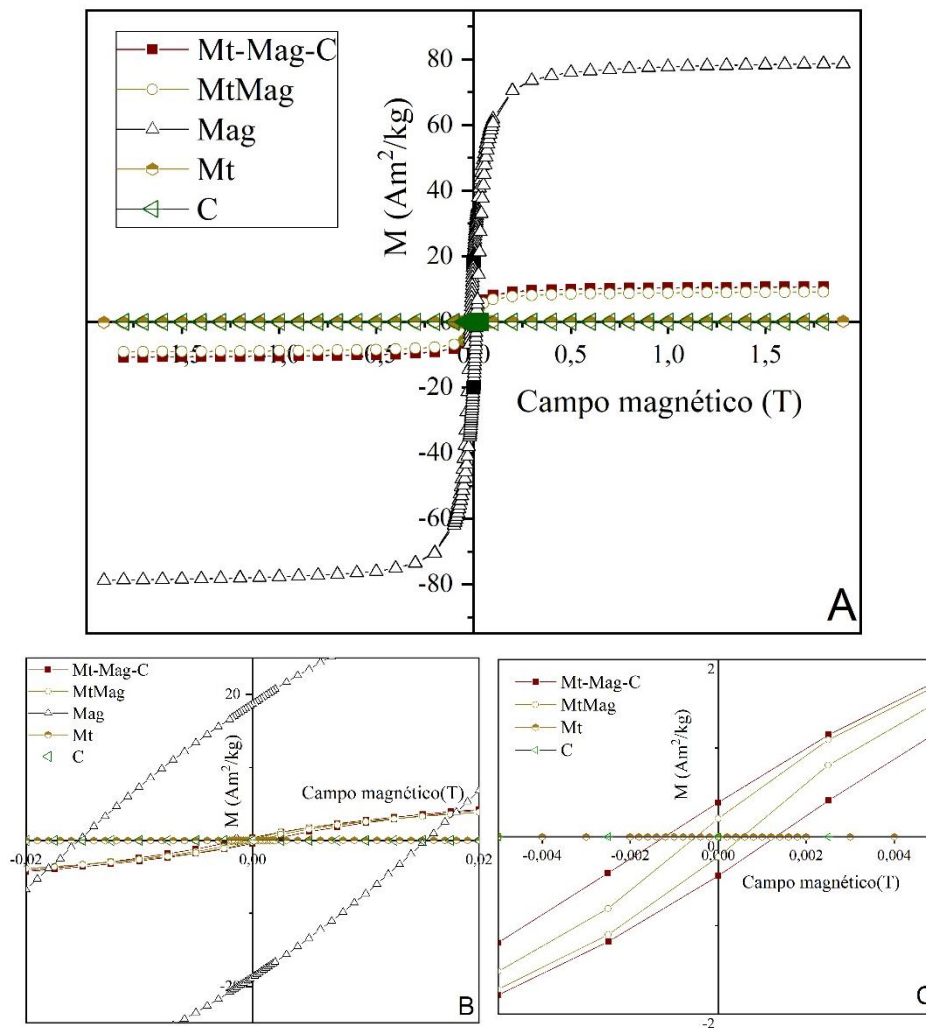


Figura 6.5: A) Ciclos de histéresis de las muestras indicadas. B) y C) muestran un acercamiento de la región de  $T=0$ , para analizar el comportamiento de histéresis de las muestras. La unidad es Ampere (A) por metro al cuadrado ( $m^2$ ) dividido por kg.

La tabla 6.3 lista los parámetros obtenidos a partir de los ciclos de histéresis. El parámetro asociado a la concentración magnética en el material se denomina magnetización de saturación ( $M_s$ ). La muestra Mag (sintetizada en ausencia de M) presenta el mayor valor de  $M_s$  ( $76,5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ), mientras que M y C mostraron los menores valores ( $0,002 \text{ Am}^2/\text{kg}$  y  $0,003 \text{ Am}^2/\text{kg}$ , respectivamente). Así, la contribución de M y C a la magnetización de saturación es despreciable frente a la de Mag, por lo que  $M_s$  en Mt-Mag y Mt-Mag-C puede relacionarse principalmente con la presencia de Mag. Puede observarse que el valor de  $M_s$  para Mt-Mag-C es mayor que para su material de partida Mt-Mag, lo cual está de acuerdo con la mayor área relativa de los picos de óxidos de Fe con respecto al del plano 001 de M, hallada a partir del difractograma de Mt-Mag-C.

Tabla 6.3: susceptibilidad a altos campos ( $\chi_{\text{hifi}}$ ), magnetización de saturación ( $M_s$ ), magnetización remanente ( $M_r$ ) y campo coercivo ( $H_c$ ) calculados a partir de los ciclos de histéresis.

<b>Muestra</b>	<b><math>\chi_{\text{hifi}}</math> (<math>10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}</math>)</b>	<b><math>M_s</math> (<math>\text{Am}^2/\text{kg}</math>)</b>	<b><math>M_r</math> (<math>\text{Am}^2/\text{kg}</math>)</b>	<b><math>H_c</math> (mT)</b>
Mt-Mag-C	$59 \pm 4$	$10,0 \pm 0,5$	$0,39 \pm 0,06$	$-1,3 \pm 0,7$
Mt-Mag*	$54 \pm 3$	$8,5 \pm 0,1$	$0,21 \pm 0,02$	$-2,5 \pm 1,0$
Mag*	$150 \pm 9$	$76,5 \pm 0,1$	$18,8 \pm 0,5$	$-15,0 \pm 1,0$
M*	$9,68 \pm 0,02$	$0,0018 \pm 0,0001$	$0,0004 \pm 0,0001$	$-17,0 \pm 1,0$
C	$7,37 \pm 0,03$	$0,0030 \pm 0,0005$	$0,00035 \pm 0,00001$	$-5,0 \pm 1,0$

\* Resultados extraídos de Barraqué *et al.* (2018).

Debido a que el proceso de carbonización utilizado no provee de Fe al sistema (recordar que dentro del autoclave de acero inoxidable se coloca un vaso de teflón, figura 2.2), el aumento en el valor de  $M_s$  probablemente se deba a una redistribución del Fe contenido en la muestra Mt-Mag. Este tema será abordado en la próxima sección.

### 6.2.6: Espectroscopía Mössbauer

Mediante espectroscopía Mössbauer se identificaron y cuantificaron los entornos de Fe de cada muestra. En la figura 6.6 se presentan los espectros y en la tabla 6.4 los parámetros hiperfinos calculados para Mt-Mag-C y otras muestras que sirvieron para su comparación.

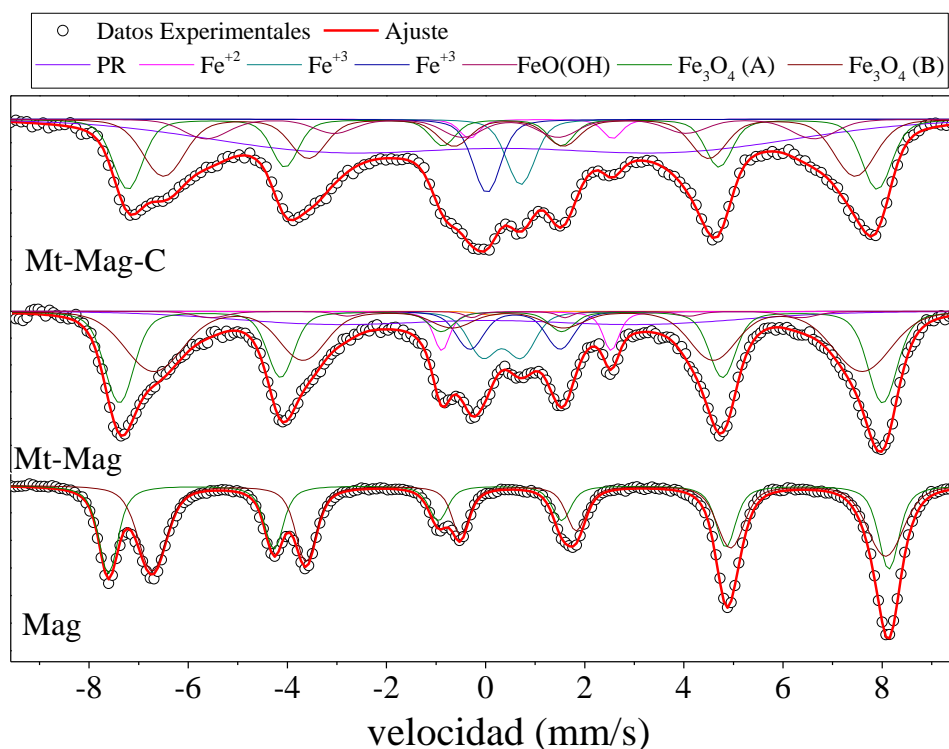


Figura 6.6: espectros Mössbauer de las muestras indicadas.

Tabla 6.4: parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de los espectros. Ellos son el corrimiento isomérico ( $\delta$ ) y desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) ambos en mm/s, el campo magnético (H) en T y el corrimiento cuadrupolar ( $\epsilon$ ), todos extraídos de los espectros Mössbauer de las muestras indicadas. RP significa relajación paramagnética y AER es el área relativa espectral, en %. El contenido de Fe, g/kg, se obtuvo a partir de los espectros y de la metodología propuesta por Montes *et al.* (2016). El valor de  $\epsilon$  para Mag fue cero, por lo que no se muestra en esta tabla.

Entornos paramagnéticos (dobletes)												
Muestra	Fe <sup>3+</sup> (I)			Fe <sup>3+</sup> (II)			RP			Fe <sup>2+</sup>		
	$\delta$	$\Delta$	AER	$\delta$	$\Delta$	AER	$\delta$	$\Delta$	AER	$\delta$	$\Delta$	AER
Mt-Mag-C	0,20	0,25	5±1	0,70	0,1	5±1	0,33	6,61	36±4	1,11	2,89	2±1
Mt-Mag	0,33	0,78	8±1	0,59	1,82	6±1	0,03	6,06	14±2	0,82	3,41	4±1
Mag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Fe <sup>3+</sup> (III) para M		
M	0,36	0,51	53±3	0,37	1,15	22±2	0,45	0,018	22±2	0,095	0,01	3 ± 1
Fases magnéticas (sextupletes)												
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (A)			Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (B)			FeO(OH)			Fe total g/kg		
	$\delta$	H	AER	$\delta$	H	AER	$\delta$	$\epsilon$	H		AER	
Mt-Mag-C	0,33	47,5	20±3	0,47	43,7	22±3	0,49	-0,11	38,2	10±2	224±11	
Mt-Mag	0,32	47,7	30±3	0,45	44,3	35±3	0,53	-0,13	36,9	3±1	177±10	
Mag	0,28	48,8	43±4	0,66	45,9	57±5	-	-	-	-	-	

El espectro Mössbauer de M reveló tres entornos de Fe<sup>+3</sup> característicos de la M, además de un entorno de relajación paramagnética que es común en arcillas con cantidad de Fe total relativamente baja [199].

Los dos entornos (o fases) magnéticos propuestos (en la tabla: A, que posee Fe<sup>+3</sup>, y B, que tiene Fe<sup>+3</sup> y Fe<sup>+2</sup>) para ajustar el espectro Mössbauer de Mag presentaron parámetros hiperfinos correspondientes a magnetita [200], como fue previamente reportado por Barraqué *et al.* (2018). En este caso, se obtuvo una relación (R) entre las áreas espectrales relativas de los sitios A y B de magnetita de 1,1 en lugar de 1,8, que es lo esperado para una magnetita ideal, indicando la obtención de una magnetita ligeramente oxidada, es decir, una magnetita con fórmula estructural Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>, donde x se determina según la Ecuación 6.1 [200], obteniendo Fe<sub>2,96</sub>O<sub>4</sub>:

$$X = 1,8 - R / (5,4 + 5R) = 0,04 \quad \text{Ecuación 6.1}$$

Las muestras Mt-Mag y Mt-Mag-C revelaron entornos de Fe correspondientes a M, dos asignados a magnetita y un entorno de Fe extra cuyos parámetros hiperfinos pueden ser relacionados a goethita (en la tabla, FeO(OH)) [200]. Esto significa que la presencia del material soporte (M) tendría influencia en la formación de fases magnéticas, dado que para la muestra Mag no se observa goethita. Este hecho fue también observado cuando se magnetizaron beidelitas [201] y montmorillonitas orgánicas [187].

Tanto la concentración total de Fe como las áreas espectrales relativas de cada fase de Fe, obtenidas ambas por Mössbauer, fueron distintas para Mt-Mag-C y Mt-Mag, por lo que el proceso de carbonización parece modificar tanto la concentración de Fe como su distribución. Debido a que el nanocompuesto Mt-Mag-C posee mayor concentración de Fe que Mt-Mag, se deben tener en cuenta dos consideraciones: a) que el proceso de carbonización no aporta Fe y b) que los átomos de Fe localizados en la intercapa no experimentan efecto Mössbauer [199], por lo que la concentración de Fe estimada por esta técnica no es sensible a dichos átomos.

De acuerdo con los resultados de DRX, los átomos de Fe de la intercapa pueden ser expuestos hacia la superficie externa durante el proceso de delaminación durante la sonicación realizada en el proceso de síntesis de carbón. Esto conduciría a que este Fe sí esté disponible para sufrir efecto Mössbauer en el caso de Mt-Mag-C, llevando a una

concentración de Fe mayor medida por esta técnica. Además, la carbonización podría producir cambios en las áreas relativas espectrales de las distintas fases de Fe, debido a la liberación del Fe interlaminar de Mt-Mag.

Teniendo en cuenta los óxidos de Fe identificados en espectroscopía Mössbauer (magnetita y goethita), se puede asumir que el valor de Ms de los compositos magnéticos está directamente relacionado con la concentración de magnetita, debido a que la Ms de la goethita es despreciable con respecto a la de magnetita. Para Mt-Mag, el porcentaje de magnetita relativo a la muestra fue 65% (calculado como la suma de las AER de A y B para Mt-Mag, tabla 6.4), con una fórmula estequiométrica  $\text{Fe}_{2,94}\text{O}_4$  y una concentración total de magnetita de  $115 \pm 8$  g/kg, mientras que para Mt-Mag-C la concentración relativa fue 42% ( $94 \pm 5$  g/kg) y presentó la misma fórmula estequiométrica que Mt-Mag. Por lo tanto, parecería que Mt-Mag posee mayor concentración de magnetita, lo cual no concuerda con los valores obtenidos de Ms y las áreas relativas de DRX. La explicación a este hecho podría ser que la liberación de  $\text{Fe}^{+3}$  del espacio interlaminar, ocurrida durante la carbonización, podría generar nuevas partículas de magnetita mediante la reducción de estos iones con la dextrosa (azúcar reductor) en medio acuoso [202,203], o con la atmósfera reductora dentro del reactor. Sin embargo, debido a la presencia de carbón, estas partículas de magnetita podrían no interactuar magnéticamente debido a que no hay vías de interacción magnéticas para acoplar esos átomos de Fe [199], aumentando así el área relativa espectral de relajación paramagnética de 14% a 36%, (RP, tabla 6.4), y no evidenciando las señales características del espectro Mössbauer.

El principal óxido de hierro identificado por espectroscopía Mössbauer fue magnetita y el ciclo de histéresis reveló comportamientos superparamagnéticos ( $\chi_{\text{hif}}$  apreciable en la tabla 6.3, en el gráfico se ve que a campos altos la curva es creciente) y ferrimagnéticos ( $H_c$  y  $M_r$  distintos de cero, tabla 6.3, correspondería a una curva constante a campos altos). Teniendo en cuenta que la magnetita con un tamaño de partícula menor a 36 nm se comporta como un material superparamagnético, mientras que a mayor tamaño actúa como uno ferrimagnético, se puede concluir que las partículas de magnetita de este trabajo poseen tamaño variable.

### 6.3: Ensayos de adsorción

Se evaluó la capacidad de adsorción de Mt-Mag y Mt-Mag-C contra NOR, TBZ, TM, P4R y Cr(VI), cada uno utilizado individualmente. Para ello, se realizaron adsorciones en *batch* a pH 5 (ajustando con gotas de HCl) con un tiempo de contacto de 24 hs a 25 °C. Todos los experimentos se llevaron a cabo por duplicado. La relación sólido/líquido empleada y la concentración inicial de cada contaminante están resumidos en la tabla 6.5. Las condiciones escogidas para cada contaminante se basaron en experimentos de adsorción previos sobre M y montmorillonitas modificadas, realizados por los participantes de este trabajo, y en sus propiedades fisicoquímicas.

Luego de cada experimento el sólido fue retenido utilizando un imán de neodimio y se recolectó el sobrenadante. Se determinó la concentración remanente de contaminante en el sobrenadante filtrado mediante el método de cuantificación indicado en la tabla 6.5 y se calculó el porcentaje de adsorción mediante la Ecuación 2.1.

Tabla 6.5: condiciones de adsorción de los contaminantes indicados.

<b>Contaminante</b>	<b>Relación sólido/líquido (mg/mL)</b>	<b>Concentración inicial (mg/L)</b>	<b>Método de cuantificación</b>
NOR	1,0	258	HPLC (Anexo 2)
TBZ	0,5	25	HPLC (Anexo 2)
TM	0,5	10	HPLC <sup>[22]</sup>
OXT	1,0	150	Espectrofotometría UV-VIS (354 nm)
P4R	1,0	100	Espectrofotometría UV-VIS (508 nm)
Cr(VI)	1,0	50	Espectrofotometría UV-VIS <sup>[54]</sup>

Los resultados de adsorción se encuentran en la tabla 6.6. Debido a las diferentes condiciones utilizadas para cada contaminante, no se realizó una comparación directa entre estos.

Ambos materiales fueron ineficientes en la adsorción de TM (figura 6.1.A), probablemente debido a la falta de cargas eléctricas en su superficie y a la hidrofobicidad, como fue observado en el caso de su adsorción en M <sup>[22]</sup>.



Se determinó una adsorción baja para los aniones P4R y Cr(VI) en ambos materiales, lo cual se asocia a la repulsión electrostática entre los compositos y los adsorbatos. La baja adsorción encontrada podría deberse a la presencia de partículas de Mag, que a este pH están cargadas positivamente por lo que interaccionarían electrostáticamente con los aniones; así como a interacciones intermoleculares no electrostáticas (como podría ser la  $\pi$ - $\pi$  donor-aceptor de electrones indicada para los MCH en los capítulos anteriores).

Para NOR y TBZ, que son cationes a pH 5, la adsorción fue significativa, siendo mayor la encontrada para Mt-Mag que para Mt-Mag-C. Este comportamiento fue adjudicado a la menor superficie específica de Mt-Mag-C (30 m<sup>2</sup>/g) comparado con Mt-Mag (71 m<sup>2</sup>/g) y a que el carbón (cuya carga es negativa, como se vio en los capítulos anteriores), podría apantallar los sitios positivos de la Mag.

Para OXT la adsorción resultó casi completa en ambos compuestos, siendo algo mayor para Mt-Mag-C que para Mt-Mag. En este caso el mecanismo de adsorción probablemente ocurriría a través de la interacción del lado positivo de OXT con las superficies negativas de los materiales, como se indicó en el capítulo 3.

Tabla 6.6: porcentajes de adsorción de los contaminantes en Mt-Mag y Mt-Mag-C a pH 5.

Contaminante	Adsorción (%)		Estado molecular predominante
	Mt-Mag	Mt-Mag-C	
NOR	72±3	36±3	catiónico
TBZ	100±3	78±3	catiónico
TM	< 3	< 3	neutro
OXT	94±1	98±1	zwitteriónico
P4R	7±2	2±1	aniónico
Cr(VI)	5±1	5±1	aniónico

## 6.4: Conclusiones parciales

Utilizando una montmorillonita magnética (Mt-Mag) y dextrosa como materiales de partida, se logró sintetizar un material novedoso basado en M, óxidos de Fe y carbón hidrotérmico (Mt-Mag-C), de manera eficiente, fácil y poco costosa. Se lo caracterizó y se probó su capacidad de adsorción de diversos contaminantes.

La estructura de M no se modificó significativamente durante los procesos de magnetización y carbonización. Sin embargo, durante la síntesis de Mt-Mag-C se modificó la distribución de Fe en Mt-Mag, probablemente mediante la liberación de  $Fe^{+3}$  del espacio interlamina, llevando a una mayor concentración de Fe medida por Mössbauer y a una mayor magnetización de saturación para Mt-Mag-C. Por lo tanto, Mt-Mag-C puede ser más fácilmente manipulado por un campo magnético externo que su material de partida (Mt-Mag), lo cual le permite ser utilizado para adsorber contaminantes peligrosos.

El material híbrido Mt-Mag-C resultó efectivo en la adsorción de los contaminantes catiónicos NOR y TBZ, y en la de la OXT zwitteriónica. Sin embargo, los sitios Mag positivos no fueron suficientes para obtener una gran adsorción de contaminantes aniónicos.

Todos los resultados demuestran que Mt-Mag-C es un buen candidato como adsorbente de contaminantes peligrosos. Se prevé a futuro estudiar su fotodegradación.

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

En este trabajo de tesis, de acuerdo con el objetivo general planteado, se sintetizaron nanocompuestos (MC) de arcilla montmorillonita (M) y carbón para remover contaminantes emergentes del agua. Se utilizaron como precursores del carbón distintos carbohidratos de bajo costo y la carbonización se realizó a través de dos métodos: la pirólisis a baja temperatura y la carbonización hidrotérmica. En los productos obtenidos se estudió la adsorción de distintos contaminantes emergentes: los antibióticos amoxicilina (AMX), norfloxacina (NOR) y oxitetraciclina (OXT), y los pesticidas tiabendazol (TBZ) y clorpirifós (CPF). Teniendo en cuenta una posible aplicación tecnológica se evaluaron, como posible método de separación, las capacidades de coagulación en agua de algunos de los materiales. Además, se llevaron a cabo 5 ciclos de adsorción-desorción de NOR en agua, que ayudaron a determinar los parámetros y el material óptimo a ser usados en la adsorción en columnas. Se evaluó la degradación por fotólisis y la actividad antimicrobiana de NOR adsorbida en algunos MC y en M, antes y después de la irradiación. Por último, para estudiar la separación de fases con métodos magnéticos, se sintetizó un nanocompuesto magnético de M, magnetita y carbón (Mt-Mag-C), que fue utilizado en la adsorción de diversos contaminantes (NOR, OXT, TBZ, el fungicida metil-tiofanato (TM), Cr(VI) y el colorante P4R).

Las técnicas involucradas en la caracterización a lo largo de la tesis, tanto de los materiales sintetizados como de los productos de adsorción, fueron difracción de rayos X (DRX), análisis térmico (ATD-TG), potencial zeta, determinación del diámetro aparente de partículas (Dapp), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), determinación de la superficie específica mediante adsorción-desorción de nitrógeno (BET y volumen total de poros (VTP)) y vapor de agua (TSSA), espectroscopía Mössbauer, medida del ángulo de contacto entre agua y los materiales sintetizados y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Los ensayos de actividad antimicrobiana se realizaron con el método de difusión en agar y las determinaciones cuantitativas de los contaminantes se obtuvieron por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC, para el caso de NOR, TBZ, CPF y TM) o espectroscopía UV-VIS (para AMX, OXT, Cr(VI) y P4R).

En el capítulo 1 se cuenta la síntesis de MC por el método de pirólisis a 250, 360 y 600 °C, utilizando dextrosa, sacarosa y celulosa como fuentes de carbono. Si bien los carbohidratos y temperaturas empleadas generaron un costo viable, este fue desbalanceado por la necesidad de nitrógeno para controlar la atmósfera en el horno de la pirólisis. La importancia en las adsorciones de la estructura de la M con sus superficies interna y externa generó la necesidad de evaluar estos factores por DRX y potencial zeta, respectivamente, en los MC obtenidos. La estructura de la M se mantuvo en todos los materiales MC, excepto en el caso de los productos sintetizados con dextrosa a 600 °C, que sufrieron un colapso de la intercapa (superficie interna), generado por la temperatura del tratamiento. El análisis térmico permitió determinar la formación de un carbón más estable al aumentar la temperatura de síntesis, alcanzando un índice de termoestabilidad máximo de 56,22 para la muestra NM50S2,5-360-6. Los MC presentaron valores de potencial zeta negativos en todo el rango de pH evaluado, indicando la existencia de una superficie externa cargada negativamente. Además, a pH ácido los valores de potencial zeta de los MC fueron menos negativos que los de M, lo cual fue adjudicado a sus grupos ácidos capaces de captar protones. Todas las muestras ensayadas adsorbieron AMX, excepto la muestra NM50D5-600-6, lo cual se asignó al colapso de la intercapa debido al tratamiento térmico empleado, revelando la importancia de este espacio en la adsorción de AMX. La obtención de mayores valores de adsorción de AMX a pH=2, dejó en evidencia la importancia de la atracción electrostática entre los adsorbentes cargados negativamente y la AMX catiónica ( $q \approx 0,05$  mmol/g, con relación sólido/líquido= 5 mg/mL y concentración inicial =0,82 mM). En esta condición de pH, con una  $C_0$  de AMX = 1,64 mM, se alcanzaron valores de adsorción cercanos al doble utilizando una relación sólido/líquido= 1 mg/mL ( $q \approx 0,20$  mmol/g) respecto a 5mg/mL ( $q \approx 0,10$  mmol/g), lo cual se adjudicó a una mayor superficie libre de los adsorbentes debido a la ausencia de agregados. Los ensayos de adsorción no mostraron buena reproducibilidad, probablemente debido a la complejidad de composición de la AMX utilizada (jarabe de uso comercial).

En el capítulo 2 se relata la obtención de nanocompuestos de arcilla y carbón hidrotérmico (MCH) evaluando diferentes condiciones de síntesis: tipo y concentración de carbohidrato, temperatura, tiempo, utilización y concentración de agente activante ácido. Se obtuvieron arcillas tratadas, carbones y MCH. A los MCH obtenidos se los caracterizó y comparó para determinar las condiciones de síntesis óptimas, que permitieran obtener materiales con distribución homogénea del carbón en la superficie de M, sin producción de compuestos carbonosos libres (de morfología esférica) y con superficies específicas y porosidad elevadas, pero sin utilizar métodos muy costosos o

perjudiciales para el ambiente. Además, se buscó que los productos sean capaces de adsorber pesticidas y que tengan potencialidad de ser empleados en efluentes reales.

Se observó por DRX que la M tratada hidrotérmicamente a 210 °C conservaba mejor la estructura de M que la M pirolizada a 250 °C. Debido a su bajo costo y los resultados obtenidos por todas las técnicas utilizadas, se eligió a la dextrosa y almidón de maíz como los carbohidratos más convenientes para utilizar. La concentración de 10 mg/mL fue la que permitió obtener carbón incorporado a la superficie de M y no libre en forma de microesferas (SEM). Cuando la carbonización se realizó a 210 °C durante 24 hs, se aseguró la carbonización de los carbohidratos utilizados para la producción de MCH. Se comprobó la presencia de carbón en el espacio basal de M, en los materiales híbridos MCH, excepto en los materiales con activación ácida a concentración ac2, en los cuales la intercapa de M se destruyó. Al igual que para los MC obtenidos en el capítulo 1, la mayoría de los MCH mostraron valores de potencial zeta menos negativos que M a pH 4,5, alcanzando la muestra MD5-180-16 el valor de -20 mV. Esta disminución del valor de potencial zeta con respecto al valor de M indica recubrimiento de la superficie externa de la muestra M con carbón. Debido a que los valores de potencial zeta de las muestras MD10-180-16 y MD25-180-16 fueron muy similares ( $\approx$  -26 mV), se propuso 10 mg/mL como la óptima concentración de D a utilizar en las experiencias posteriores, concordante con los resultados de SEM, ya que utilizar mayor concentración no trajo alguna ventaja en lo que refiere a carga superficial. Por FT-IR se observó que los nanocompuestos poseen bandas características tanto de M como de CH y se evidenció la existencia de un enlace químico entre M y CH con la aparición de bandas a 2200 y 2000  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas al estiramiento Si-H en silanos, en el espectro de la muestra MCEL10-210-24. Se verificó que se obtenía mayor grado de carbonización y aromatización utilizando 24 hs y ac2, ya que en el espectro de la muestra sintetizada a 180°C se observó una mayor intensidad de las bandas de anillo de piranosa (C-O-C) a 1160  $\text{cm}^{-1}$  y otras bandas en la misma región, que corresponden a vibraciones C-O. Los valores de superficie específica aumentaron con el tratamiento ácido con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y con su concentración, alcanzando las muestras MC10ac2-180-16 y MD10ac2-210-16 valores máximos cercanos a 70  $\text{m}^2/\text{g}$ . En la mayoría de los MCH activados con ácido, los valores de volumen total de poro fueron mayores que el correspondiente a M. Como efecto colateral del tratamiento ácido en M, se observó por espectroscopía Mössbauer la presencia de  $\text{Fe}^{+2}$  y de un nuevo sitio  $\text{Fe}^{+3}$ . Las modificaciones superficiales generadas en M para su transformación en MCH mejoraron

notablemente su capacidad de coagulación, tanto a las 24 como a las 48 hs, respecto a la de M. Esto permitiría su separación de la suspensión sin un costo adicional.

En cuanto a la adsorción de TBZ y CPF, y pese a las relativamente bajas superficies específicas halladas, los MCH investigados presentaron capacidades de adsorción similares a las de M (superiores a 85% en la mayoría de los casos). El bajo costo de síntesis, el método no agresivo con el ambiente y la reproducibilidad de los resultados, alentaron la utilización de estos materiales para el resto de los experimentos de la tesis.

En el capítulo 3 se describen las síntesis de nuevos MCH, empleando las mejores condiciones de síntesis propuestas en el capítulo anterior (10 mg/mL de dextrosa o almidón de maíz, temperatura de 210 °C, tiempo de la síntesis 24 hs y activación ácida) y planteando las siguientes modificaciones con el objetivo de aumentar sus superficies específicas: los productos obtenidos se lavaron con etanol:agua y se activaron con ac1 (como en el capítulo 2) o ac3 (mayor que ac2 del capítulo 2). Además, se sometieron posteriormente las muestras a 500 °C durante 1 h en atmósfera de nitrógeno.

Todas las activaciones resultaron exitosas, encontrándose el mayor valor de superficie específica (BET) con el empleo de ac3 y 500 °C (MDac3-210-500, BET= 132 m<sup>2</sup>/g). La intercapa de M con el tratamiento a 500 °C alcanzó valores del espacio basal deshidratado (0,98 nm), mientras que el tratamiento con ac3 destruyó la intercapa, en coincidencia con los resultados mostrados en el capítulo anterior.

La baja solubilidad del almidón de maíz generó una intercapa de M no homogénea (muestra MAM-210-500, picos a 1,28 y 0,98 nm), por lo que se decidió continuar trabajando solo con dextrosa como precursor del carbón. Si bien los híbridos obtenidos presentaron un comportamiento más hidrofílico que M, determinado por la imposibilidad de determinar un valor de ángulo de contacto, sus valores de superficie específica total (TSSA; medida con vapor de agua) disminuyeron en coincidencia con el aumento de la superficie BET, evidenciando el colapso (o destrucción) de la intercapa en los MCH activados y su bloqueo para alojar agua.

La adsorción de NOR evaluada en las muestras M, MD-210 y MDac3-210-500 a distintos valores de pH (5, 7 y 9), reveló la mayor capacidad de adsorción para M a pH 5 ( $Q_{\max} = 0,8$  mmol/g) y también su mayor dependencia con el pH respecto a los MCH (disminuyendo el  $Q_{\max}$  hasta 0,34 mmol/g a pH 9), evidenciando la importancia de la atracción electrostática en el proceso de adsorción. La expansión del espesor de la intercapa hasta 1,70 nm con la adsorción de NOR a pH 5 y 7 en M, manifestó la

importancia de la superficie interna como sitio de adsorción de M. Los MCH parecerían poseer capacidad buffer que hace a la adsorción de NOR menos dependiente del pH del medio y adsorberían en gran parte mediante un mecanismo  $\pi$ - $\pi$  donor-aceptor de electrones. Para el caso de MD-210, aunque el corrimiento del d001 quedó enmascarado por la expansión debida a la presencia de carbón en la intercapa, la adsorción se daría principalmente en este espacio, ya que no se evidenció cambio en su superficie externa. En cambio, para MDac3-210-500, con la intercapa destruida, la adsorción de NOR ocurre en la superficie externa, lo cual es avalado por la disminución del valor de potencial zeta negativo desde alrededor de -40 mV hasta -10, -16 y 0 mV para las muestras con NOR a pH 5, 7 y 9, respectivamente.

La adsorción de OXT se realizó en las mismas muestras que NOR, a pH 3, 7 y 9. A pH 3 la M fue quien mostró un mayor valor de  $Q_{max}$  (0,57 mmol/g) obtenido por la ecuación de Langmuir; mientras que a pH 7 y 9 los híbridos presentaron los mayores valores máximos de adsorción experimentales. En todas las muestras se evidenció la importancia de la atracción electrostática entre la OXT y la superficie de los materiales, principalmente a pH 3. A pH básico la formación de complejos metal-quelato entre la OXT y los aluminios de los bordes de la arcilla, podría también intervenir como mecanismo de adsorción en todas las muestras. Al igual que para NOR, la intercapa es importante en la adsorción de OXT en M y MD-210.

Tanto para la adsorción de NOR como para OXT, todos los materiales alcanzaron la saturación dentro de las primeras 24 hs a pH 7. La cantidad adsorbida de ambos antibióticos fue en todos los casos mayor que la hallada en las aguas superficiales y subterráneas, lo cual plantea a estos materiales como candidatos útiles en la remoción de estos antibióticos de muestras reales contaminadas.

Con el objetivo de evaluar los nanocompuestos sintetizados para una aplicación real, se presentaron en el capítulo 4, 5 ciclos de adsorción-desorción de NOR en M, MD-210 y MDac3-210-500 y la adsorción en columnas utilizando como adsorbente 1; 2,5 y 5 % de MDac3-210-500 en arena.

Todos los materiales fueron estables a través de varias exposiciones (ciclos) al contaminante. La desorción de NOR en agua, después de cada ciclo de adsorción, fue en todos los casos menor al 7 %. En cuanto a la adsorción, la muestra que presentó mejor eficacia fue MDac3-210-500, que llegó a un mayor número de mmoles reales adsorbidos totales (0,0047 mmoles), en contactos adsorbato-adsorbente sucesivos y utilizando como sitio de adsorción, como se determinó precedentemente, su superficie

externa. La muestra M llegó a un total similar (0,0044 mmoles adsorbidos), adsorbiendo el 78 % en el primer contacto. La diferencia de comportamiento entre ambas muestras podría asignarse al hecho de que M utiliza como sitio predominante de adsorción de NOR la intercapa, aunque la superficie externa también jugaría un rol como adsorbente. La implicancia de las superficies externas de estas muestras en la adsorción de NOR, se evidenció con la formación de agregados después de los 5 ciclos de adsorción, aumentado los respectivos diámetros aparentes 2 veces respecto a aquellos sin NOR adsorbida. Para la muestra MD-210 la adsorción luego del ciclo 1 fue cerca de la mitad de la alcanzada por la M y aumentó muy poco a lo largo de los ciclos. Además, la constancia de su valor de diámetro aparente después de la adsorción de NOR en ciclos, apoya lo determinado en el capítulo anterior, donde se indicó la utilización de su espacio interlaminar como principal sitio de adsorción.

Debido a su mejor desempeño en la adsorción en ciclos, y a la posible menor capacidad de hinchamiento que M, se eligió a MDac3-210-500 como el mejor candidato para ser utilizado en la adsorción continua en columnas. Las columnas con las tres proporciones de MDac3-210-500 en el relleno (1%, 2,5 % y 5%) adsorbieron NOR, disminuyendo el flujo con el aumento de concentración de adsorbente en el relleno, lo cual constituyó una desventaja experimental. Esto último hizo que solo se pudiera realizar un ciclo de adsorción en la columna con 5% de adsorbente, mientras que para la de 1% se pudieron realizar 3 y para la de 2,5 %, 2 ciclos. La columna que mostró la mejor capacidad de adsorción por masa de adsorbente fue la de 1% de MDac3-210-500, que alcanzó un valor de 1,71 mmol/g. Estas observaciones experimentales indicaron que el armado de varias columnas con menor cantidad de adsorbente sería preferente a utilizar una columna con más cantidad adsorbente.

El capítulo 5 se refirió a la verificación de que la NOR adsorbida en M, MD-210 y MDac3-210-500 mantenía actividad antibacteriana frente a *Escherichia coli*, principalmente en la última muestra, en la cual presentó un halo de inhibición de 29,5 mm, similar a los de los demás sólidos, aun siendo que tenía menos NOR por gramo de adsorbente. Esto marcó la importancia de poder degradar al antibiótico retenido, para lo que se empleó fotólisis directa y fotólisis indirecta mediante el agregado de fotosensibilizador  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

El espectro UV-VIS de NOR luego de someter a las muestras con NOR adsorbida a fotólisis directa, presentó modificaciones más marcadas en los MCH que en M, indicando la presencia de un proceso de degradación más avanzado en los MCH. En el caso de la fotólisis directa, se obtuvieron resultados de degradación parciales para los



MCH, presentando una disminución en el halo de inhibición frente a *E. coli* de 24%, 20% y no significativo, para MDac3-210-500, MD-210 y M, respectivamente. Esto podría indicar que los grupos funcionales oxigenados del carbón facilitan la fotólisis de la NOR, lo cual era una hipótesis del trabajo. La degradación de NOR aumentó de forma apreciable para todos los sólidos con NOR adsorbida, con la utilización de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  durante la irradiación, lo cual se relaciona con la ausencia de halo de inhibición observada para esas muestras, demostrando la eficacia del fotosensibilizador en el proceso.

En el capítulo 6 se relató la síntesis de un compuesto de M, magnetita como fase magnética principal y carbón hidrotérmico (Mt-Mag-C). Este producto presentó una concentración de Fe (por Mössbauer) de 224 g/Kg y magnetización de saturación (VSM) de  $10 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ , mayores que los respectivos valores de 177 g/Kg y  $8,5 \text{ Am}^2/\text{Kg}$  obtenidos para la arcilla magnética inicial (Mt-Mag), lo que le permitiría ser más fácilmente manipulado por un campo magnético externo que Mt-Mag. La mayor magnetización de saturación fue asociada a la síntesis de nuevas partículas de magnetita durante el proceso de carbonización, debido a la liberación de Fe de la intercapa de Mt-Mag y la presencia de dextrosa y el medio anóxico dentro del autoclave, que proporcionan el medio reductor necesario para la reducción del  $\text{Fe}^{+3}$ . Se verificó por DRX que la estructura de la arcilla no se alteró significativamente durante los procesos de magnetización y carbonización. Las adsorciones de los contaminantes elegidos (TBZ, NOR, OXT, TM, P4R y Cr(VI)), evaluadas a pH 5, pusieron en evidencia la importancia de la superficie cargada negativamente, la cual permitió adsorber significativamente TBZ y NOR (cationes al pH estudiado) y al zwitterión OXT, siendo la adsorción de este último contaminante un 5% mayor que la encontrada para Mt-Mag.

En resumen y considerando el total de la tesis, se sintetizaron muchos materiales MC, obteniéndose con el método de carbonización hidrotérmica productos más homogéneos, con mayor parte carbonosa (debido a las distintas condiciones utilizadas con respecto a la pirólisis) y con menor costo e impacto ambiental, que con el método de pirólisis. Para las temperaturas bajas de síntesis utilizadas, los mejores resultados se obtuvieron utilizando dextrosa como fuente de carbono. Esto era de esperar, ya que al ser un monómero no se requiere tanta energía para que reaccione, como en el caso de dímeros o polímeros (como eran los otros carbohidratos ensayados). Si bien el proceso hidrotérmico empleó más tiempo de tratamiento (16 o 24 hs contra 6 hs en la pirólisis), en el horno donde se colocan los reactores caben varios a la vez, por lo que pueden sintetizarse simultáneamente varias muestras y gastar menos energía y tiempo

que en el caso de la pirólisis, donde en el horno tubular sólo cabe una muestra. Además, si bien la pirólisis llevó a mejores rendimientos, la hipótesis es que esto se debe a la poca modificación (por carbonización) que sufrió la muestra, lo cual no era deseable. Junto con el hecho de no tener la necesidad de utilizar una atmósfera controlada, todas las observaciones mencionadas hacen de la carbonización hidrotérmica una técnica más simple, económica y menos agresiva con el ambiente, que la pirólisis.

Todos los materiales ensayados lograron adsorber los contaminantes propuestos, en mayor o menor medida. En la mayoría de los casos fue muy importante la interacción electrostática entre las superficies negativas de los adsorbentes y las distintas cargas de los adsorbatos, limitando la carga eléctrica superficial muchas veces el porcentaje obtenido de remoción. La intercapa mostró ser muy importante en la adsorción de antibióticos para M y MD-210, aunque la muestra MDac3-210-500, que posee la mayor superficie específica medida con nitrógeno y la intercapa destruida, pudo remover eficientemente los antibióticos ensayados en *batch*, presentando la mayor adsorción luego de los ciclos de adsorción-desorción.

Además del mejor desempeño de MDac3-210-500 en los ciclos, los materiales MC mostraron otras ventajas sobre M: mejores capacidades de coagulación en agua, mayores  $q_e^{exp}$  de adsorción de OXT y menor dependencia con el pH en la adsorción de NOR, lo cual podría ser útil cuando se tratara de algún efluente real. La muestra MDac3-210-500 presentó mayor conservación de la actividad antimicrobiana de la NOR adsorbida que M, lo que podría resultar una desventaja en un equipo de filtración, pero considerando que la fotólisis fue efectiva en los MC (más que en M), se podría saldar mediante un dispositivo que fuera degradando la NOR a medida que es adsorbida. Por último, el proceso de carbonización hidrotérmica sobre una suspensión de arcilla magnética y dextrosa produjo la liberación del hierro de la intercapa, el cual pudo reducirse al estar en contacto con el azúcar reductor y atmósfera anóxica, formar más partículas de magnetita y generar un material con mayor respuesta magnética que el de partida.

Los resultados de esta tesis mostraron la potencialidad de los nanocompuestos de arcilla y carbón para tratamiento de efluentes reales, tanto en *batch* como en sistemas continuos.

Como perspectivas a futuro se plantea mejorar los procesos de síntesis y adsorciones evaluadas, estudiar la adsorción de mezclas de antibióticos, de mezclas de antibióticos y metales, y adsorción de estos en efluentes reales. Además, se planea estudiar la

adsorción de NOR en los materiales obtenidos por pirólisis, de modo de comparar los resultados obtenidos con los correspondientes a los de los MCH. Realizar estudios cinéticos de fotólisis de NOR adsorbida, ensayos con fotosensibilizador a una longitud de onda en la que también ocurra la fotólisis directa y estudiar también la fotólisis en Mt-Mag-C, dado que la magnetita podría favorecer la foto-degradación. A través de colaboraciones con otros laboratorios se espera también poder encarar otra forma de degradación de los antibióticos retenidos: la degradación microbológica. También en colaboraciones se proyecta estudiar la adsorción de hidrocarburos, con posible degradación microbológica posterior, así como adsorber pesticidas organoclorados, con posterior degradación catalítica. Está también prevista la síntesis de materiales híbridos de avanzada, involucrando arcilla y polímeros carbonosos, los cuales poseen alta factibilidad de ser usados como adsorbentes de una gama más amplia de antibióticos.

Los resultados de esta tesis permiten proponer la utilización de algunos de los MCH sintetizados como adsorbentes en dispositivos de filtración domiciliaria, para lo cual se debería avanzar sobre mejoras en las condiciones de equipo de filtración. Además, no se descarta su posible uso en la liberación controlada de antibióticos, lo cual permitiría no solo reducir la cantidad de antibióticos emitida al ambiente, sino generar una importante economía en las cantidades aplicadas y un menor impacto negativo a la salud de los consumidores.

## ANEXO 1: Listado de abreviaciones utilizadas

AER: área espectral relativa  
AM: almidón de maíz  
AMX: amoxicilina  
AS: almidón soluble  
ATD-TG: análisis térmico diferencial y termogravimétrico  
C: carbón  
CEL: celulosa  
CH: carbón hidrotérmico  
CIC: capacidad de intercambio catiónico  
CPF: clorpirifós  
D: dextrosa  
DRX: difracción de rayos X  
EDS: espectroscopía de energía dispersiva de rayos X  
FT-IR: espectros de infrarrojo de transformada de Fourier  
M: montmorillonita  
Mag: fase magnética de Mt-Mag y de Mt-Mag-C, principalmente formada por magnetita  
MC: nanocompuesto híbrido de montmorillonita y carbón (engloba carbón por pirólisis e hidrotérmico)  
MCH: nanocompuesto híbrido de montmorillonita y carbón hidrotérmico  
Mr: magnetización residual  
MRA: mmoles reales adsorbidos  
Ms: magnetización de saturación  
Mt-Mag: montmorillonita magnética  
NOR: norfloxacin  
NS: no significativo  
OXT: oxitetraciclina  
P4R: rojo Ponceau  
PCC: potencial de carga cero  
RP: relajación paramagnética  
S: sacarosa  
SEM: microscopía electrónica de barrido  
TBZ: tiabendazol  
TM: metil-tiofanato

TSSA: superficie específica total, medida con vapor de agua

VSM: magnetometría de muestra vibrante

## ANEXO 2: Técnicas utilizadas

### 1: Difracción de rayos X: DRX

Se conoce como difracción de rayos X (**DRX**) a la dispersión de los rayos X que se genera por las unidades de un sólido cristalino. En los experimentos de DRX, un cristal constituido por átomos ordenados difracta las ondas electromagnéticas y a medida que estas interfieren van generando patrones de difracción característicos. Se utilizan rayos X debido a que estos poseen longitud de onda similar a la distancia entre las capas de átomos, lo cual es un requisito de la técnica. Los patrones de difracción (difractogramas) que se obtienen permiten deducir el arreglo de las partículas en el retículo sólido, sirven para extraer información cualitativa y cuantitativa <sup>[204,205]</sup>.

Para generar los rayos X se deben acelerar electrones a muy alta velocidad y hacerlos chocar con un metal (anticátodo). Cuando se realiza difracción sobre un polvo (como es el caso de esta tesis), se utiliza un haz de rayos X monocromático para irradiar la muestra, mientras que un detector va cambiando el ángulo y registrando la intensidad de la difracción. Cada sólido cristalino tiene asociado un difractograma característico, con lo que, comparando el resultado obtenido con una base de datos, puede identificarse el material cristalino. La ecuación utilizada es la de la Ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad \text{Ecuación A.1}$$

En la cual  $d$  es la distancia entre capas de átomos,  $\theta$  es el ángulo de incidencia y  $\lambda$  es la longitud de onda <sup>[204]</sup>.

\*En el capítulo 1, 2 y 6, el difractorómetro utilizado fue un Philips PW 1710 con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , operado a 40 kV y 30 mA, con 10 seg por paso y tamaño de paso de  $0,02^\circ(2\theta)$ . Las medidas se realizaron entre  $3$  y  $70^\circ(2\theta)$ .

\*En los capítulos 3 y 4 el difractorómetro utilizado fue un Bruker con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , operado a 30 kV y 10 mA, con 2 seg por paso y tamaño de paso de  $0,04^\circ(2\theta)$ . Las medidas se realizaron entre  $3$  y  $70^\circ(2\theta)$ , aunque en algunos casos se decidió mostrar

sólo de 3 a 15 °(2 $\theta$ ), para resaltar el pico d001. Los difractogramas de los sólidos post-adsorción se realizaron de forma orientada <sup>[206]</sup>.

## 2: Análisis térmico: ATD-TG

Cuando se realiza un análisis térmico se somete a una muestra a un calentamiento o enfriamiento controlado y se registran los cambios originados en alguna de sus propiedades físicas. En el análisis térmico diferencial (**ATD**) se somete la muestra problema y una referencia (que no debe modificarse en el rango de temperaturas utilizado) a la misma rampa de calentamiento y se registra la diferencia de temperaturas entre ellas. Se obtiene un registro con picos cuya temperatura de aparición (*onset*) depende de la composición del compuesto analizado. En el análisis termogravimétrico (**TG**), se registra el cambio en la masa de la sustancia que está siendo sometida a calentamiento o enfriamiento controlado y permite conocer su estabilidad a ciertas temperaturas. Ambas técnicas suelen utilizarse en conjunto, denominándose **ATD-TG** <sup>[207]</sup>. Se suele utilizar la derivada del TG (DTG) para determinar las temperaturas a las cuales ocurren las pérdidas de masa <sup>[60]</sup> y la derivada del ATD (DATD), de modo de diferenciar más fácilmente las temperaturas *onset*.

\*El ATD-TG de las muestras del capítulo 1 se realizó utilizando un equipo Rigaku 8121 con alúmina como material de referencia. Se pesaron alrededor de 20 mg de material, se colocaron en un crisol de alúmina y se sometieron a temperaturas entre 21 y 1000 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto. Se calculó la derivada del TG (DTG) en todos los casos.

## 3: Potencial zeta

Cuando se mantiene una partícula cargada en suspensión, alrededor de ella se formará inicialmente una capa de iones inmóviles de carga opuesta a la partícula (contraiones), conocida como *capa de Stern*. Seguida a esta capa se forma una *capa difusa* (también conocida como capa de Gouy-Chapman <sup>[208]</sup>), que consta de los otros contraiones que son atraídos por la partícula, pero rechazados por los contraiones de la capa de Stern. Además, se conoce como *doble capa* a la suma de la capa de Stern con la capa difusa, y su espesor depende del tipo y concentración de iones en suspensión

(fuerza iónica, generada por un electrolito soporte). Por lo tanto, a medida que aumenta la distancia a la partícula cargada, disminuye la concentración de contraiones, generándose un potencial eléctrico en la solución. Este potencial disminuye con el aumento de la distancia a la partícula cargada, lo cual es indicativo de la repulsión de las partículas en función de la distancia entre ellas.

El punto de potencial en el que se unen la capa de Stern y la capa difusa se conoce como **potencial zeta** (figura A.1) <sup>[208-210]</sup> y, a diferencia de la carga y potencial superficial, es fácilmente medible. Su medida sirve para indicar cambios en el potencial de superficie (suele ser una buena aproximación del mismo, por lo cual da idea de la carga superficial de la partícula) y por ende entre fuerzas repulsivas entre partículas.

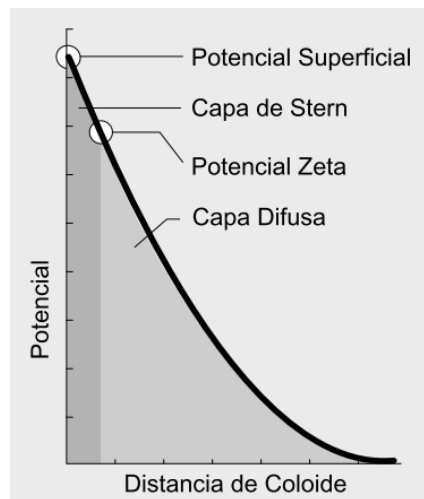


Figura A.1: esquema extraído de Zeta- Meter Inc. (2008), donde se indica el potencial zeta.

Para realizar la medida de potencial zeta, se suspenden las partículas a medir (de tamaño coloidal) en una solución de fuerza iónica constante. Se dispersa la suspensión por sonicación para mantener a las partículas siempre en suspensión y se procede a medir el potencial zeta. La realización de una curva de potencial zeta vs pH, se obtiene variando el pH de la suspensión mediante el agregado de gotas de base o ácido y colocando una alícuota de la suspensión al pH deseado en una celda de medición. Esta celda se ubica en el equipo de microelectroforesis, que convierte automáticamente los datos de movilidad electroforética en valores de potencial zeta mediante la Ecuación A.2, como se indicará en el próximo párrafo.



\*Se utilizó durante toda la tesis un equipo Brookhaven 90Plus/Bi-MAS con 1 mg/mL de muestra en KCl  $10^{-3}$  M como electrolito soporte y se agregaron gotas de HCl o NaOH para ajustar el pH de la solución al valor deseado. La movilidad electroforética medida por el equipo se convierte en valores de potencial zeta utilizando la ecuación de Smoluchowski <sup>[211]</sup>:

$$\zeta = 4 \pi \eta \mu / \epsilon \quad \text{Ecuación A.2}$$

Donde  $\zeta$  es el potencial electrostático en el plano de corte (potencial zeta),  $\eta$  es la viscosidad de la solución,  $\mu$  es la movilidad electroforética y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica.

#### 4: Diámetro aparente

El diámetro aparente de las partículas (**Dapp**) fue determinado utilizando el mismo equipo que permitió determinar los valores de potencial zeta, en el modo diámetro aparente. Se utilizó 1 mg/mL de muestra en solución  $10^{-3}$  M de KCl, empleando la función multi-ángulo de tamaño de partícula y una dispersión dinámica de luz (DLS). Se operó a  $\lambda = 635$  nm, láser de estado sólido de 15 mW, ángulo de dispersión de  $90^\circ$  y temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . El equipo calcula automáticamente el diámetro aparente de partícula considerando un modelo esférico.

#### 5: Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)

La microscopía electrónica de barrido (conocida como **SEM**, por sus siglas en inglés) permite obtener imágenes con una alta resolución a partir de la interacción entre un haz de electrones y la materia a observar. Brinda información sobre el aspecto, composición y estructura de la muestra.

El microscopio consta de un cañón electrónico en una columna de alto vacío, en el cual se genera el haz de electrones de alta energía (5 - 30 kV), que es colimado por lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra a analizar. Luego hay detectores que registran las señales debidas a la interacción de los electrones con la muestra para

finalmente ser procesadas y visualizadas en una pantalla. La imagen se forma a medida que el haz recorre la muestra (la “barra”, de ahí el nombre de la técnica) <sup>[212]</sup>. Cuando las muestras son de un material que no conduce bien la electricidad, se recurre a un recubrimiento metálico (comúnmente llamado metalizado, de oro, iridio, etc.) para favorecer la imagen final obtenida.

La muestra al ser alcanzada por los electrones de alta energía emite rayos X, que brindan información valiosa debido a que son característicos de los átomos presentes. En la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (**EDS**, por *Energy Dispersive Spectroscopy*), que suele encontrarse en conjunto con el SEM, un sistema detecta estos rayos X y origina pulsos de altura proporcional a la energía de cada fotón incidente. Estos pulsos son analizados por un analizador multicanal y representados en un espectro que muestra la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. Sirve para identificar elementos químicos presentes en una concentración mayor al 1%, y realizando algunos cálculos posibilita determinar semi-cuantitativamente la composición elemental de la muestra <sup>[212]</sup>.

\*El SEM utilizado en las imágenes del capítulo 2, fue un microscopio QuantaFED 650 (Compañía FEI). Las muestras fueron fijadas en soportes metálicos de 10 mm con cinta de carbono y pulverizador recubierto con iridio bajo atmósfera de argón a baja presión. La magnificación de las imágenes utilizadas es de 10000 X.

\*Para las imágenes SEM de los capítulos 3 y 6 se utilizó un microscopio Zeiss Supra 40. Las muestras se fijaron a soportes de cobre de 10 mm de Cu. El análisis EDS se llevó a cabo usando un detector Oxford X-Max, que permitió obtener la composición cualitativa y semicuantitativa de las muestras. La magnificación de las imágenes del capítulo 3 es de 40000 X.

## 6: Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier: FT-IR

Esta espectroscopía <sup>[213]</sup> se basa en el cambio de los estados energéticos vibracionales y/o rotacionales de las moléculas como consecuencia de la absorción, emisión y reflexión de energía correspondiente al infrarrojo. En general en el eje de las ordenadas se grafica transmitancia o absorbancia y en el eje de las abscisas número de onda (es la inversa de la longitud de onda, y se elige debido a que su magnitud es directamente proporcional a la frecuencia o energía utilizada).

Para absorber radiación infrarroja, que es de baja energía, la molécula debe cambiar su momento dipolar neto cuando gira o vibra, tiempo en el cual interaccionará con el campo eléctrico de la radiación incidente y se modificará la amplitud de alguno de sus movimientos. Para que ocurra la absorción, la frecuencia en la que vibra la molécula debe ser igual a la de la radiación, y su resultado es que se produzca un cambio en la amplitud de la vibración (de manera similar es lo que ocurre con la rotación).

Las posiciones de un átomo en una molécula varían acorde a sus vibraciones y rotaciones alrededor de los enlaces. Las vibraciones se pueden dividir en estiramientos y flexiones, correspondiendo la primera con un cambio en la longitud del enlace entre los átomos y la segunda (flexión) con un cambio en el ángulo entre dos enlaces. Además, pueden producirse interacciones entre vibraciones sobre un mismo átomo, que llevarán a vibraciones resultantes con cambios simétricos o asimétricos (relacionados a momentos dipolares con distintas magnitudes y tipos de cambios, que absorberán en el infrarrojo o no según sus características). Este efecto de acoplamiento es muy común y lleva a que no puedan definirse las bandas de determinados grupos funcionales en una posición exacta de número de onda, sino que dependerán del entorno atómico en la molécula en particular.

Los sólidos se deben pulverizar antes de su medida. Pueden medirse formando una pastilla con un haluro de metal alcalino, en general KBr, que al ser sometido a radiación infrarroja será transparente. También pueden medirse espectros de reflexión (de reflectancia), con adaptadores que se colocan dentro del equipo de absorción, en general diluyendo la muestra con KBr o KCl (no así en el caso de esta tesis, donde se midió sin diluir).

El espectro resultante brinda información cualitativa y cuantitativa. Primero se debe inspeccionar la región de frecuencias en las que absorbe un grupo (entre  $3600\text{ cm}^{-1}$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$ ) y luego comparar el detalle del espectro muestra con los de las sustancias puras, para lo cual es muy importante una región que se suele denominar de huella dactilar (entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ ), que permite identificar sustancias orgánicas, inorgánicas y biológicas. Así como ocurre con las personas, cuando la huella dactilar de un espectro de muestra coincide notablemente con la de un patrón, puede señalarse que la muestra y el patrón son la misma sustancia. Hay disponibles en bibliografía muchas tablas que sirven para identificar compuestos.

Respecto a lo cuantitativo, las mediciones en el infrarrojo suelen alejarse más de la ley de Lambert-Beer (Ecuación A.5, en espectrofotometría UV-VIS) que las del UV-

visible, debido a que en esta técnica las bandas son bastante estrechas. No se entrará en detalle aquí sobre esta parte, ya que no fue utilizada en la tesis.

En la transformación de Fourier, una señal captada en el dominio del tiempo (t), se convierte en una señal del dominio de la frecuencia (f), transformando así la variable independiente t en f. Para ello una computadora utiliza un algoritmo rápido y eficaz. La señal f se multiplica por la respuesta de f de un filtro digital con frecuencia de corte superior  $f_0$ , de modo de eliminar todos los componentes de frecuencia por arriba de  $f_0$ . La transformación de Fourier inversa recupera luego el espectro filtrado en el dominio del tiempo. La incorporación de la transformada de Fourier en los equipos permite obtener una mejor relación señal/ruido, presenta una potencia de resolución muy alta y acorta los tiempos para obtener el espectro ya que todos los elementos de la fuente llegan al detector de manera simultánea.

\*Los espectros FT-IR del capítulo 2 se obtuvieron empleando un equipo Nicolet 87000 con detectores DTGS y MCTA, utilizando 64 scans en promedio y un rango espectral entre 4000 y 500  $\text{cm}^{-1}$ . Las medidas se realizaron directamente sobre la muestra molida y secada previamente, colocada en el módulo de reflectancia difusa del equipo (drift).

\*Los espectros FT-IR del capítulo 3 se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet iS10-Thermo Scientific. Se hicieron 64 scans a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y un rango espectral entre 4000 y 500  $\text{cm}^{-1}$ . Se utilizaron los sólidos con adsorción de NOR máxima a pH 7, para realizar las pastillas con 1mg de muestra y 200 mg de KBr.

## 7: Isotermas de adsorción de nitrógeno: BET y volumen total de poros (VTP)

Para determinar el área superficial de un material adsorbente, así como la distribución y tamaño de sus poros, son muy útiles las técnicas de adsorción de gases. Es importante notar que el acceso a los poros del material puede depender de características del adsorbato utilizado, como su tamaño, volumen, forma, lo cual puede llevar resultados algo distintos según el gas elegido para las medidas. En este caso se utilizó nitrógeno. Los poros se dividen en macroporos (mayores a 50 nm), mesoporos (entre 2 y 50 nm)

y microporos (menores a 2 nm), siendo estos límites algo arbitrarios debido a que dependen de la forma del poro y de la interacción adsorbato-adsorbente.

Hay distintos mecanismos de adsorción en poros, los microporos se dice que se rellenan, mientras que en los meso y macroporos se cubre la superficie. En los mesoporos existe la adsorción en monocapa, en multicapa y la condensación capilar [27]. Para la mejor comprensión de la formación de la distinta porosidad en las bentonitas, la figura A.2 muestra los distintos tipos de poros que estas pueden poseer.

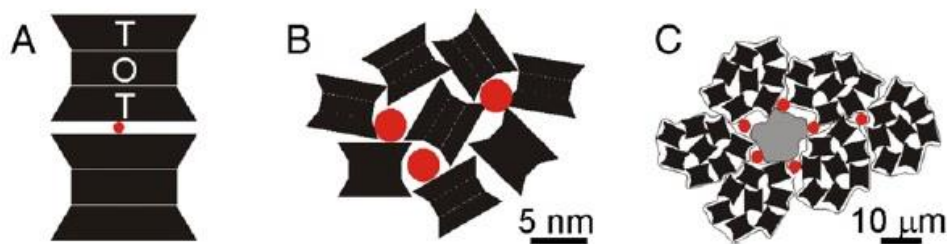


Figura A.2: en estos esquemas extraídos de Přikryl & Weishauptová (2010), se muestran los distintos poros que pueden formarse en las bentonitas: A) microporos entre láminas de bentonitas, B) mesoporos entre partículas individuales de arcilla y C) macroporos y mesoporos entre agregados de arcillas [214].

Se realizan isotermas de adsorción para determinar la cantidad de reactante gaseoso que se encuentra en la superficie de un material adsorbente, para lo cual se mide la cantidad adsorbida a temperatura constante y a distintas presiones. El modelo de Brunauer, Emmet y Teller (**BET**, Ecuación A.3) sirve para expresar analíticamente la relación entre volumen adsorbido y presión, de modo de poder calcular la superficie específica de un determinado material. Refleja la adsorción aparente en multicapa y supone una distribución uniforme de energía de adsorción sobre la superficie, considerando que en cada capa de adsorción se aplica otro modelo, conocido como el modelo de Langmuir [215].

$$\frac{P}{x(P_0 - P)} = \frac{1}{X_{max} C} + \frac{C-1}{X_{max} C} X \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación A.3}$$

Donde  $x$  es la cantidad adsorbida a una cierta presión  $P$  de la fase gaseosa,  $X_{\max}$  es la cantidad máxima que la superficie puede adsorber,  $P_0$  es la presión de saturación del gas que se adsorbe,  $C$  es una constante que involucra el calor de adsorción de la primera capa con el calor liberado al formarse las siguientes capas <sup>[216,217]</sup>.

Con los datos de la isoterma se puede calcular también el volumen total de poros (VTP), que cuando se mide con nitrógeno incluye a los microporos y mesoporos. Se calcula en general a presiones relativas de 0,95 o 0,975 (este último valor es el utilizado en esta tesis). Considera que la cantidad adsorbida es en realidad un líquido condensado en los poros del material y utilizando condiciones estándar de presión y temperatura, se calcula su volumen <sup>[162]</sup>.

\*En el capítulo 2, la caracterización de la textura porosa se obtuvo de las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  puro (> 99,9995%) a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  y hasta 1 atm, medidos en un aparato volumétrico ASAP-2010 (Micromeritics). Antes de las mediciones, todas las muestras se desgasificaron durante la noche a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  al vacío. La repetitividad de las isotermas entre diferentes corridas fue mayor al 1,5%.

\*En el capítulo 3, se usó un Micromeritics Accusorb 2100 a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , con un desgasificado previo a  $130\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h en vacío.

\*Para el capítulo 6 se utilizó el mismo equipo que para el capítulo 3, utilizando una temperatura de  $-195,8\text{ }^\circ\text{C}$  y hasta 1 atm. Antes de medir se desgasificó la muestra toda una noche a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  en vacío.

## 8: Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer se basa en la absorción resonante libre de retroceso de radiación gamma por parte de un núcleo. El elemento más ampliamente utilizado es el Fe, dada su abundancia en la naturaleza, su amplia utilización en ciencia de materiales y la posibilidad de absorber la radiación gamma en forma libre de retroceso dentro de muestras sólidas. Como resultado se obtiene un espectro del que se puede extraer información acerca de los entornos de Fe: parámetros hiperfinos asociados a cada uno y área espectral relativa (AER) <sup>[218]</sup>.

Un sistema excitado emite radiación para pasar a un estado de menor energía. Esta radiación puede ser absorbida por un sistema similar, que se verá entonces excitado. Al desexcitarse emitirá radiación en todas las direcciones, trayendo como consecuencia una atenuación del haz del primer sistema. Cuando los núcleos emisor y absorbente forman parte de un cristal la energía de retroceso disminuye, alcanzando valores menores al ancho de línea de la energía emitida por el núcleo emisor. En estas condiciones, se puede producir la absorción resonante de rayos gamma.

Cuando el núcleo absorbente es parte de un cristal, los electrones vecinos, la simetría de la red y el campo magnético afectan sus características hiperfinas y, consecuentemente, sus niveles de energía.

La espectroscopía Mössbauer permite determinar los siguientes parámetros hiperfinos:

- a) El corrimiento isomérico ( $\delta$ ): se debe a la interacción coulombiana del núcleo con los electrones s, los cuales tienen una probabilidad no nula de localizarse muy próximos al núcleo, produciendo un cambio en los niveles energéticos nucleares. El corrimiento isomérico es uno de los parámetros hiperfinos más relevantes, ya que permite determinar el estado de oxidación del Fe en el entorno estudiado.
- b) El desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ): se debe a la interacción del momento cuadrupolar nuclear con un gradiente de campo eléctrico no nulo en el sitio de la sonda. Cuando el ion de Fe se encuentra en un cristal, interactúa electrostáticamente con sus vecinos y se modifican sus estados energéticos por la interacción coulombiana y si la red no es cúbica se producirá el desdoblamiento de los niveles de energía nucleares. Como resultado, el espectro Mössbauer estará compuesto por un doblete (dos picos).
- c) campo magnético hiperfino (H): La interacción entre el momento dipolar magnético del núcleo y un campo magnético local o aplicado en el núcleo producirá un desdoblamiento magnético de los niveles nucleares. En ausencia de un campo magnético externo relativamente alto, la contribución más importante a este parámetro se debe al desbalance de electrones spin hacia abajo y hacia arriba en el átomo absorbente. En el caso del Fe, se puede producir un desdoblamiento del nivel p y del d que da como resultado en el espectro Mössbauer 6 líneas de absorción (sextuplete).

La presencia simultánea de interacciones cuadrupolares y magnéticas da como resultado un espectro relativamente complejo. En los casos en los que el desdoblamiento cuadrupolar es pequeño comparado con el desdoblamiento magnético, el desdoblamiento cuadrupolar se trata como una perturbación de primer orden a la interacción magnética y se denomina corrimiento cuadrupolar ( $\epsilon$ ).

A partir de los parámetros obtenidos del ajuste a los espectros Mössbauer puede realizarse un análisis cualitativo para determinar las fases de Fe que posee la muestra; o semicuantitativo para establecer la fracción relativa de cada una de las fases. Asimismo, se puede estimar, con un 15% de error, la concentración de Fe de la muestra. Para ello se utiliza la metodología propuesta por Montes *et al.* (2016), en la que utilizando las AER se calcula un índice de absorción espectral relativa (IAA) que posee dependencia lineal con las concentraciones de Fe de muestras medidas por otra técnica (como UV-VIS). Interpolando en esta regresión con el valor de IAA de la muestra problema, se puede obtener su concentración de Fe.

\*En los capítulos 2 y 6 los espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  ( $\pm 12$  mm/s) fueron medidos a temperatura ambiente mediante un espectrómetro convencional de aceleración constante en geometría de transmisión (fuente radiactiva  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ ; escalador multicanal de 512 canales). La calibración de la velocidad se realizó utilizando el espectro de una lámina de  $\alpha\text{-Fe}$  de 12  $\mu\text{m}$  de espesor, obtenido en las mismas condiciones que el espectro de la muestra a analizar. Todos los espectros se analizaron numéricamente utilizando un programa comercial que considera campos magnéticos hiperfinos y distribuciones de división cuadrupolo y los parámetros hiperfinos informados se refieren a este estándar <sup>[219]</sup>. La concentración total de Fe se determinó a partir de los espectros de Mössbauer, de acuerdo con la metodología propuesta previamente <sup>[220]</sup>.

## 9: Superficie específica medida por adsorción de vapor de agua: TSSA

Con el objetivo de obtener la superficie total de la montmorillonita (**TSSA**, por sus siglas en inglés), la cual consta de una superficie externa y una interna en la intercapa hidratada, se usa el vapor de agua. El agua, a diferencia del nitrógeno comúnmente



utilizado, es una molécula polar que puede penetrar fácilmente en la intercapa de M y de ese modo medir la superficie total.

El método consiste en pesar por duplicado alrededor de 300 mg de cada muestra, colocarlos en pesafiltros y dejarlos en estufa a 60 °C por dos días. Después de este tiempo se pesa el sólido seco dentro del pesafiltro tarado previamente y se coloca a este en un desecador a una humedad relativa de 0,47, generada por una sal sobresaturada de KSCN. Los pesafiltros se pesaron periódicamente y se registró el peso hasta que este se mantuvo constante (en esta tesis, 8 días). En ese momento se consideró que el material estaba saturado en agua. Se utilizaron los pesos en la siguiente ecuación para determinar la superficie específica.

$$S = \frac{g_a N A 10^{-18}}{g_m PM} \quad \text{Ecuación A.4}$$

Donde S representa la superficie específica medida con vapor de agua ( $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $g_a$  es la masa de agua (g),  $g_m$  es la masa de material (g), N es el número de Avogadro, A es el área de la molécula de agua y PM es el peso molecular del agua. Se consideró a S como una buena aproximación a TSSA.

## 10: Ángulo de contacto

Se utilizó para estas medidas un método puesto a punto en el grupo de trabajo y reportado previamente <sup>[24]</sup>. El primer paso del proceso es obtener una pastilla de la muestra y pulir su superficie. Sobre la pastilla, a temperatura ambiente, se coloca una gota de 10  $\mu\text{L}$  de agua desionizada y luego a tiempos donde las perturbaciones generadas finalizan (en esta tesis: 30 seg para M y 15 seg para las demás muestras), se toma una fotografía utilizando la cámara fotográfica de un microscopio térmico Linseis L74PT1600. Las imágenes obtenidas se analizaron con un complemento descrito por otros autores <sup>[221]</sup>, que fue instalado al software de libre acceso ImageJ V. 1.46r <sup>[185]</sup> para medir el ángulo de contacto.

## 11: Espectrofotometría UV-Visible: UV-VIS

En la espectroscopía se utiliza energía en forma de radiación electromagnética para excitar una cierta materia y, midiendo los cambios que ocurren en esta, obtener cierta información. En espectroscopía de absorción, el analito absorbe parte de la energía incidente, pasando a un estado excitado, y transmite el resto, que será detectado por el equipo espectrofotométrico. Se mide absorbancia o transmitancia en función de la longitud de onda de la radiación, y es útil para conocer tanto cualitativa como cuantitativamente a la muestra.

Para relacionar la energía transmitida (u absorbida) con la concentración, se utiliza la Ley de Lambert-Beer:

$$A = -\log T = -\log \frac{P}{P_0} = \epsilon b C \quad \text{Ecuación A.5}$$

Donde A es absorbancia, T es transmitancia,  $P_0$  es la potencia del haz incidente y P es la potencia del haz luego de atravesar la muestra (watts).  $\epsilon$  es la absorptividad molar, b es el camino óptico de la celda o longitud de la trayectoria (cm) y C es la concentración (M) del analito. Cuando la concentración está en mg/L,  $\epsilon$  se cambia por la absorptividad "a" (mg/(Lcm)), de manera que A siga siendo adimensional <sup>[213,222]</sup>.

Para obtener las constantes  $\epsilon$  se realizaron en todos los casos curvas de calibración utilizando distintas soluciones patrones del analito de interés. Cada curva permitió obtener además el rango de linealidad en el que era posible medir.

\*En el capítulo 1 se midió AMX mediante un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 UV-Visible, utilizando una  $\lambda = 230$  nm. La curva de calibración aseguró linealidad entre 2,8 y 28 ppm (0,007-0,08 mM), con un  $R^2=0,99$ .

\*En el capítulo 3 se determinó la concentración de OXT utilizando un espectrómetro UV-2600 con accesorio IRS-2600, utilizando una  $\lambda = 354$  nm. Se utilizó agua desionizada como blanco. La curva de calibración se realizó entre 0,004 y 0,348 mM, obteniéndose un  $R^2 = 0,999$ .

\* En el capítulo 5 se utilizó un espectrofotómetro T90+ PG, con cubetas de cuarzo de 1cm de paso óptico.

## 12: Cromatografía líquida de alta eficiencia: HPLC

La cromatografía de líquidos es una técnica de separación de sustancias altamente sensible y selectiva, que permite determinar concentraciones con exactitud en el orden de trazas (dependiendo del método de detección) y es capaz de trabajar con gran cantidad de analitos de importancia para la industria, ciencia y sociedad en general. En base a las propiedades de las partículas a separar, se utilizan distintos tipos de cromatografía, como ser la de exclusión molecular o de intercambio iónico. En la cromatografía en fase inversa se utiliza una fase móvil polar y una estacionaria no polar [213].

El equipo (figura A.3) consta de una columna empacada con un sólido inerte que contiene la fase estacionaria, con espacios libres por los que circulará la fase móvil. Los componentes de la muestra se colocan en fase móvil y se inyectan en la columna, donde se distribuirán entre las dos fases. A medida que se va agregando fase móvil y que esta eluye por la columna, se producirá la separación de los componentes mediante la afinidad diferencial que estos tengan por las distintas fases (la velocidad de migración dependerá de fracción de tiempo que el analito pase en la fase móvil), de modo que a lo largo de la columna se formarán distintas bandas. Si se introduce la suficiente cantidad de fase móvil, estas bandas irán saliendo de la columna a tiempos característicos (conocidos como tiempos de retención) y podrán ser detectadas (por ejemplo, mediante un detector UV-Visible). La señal del detector sensible a la concentración del analito se grafica en función del tiempo de modo de obtener una serie de picos llamada cromatograma. Las posiciones de los picos en el eje del tiempo se corresponden con los tiempos de retención de los analitos y brindan información cualitativa, ya que permiten identificar a los componentes de la muestra. Por otra parte, existe una relación lineal entre el área (o la altura) de picos diluidos, bien resueltos y con buena simetría, que posibilita obtener la concentración precisa de la sustancia de interés. [222,223].

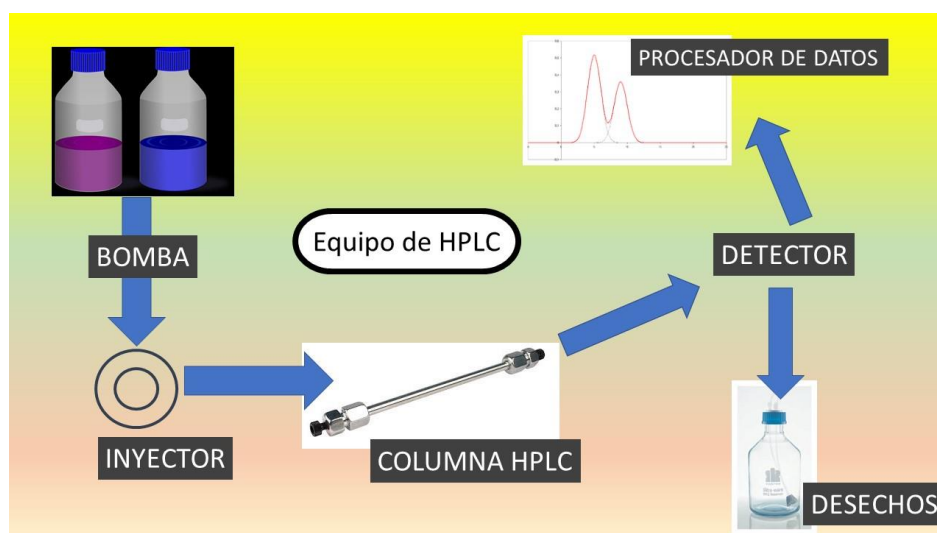


Figura A.3: esquema de un equipo de HPLC.

Para determinar la fase móvil, volumen de inyección y flujo utilizado, de modo de obtener tiempos de retención adecuados, se hizo una búsqueda bibliográfica previa y luego se ajustó el protocolo a seguir en cada caso mediante ensayos con la droga pura. Se realizaron curvas de calibración para cada compuesto analizado.

\*En el capítulo 2 se determinó la concentración de los pesticidas en los sobrenadantes mediante HPLC acoplada a un detector UV-Visible. Para TBZ las medidas se realizaron a  $\lambda=298$  nm, utilizando una columna Shimadzu C18 (4,6mm x 250 mm, 4,6  $\mu$ m). La fase móvil fue 70:30 de metanol:agua a un flujo de 0,9 mL/min. El volumen de inyección fue 10  $\mu$ L. El rango de linealidad para TBZ fue 0,5 – 25 mg/L ( $R^2=0,999$ ).

La concentración de CPF en los sobrenadantes se midió con el mismo equipo y la misma columna, pero a  $\lambda=290$  nm. La fase móvil fue 80:20 acetonitrilo:agua con un flujo de 0,9 mL/min. El volumen inyectado fue de 10  $\mu$ L. Las concentraciones de CPF fueron lineales entre 0,25 y 10 mg/L ( $R^2=0,999$ ).

\*En el capítulo 3 se determinó la concentración de NOR en los sobrenadantes mediante el mismo equipo HPLC, con la misma columna que en el capítulo 2. Se utilizó una  $\lambda=278$  nm, una fase móvil de acetonitrilo: buffer fosfato (25:75) a pH 3<sup>[44]</sup>, flujo de 0,8 mL/min, 10  $\mu$ L de inyección y tiempo de retención de 3,7 min ( $R^2=0,999$ ).

### 13: Modelos para analizar las isotermas de adsorción

Para comparar la afinidad adsorbente-adsorbato y la capacidad de adsorción del adsorbente, los resultados experimentales se ajustaron con los modelos matemáticos de Langmuir (Ecuación A.6) y de Freundlich (Ecuación A.7). El modelo de Langmuir asume que la adsorción se da en un monocapa en una superficie con un número finito de sitios idénticos, que además son energéticamente equivalentes y no hay interacción entre las moléculas adsorbidas. En cambio, el modelo de Freundlich describe una adsorción reversible, no restringida a la formación de una monocapa [224]:

$$q = \frac{Q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Ecuación A.6}$$

$$q = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación A.7}$$

En ambas ecuaciones,  $q$  (mmol/g) representa la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente y  $C_e$  (mM) la concentración de adsorbato en el equilibrio. En la Ecuación A.6,  $Q_{\max}$  (mmol/g) es la máxima cantidad adsorbida en una monocapa y  $k_L$  (L/mmol) es la constante de Langmuir, que se asocia con la afinidad entre adsorbato y adsorbente. En la Ecuación A.7,  $K_f \left( \frac{L^{\frac{1}{n}}}{\text{mmol}^{\frac{1}{n}} \text{g}} \right)$  es la constante de Freundlich, que se relaciona con la capacidad de adsorción y  $1/n$  (adimensional) es una medida de la intensidad de la adsorción, de su variación con la concentración (a mayor  $n$ , mayor intensidad) [225,226].

### 14: Modelos para analizar las cinéticas de adsorción

Se utilizaron tres modelos cinéticos: la ecuación de pseudo primer orden o de Lagergren (Ecuación A.8), la de pseudo segundo orden (Ecuación A.9) y la de difusión intrapartícula (Ecuación A.10):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt \quad \text{Ecuación A.8}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ecuación A.9}$$

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad \text{Ecuación A.10}$$

En estas ecuaciones,  $q_e$  y  $q_t$  corresponden a las cantidades de NOR removidas en el tiempo de equilibrio y en un tiempo  $t$ , respectivamente;  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad del modelo de pseudo primer orden;  $k_2$  ( $\text{g}/(\text{mmol min})$ ) es la constante de velocidad en el equilibrio para el modelo de pseudo segundo [227];  $k_i$  ( $\text{mmol/g min}^{-1/2}$ ) es la constante de difusión intrapartícula y  $C$  ( $\text{mmol/g}$ ) es otra constante en dicho modelo [228].

Profundizando en cada modelo, la constante  $k$  del de pseudo primer orden depende de la concentración inicial del adsorbato (suele decrecer al aumentar la concentración), del pH y de la temperatura. Si este modelo no ajusta bien, es porque el mecanismo de adsorción es más complejo que el que este supone [227]. Además, se ha observado que en muchos sistemas ajusta bien sólo durante los primeros 20 o 30 minutos.

El modelo de pseudo segundo orden predice una relación lineal entre la velocidad de reacción y su tiempo. Posee una constante  $k_2$  que depende de la concentración inicial de adsorbato, el pH, temperatura y velocidad de agitación: i) cuanto más adsorbato hay en la solución, más se tarda en adsorberlo y por ello  $k_2$  es menor; ii) no hay una tendencia teórica específica con la dependencia de pH y temperatura y iii) a mayor velocidad de agitación es más factible la llegada del adsorbato al adsorbente [227].

El modelo de difusión intrapartícula propone que la difusión del adsorbato en los poros del material puede limitar la velocidad de la adsorción. La constante  $C$  del modelo ha sido indicada como proporcional al espesor de la capa que rodea la partícula adsorbente, que debe ser atravesada por el adsorbato, lo que indicaría que la adsorción puede favorecerse con la agitación. Cuanto menor valor tome dicha constante, o sea igual a cero, más pesará la difusión intrapartícula en la velocidad del proceso. Que la recta no pase por el origen ( $C=0$ ) quiere decir que hay distintos mecanismos influyendo en la velocidad. Además, en este modelo se suele indicar la existencia de multilínealidad, ya que dependiendo del tipo de poro y de la capa límite que rodea al

adsorbente, la adsorción puede estar ocurriendo en etapas que deberían analizarse por separado [67,228,229].

## 15: Magnetometría de muestra vibrante: VSM

Esta técnica permite obtener la magnetización de la muestra en función de la magnitud de un campo magnético aplicado externamente, gráfico llamado ciclo de histéresis. A partir de los ciclos se pueden obtener distintos parámetros magnéticos, como la magnetización de saturación ( $M_s$ ), la susceptibilidad magnética a altos campos ( $\chi_{\text{hifi}}$ ), la magnetización de remanencia ( $M_r$ ) y el campo coercitivo ( $H_c$ ). La  $M_s$  se relaciona con la concentración de material magnético de la muestra y la  $\chi_{\text{hifi}}$  con la presencia de material paramagnético y diamagnético [230]. Además, la magnetización remanente ( $M_r$ ) es la magnetización adquirida por el material en ausencia de campo magnético aplicado y el campo coercitivo ( $H_c$ ) es la magnitud del campo magnético externo para el cual la magnetización del material se anula. Ambos parámetros dependen fuertemente del tamaño/volumen de partícula de los compuestos magnéticos [231].

La técnica de VSM se enfoca en la medición de un voltaje inducido en una bobina detectora, originado por la variación de un flujo magnético. La muestra se coloca en el extremo de una varilla no magnética y al oscilar produce un flujo magnético sobre las bobinas de detección, que varía con la frecuencia de oscilación. El cambio en el campo magnético genera un cambio en el momento magnético de la muestra y es detectado como un cambio en el voltaje inducido [230].

\*Para los ciclos de histéresis del capítulo 6 se utilizó un magnetómetro LakeShore 7404 y se usaron campos magnéticos externos entre -1.9 T y 1.9 T. Las muestras se colocaron en un soporte diamagnético cuya respuesta magnética es despreciable. Se obtuvieron los valores de  $\chi_{\text{hifi}}$ ,  $M_s$ ,  $M_r$  y  $H_c$ .

## 16: Método de difusión en agar

El método de difusión en agar es uno de los más utilizados para evaluar actividad antimicrobiana *in vitro*. Para llevarlo a cabo, se inocula una placa de agar con un microorganismo sensible particular y luego se colocan discos de papel, de un diámetro de alrededor de 6 mm, embebidos con el agente antimicrobiano a evaluar a una dada concentración. Luego, se incuban las placas a una temperatura adecuada para el crecimiento del microorganismo. El agente antimicrobiano difunde en el agar y actúa (o no) sobre el microorganismo prueba. Si este último pierde la capacidad de crecer, se observa un halo alrededor del disco, cuyo diámetro da información de la capacidad antimicrobiana del agente estudiado <sup>[232]</sup>.



## ANEXO 3: Publicaciones originadas durante la tesis

### *Publicaciones en revistas internacionales*

- 1) **Zelaya Soulé, M.E.**; Barraqué, F.; Flores, F.M.; Torres Sánchez, R.M.; Fernández, M.A. Carbon/montmorillonite hybrids with different activation methods: adsorption of norfloxacin. *Adsorption* 2019, 25(7), 1361–1373. doi 10.1007/s10450-019-00098-2
- 2) **Zelaya Soulé, M.E.**; Fernández, M.A.; Montes, M.L.; Suárez-García, F.; Torres Sánchez, R.M.; Tascón, J.M.D. Montmorillonite- hydrothermal carbon nanocomposites: Synthesis, characterization and evaluation of pesticides retention for potential treatment of agricultural wastewater. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2020, 586, 124192. doi 10.1016/j.colsurfa.2019.124192
- 3) Blanco Massani, M.; Fernández, M.A.; Molina, V.; **Zelaya Soulé, M.E.**; Melian, C.; Vignolo, G.; Castellano, P.; Torres Sánchez, R.M. Technological properties of montmorillonite modified with lactocin 705, AL705 and nisin. *J. Food Process. Preserv.* 2020, 44 (6), 1–9. doi 10.1111/jfpp.14454.
- 4) **Zelaya Soulé, M.E.**; Flores, F.M.; Torres Sánchez, R.M.; Fernández, M.A. Norfloxacin adsorption on montmorillonite and carbon/montmorillonite hybrids: pH effects on the adsorption mechanism, and column assays. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 2020, 1-10. doi 10.1080/10934529.2020.1842042.
- 5) **Zelaya Soulé, M.E.**; Barraqué, F.; Fernández Morantes, C.; Flores, F.M.; Fernández, M.A.; Torres Sánchez, R.M.; Montes M.L. Magnetic nanocomposite based on montmorillonite, Fe oxides, and hydrothermal carbon: Synthesis, characterization and pollutants adsorption tests. *Materialia* 2021, 15, 100973. doi 10.1016/j.mtla.2020.100973

### *Presentaciones en Congresos*

- 1) Síntesis y caracterización de nanocompuestos a partir de montmorillonita e hidratos de carbono. III Workshop de nanoarcillas y sus aplicaciones. Bahía Blanca. Año 2016 Resumen.

Autores: M. E. Zelaya Soulé, M. Fernández, G. Curutchet y R. M. Torres Sánchez

2) Estudios preliminares de la remoción de Amoxicilina por nanocompuestos Mt-carbón. IV Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie- RAGSU. Puerto Madryn. Año 2016. Resumen.

Autores: M. E. Zelaya Soulé, M. Fernández, G. Curutchet y R. M. Torres Sánchez

3) Síntesis y caracterización de nanocompuestos montmorillonita-carbones hidrotérmicos y su aplicación en la sorción de pesticidas. III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental Santa Fe. Año 2017. Resumen y Trabajo completo.

Autores: M.E. Zelaya Soulé, M. A. Fernández, M.L. Montes, F. Suárez García, R.M. Torres Sánchez y J.M. D. Tascón

4) Estudio preliminar de retención de metil-tiofanato en columnas empaquetadas de arena y organo-montmorillonitas. Comparación con carbones. III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental. Santa Fe, Argentina. Año 2017. Resumen y Trabajo completo.

Autores: M. F. Flores, M.E. Zelaya Soulé y R.M. Torres Sánchez.

5) Argentinean soils and /montmorillonite-carbon systems: adsorption behaviour againsts two different pesticides. 16TH International Clay Conference, Granada, España. Año 2017. Resumen.

Autores: M.E. Zelaya Soulé, M. A Fernández, M.L. Montes, F. Suárez García, R.M. Torres Sánchez y J.M. D. Tascón

6) Nanocompuestos de carbón hidrotérmico-montmorillonita: formas de activación. 3er Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y sus aplicaciones- Neuquén. Año 2018. Resumen.

Autores: M. E. Zelaya Soulé, C. De Seta, M. A. Fernández, R. M. Torres Sánchez.

7) Composito magnético de carbón-montmorillonita como adsorbente de contaminantes en medio acuoso. XXI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica- Tucumán. Año 2019. Resumen.

Autores: M. E. Zelaya Soulé, F. Barraqué, C. Fernández Morantes, F. M. Flores, M. Jaworski, M. A. Fernández, M. L. Montes.

8) Sitios preferenciales superficiales de adsorción para norfloxacin en nanocompuestos híbridos de montmorillonita y carbón. XIX Encuentro de superficies y materiales nanoestructurados- Buenos Aires. Año 2019. Resumen.

Autores: M. E. Zelaya Soulé, R. M. Torres Sánchez, M. A. Fernández.

9) Magnetic properties of Fe-carbon composite synthesized on montmorillonite clay. Topology in Magnetism: Theory Meets Experiments, workshop. La Plata. Año 2019. Resumen.

Autores: M.E. Zelaya Soulé, F. Barraqué, y C. Fernández Morantes, F. M. Flores, M.A. Fernández, R.M. Torres Sánchez y M.L. Montes

10) Preparación de compositos magnéticos BAC-Mt y O-Mt para el tratamiento bactericida de aguas. IV Congreso Nacional de Ciencia y tecnología Ambiental Argentina y Ambiente 2019. Florencio Varela. Año 2019. Resumen.

Autores: M. Horue, F. Barraqué, M. L. Montes, M. E. Zelaya Soulé, F. M. Flores, M. A. Fernández, H. G. Castro, R. M. Torres Sánchez

11) Adsorción de norfloxacin en nanocompuestos montmorillonita-carbón hidrotérmico: ciclos de adsorción-desorción y evaluación de adsorción en columnas. IV Congreso Nacional de Ciencia y tecnología Ambiental Argentina y Ambiente 2019. Florencio Varela. Año 2019. Resumen y trabajo completo.

Autores: M. E. Zelaya Soulé, F. M. Flores, F. Barraqué, M.A. Fernández y R.M. Torres Sánchez

12) Montmorillonita-carbón-magnetita: nuevo material para la adsorción de contaminantes. IV Congreso Nacional de Ciencia y tecnología Ambiental Argentina y Ambiente 2019. Florencio Varela. Año 2019. Resumen y trabajo completo.

Autores: M. E. Zelaya Soulé, F. Barraqué, C. Fernández Morantes, F. M. Flores, M. A. Fernández, F. Yarza, R. M. Torres Sánchez, M. L. Montes.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Petrović, M.; Gonzalez, S.; Barceló, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2003**, 22(10), 685–696.
- [2] Rakic, V.; Rac, V.; Krmar, M.; Otman, O.; Auroux, A. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. *J. Hazard. Mater.* **2015**, 282, 141–149.
- [3] Lapworth, D.J.; Baran, N.; Stuart, M.E.; Ward, R.S. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ. Pollut.* **2012**, 163, 287–303.
- [4] Barceló, L.D.; López de Alda, M.J. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Panel Científico-técnico de seguimiento de la política de aguas*. 2008.
- [5] Pacheco Ferreira, A. Estimaciones del consumo de drogas ilícitas derivadas del análisis de aguas residuales: Una revisión crítica. *Rev. la Univ. Ind. Santander. Salud* **2019**, 51(1), 69–80.
- [6] Calvo-Flores, F.G.; Isac-Garcia, J.; Dobado, J.A. *Emerging Pollutants: Origin, Structure, and Properties* | Wiley. 2018.
- [7] Bell, C.; Gentile, M.; Kalve, E.; Ross, I.; Horst, J.; Suthersan, S. *Emerging Contaminants Handbook*. CRC Press: , 2019.
- [8] Raghav, M.; Eden, S.; Mitchell, K.; Witte, B. Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater. *Water Resour. Res. Center, Coll. Agric. Life Sci. Univ. Arizona* **2013**, 1–12.
- [9] Goel, S. Antibiotics in the Environment: A Review. *ACS Symp. Ser.* **2015**, 1198(September 2015), 19–42.
- [10] OMS. Pharmaceuticals in Drinking Water. [https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44630/9789241502085\\_eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44630/9789241502085_eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y) .
- [11] Fu, H.; Li, X.; Wang, J.; Lin, P.; Chen, C.; Zhang, X.; Suffet, I.H. Activated carbon adsorption of quinolone antibiotics in water: Performance, mechanism, and modeling. *J. Environ. Sci.* **2017**, 56, 145–152.
- [12] Balcázar, J.L. Implications of bacteriophages on the acquisition and spread of antibiotic resistance in the environment. *Int. Microbiol.* **2020**.
- [13] Alonso, L.L.; Demetrio, P.M.; Capparelli, A.L.; Marino, D.J.G. Behavior of ionophore antibiotics in aquatic environments in Argentina: The distribution on different scales in water

- courses and the role of wetlands in depuration. *Environ. Int.* **2019**, 133(August), 105144.
- [14] Bianchi, V.; Varela, P.; Flores, D.; Ruta, N.; Andes, J.D.L.; Bianchi, V.; Varela, P.; Flores, D.; Durando, P. Evaluation of *Escherichia coli* resistant to antibiotics as a bioindicator species of fecal pollution in water and fishes in the lower basin of the San Juan River. *Nat. Neotrop.* **2014**, 45–69.
- [15] Rojo, M.; Álvarez-Muñoz, D.; Dománico, A.; Foti, R.; Rodríguez-Mozaz, S.; Barceló, D.; Carriquiriborde, P. Human pharmaceuticals in three major fish species from the Uruguay River (South America) with different feeding habits. *Environ. Pollut.* **2019**, 252, 146–154.
- [16] Winkler, M.A. *Tratamiento biológico de aguas de desecho*. Universidad de Survey: , 1995; 172 pp.
- [17] Gil, M.J.; Soto, A.M.; Usma, J.I.; Gutiérrez, O.D. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Prod. + Limpia* **2012**, 7(2), 52–73.
- [18] Fliert, E. Van; Braunn, A.R. *Escuela de campo de agricultores para el manejo integrado del cultivo de camote- Guía de campo y manual técnico*. Yogyakarta, Indonesia, 2001.
- [19] Davies, J.E.D.; Jabeen, N. The Adsorption of Herbicides and Pesticides on Clay Minerals and Soils. Part 2. Atrazine. *J. Incl. Phenom.* **2003**, 46(1–2), 57–64.
- [20] Gamba, M.; Kovář, P.; Pospíšil, M.; Torres Sánchez, R.M. Insight into thiabendazole interaction with montmorillonite and organically modified montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* **2017**, 137, 59–68.
- [21] Gamba, M.; Flores, F.M.; Madejová, J.; Torres Sánchez, R.M. Comparison of imazalil removal onto montmorillonite and nanomontmorillonite and adsorption surface sites involved: An approach for agricultural wastewater treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54(5), 1529–1538.
- [22] Flores, F.M.; Undabeytia, T.; Jaworski, M.; Morillo, E.; Torres Sánchez, R.M. Organo-montmorillonites as adsorbent materials for thiophanate-methyl removal : Adsorption-desorption studies and technological applications. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, 8(4), 103806.
- [23] Flores, F.M.; Undabeytia, T.; Morillo, E.; Torres Sánchez, R.M. Technological applications of organo-montmorillonites in the removal of pyrimethanil from water : adsorption / desorption and flocculation studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, 24, 14463–14476.
- [24] Orta, M. del M.; Flores, F.M.; Morantes, C.F.; Curutchet, G.; Torres Sánchez, R.M. Interrelations of structure, electric surface charge, and hydrophobicity of organo-mica and –montmorillonite, tailored with quaternary or primary amine cations. Preliminary study of pyrimethanil adsorption. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, 223, 325–335.
- [25] Lombardi, B.; Baschini, M.; Torres Sánchez, R.M. Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. *Appl.*

Clay Sci. **2003**, 24(1–2), 43–50.

[26] Durán Reina, E. Arcillas y Biocarbones Para La Eliminación de Contaminantes de Origen Agrícola En Aguas : Ensayo En Filtro a Escala Precomercial, 2017.

[27] Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.S.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl. Chem. **1985**, 57(4), 603–619.

[28] Aulton, M.E. *Farmacología: La Ciencia y Diseño de las Formas Farmacéuticas*. Elsevier: , 2004.

[29] Putra, E.K.; Pranowo, R.; Sunarso, J.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. Water Res. **2009**, 43(9), 2419–2430.

[30] Skubiszewska-Zięba, J.; Sydoruk, V. V.; Gun'ko, V.M.; Lebeda, R. Hydrothermal modification of carbon adsorbents. Adsorption **2011**, 17(6), 919–927.

[31] Wang, L.; Guo, Y.; Zou, B.; Rong, C.; Ma, X.; Qu, Y.; Li, Y.; Wang, Z. High surface area porous carbons prepared from hydrochars by phosphoric acid activation. Bioresour. Technol. **2011**, 102(2), 1947–1950.

[32] Ospina-Guarín, V.M.; Buitrago-Sierra, R.; López-López, D.P. Preparación y caracterización de carbón activado a partir de torta de higuera. Tecnológicas **2014**, 17(32), 75.

[33] Yahya, M.A.; Al-Qodah, Z.; Ngah, C.W.Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. Renew. Sustain. Energy Rev. **2015**, 46, 218–235.

[34] Suhas; Carrott, P.J.M.; Ribeiro Carrott, M.M.L. Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review. Bioresour. Technol. **2007**, 98(12), 2301–2312.

[35] Ai, L.; Li, L. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution with ecofriendly biomass-derived carbon@montmorillonite nanocomposites by one-step hydrothermal process. Chem. Eng. J. **2013**, 223, 688–695.

[36] Chen, L.F.; Liang, H.W.; Lu, Y.; Cui, C.H.; Yu, S.H. Synthesis of an attapulgite clay@carbon nanocomposite adsorbent by a hydrothermal carbonization process and their application in the removal of toxic metal ions from water. Langmuir **2011**, 27(14), 8998–9004.

[37] Gong, J.; Liu, T.; Wang, X.; Hu, X.; Zhang, L. Efficient removal of heavy metal ions from aqueous systems with the assembly of anisotropic layered double hydroxide nanocrystals@carbon nanosphere. Environ. Sci. Technol. **2011**, 45(14), 6181–6187.

[38] Zhang, Z.; Kong, J. Novel magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C nanoparticles as adsorbents for removal of

organic dyes from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *193*, 325–329.

[39] Zhou, J.; Tang, C.; Cheng, B.; Yu, J.; Jaroniec, M. Rattle-type carbon-alumina core-shell spheres: Synthesis and application for adsorption of organic dyes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*(4), 2174–2179.

[40] Zheng, J.; Liu, Z.Q.; Zhao, X.S.; Liu, M.; Liu, X.; Chu, W. One-step solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C core-shell nanoparticles with tunable sizes. *Nanotechnology* **2012**, *23*(16).

[41] Puziy, A.M.; Poddubnaya, O.I.; Martínez-Alonso, A.; Suárez-García, F.; Tascón, J.M.D. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air. *Carbon N. Y.* **2003**, *41*(6), 1181–1191.

[42] Li, Y.; Wang, Z.; Xie, X.; Zhu, J.; Li, R.; Qin, T. Removal of Norfloxacin from aqueous solution by clay-biochar composite prepared from potato stem and natural attapulgite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *514*, 126–136.

[43] Wu, X.; Zhu, W.; Zhang, X.; Chen, T.; Frost, R.L. Catalytic deposition of nanocarbon onto palygorskite and its adsorption of phenol. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *52*(4), 400–406.

[44] Paredes-Laverde, M.; Silva-Agrede, J.; Torres-Palma, R.A. Removal of norfloxacin in deionized, municipal water and urine using rice (*Oryza sativa*) and coffee (*Coffea arabica*) husk wastes as natural adsorbents. *J. Environ. Manage.* **2018**, *213*, 98–108.

[45] Huerta-Fontela, M.; Galceran, M.T.; Ventura, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res.* **2011**, *45*(3), 1432–1442.

[46] Lozano-Morales, V.; Gardi, I.; Nir, S.; Undabeytia, T. Removal of pharmaceuticals from water by clay-cationic starch sorbents. *J. Clean. Prod.* **2018**, *190*, 703–711.

[47] Ollier, R. Nanoarcillas. *Arcillas, usos y propiedades* **2016**, 27–45.

[48] Bergaya, F.; Lagaly, G. (Eds). *Handbook of clay science*. Elsevier: The Netherlands and UK, 2013.

[49] Konta, J. Textural variation and composition of bentonite derived from basaltic ash. *Clays Clay Miner.* **1986**, *34*(3), 257–265.

[50] Moreira Toja, R. *Propiedades de Una Bentonita Industrial Nacional y Su Caracterización Estructural Basada En Absorción y Difracción de Rayos X (XANES y DRX)*, 2016.

[51] Papke, K.G. Montmorillonite deposits in Nevada. *Clays Clay Miner.* **1969**, *17*(4), 211–222.

[52] Andreis, R.R.; Iñiguez Rodríguez, A.M.; Lluch, J.A.; Sabio, D.A. Estudio sedimentológico de las formaciones del Cretácico superior del área del Lago Pellegrini (provincia de Río Negro, República Argentina). *Rev. la Asoc. Geológica Argentina* **1974**, *29*(1).

- [53] Dominguez, J.M.; Schiffer, I. *Las arcillas: el barro noble*. La Ciencia para todos: México, 1992.
- [54] Fernández Morantes, C.; Yarza, F.; Montes, M.L.; Mercader, R.C.; Curutchet, G.; Torres Sánchez, R.M. Sorbent materials characterization based on mechanical or thermal pretreated montmorillonite modified by surfactant loading for improved chromium retention. *Water. Air. Soil Pollut.* **2020**, *231*(1).
- [55] Linares, J.; Huertas, F.; Capel, J. La arcilla como material cerámico. Características y comportamiento. *Cuad. Prehist. y Arqueol. la Univ. Granada* **1983**, (8).
- [56] Ibarguren, C.; Naranjo, P.M.; Stötzel, C.; Audisio, M.C.; Sham, E.L.; Farfán Torres, E.M.; Müller, F.A. Adsorption of nisin on raw montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *90*, 88–95.
- [57] Rozalén, M. Mecanismo y velocidad de disolución de montmorillonita en soluciones de electrolitos inertes influencia del pH y la temperatura. **2004**, 1–299.
- [58] Magnoli, A.P.; Tallone, L.; Rosa, C.A.R.; Dalcerro, A.M.; Chiacchiera, S.M.; Torres Sanchez, R.M. Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin. *Appl. Clay Sci.* **2008**, *40*(1–4), 63–71.
- [59] Uddin, F. Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization. *Curr. Top. Util. Clay Ind. Med. Appl.* **2018**, 3–24.
- [60] Flores, F.M. Obtención de Nano-Montmorillonitas a Partir de Montmorillonitas Nacionales, Para Aplicaciones Tecnológicas, 2018.
- [61] Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. (Eds). CLAY SCIENCE. In *Handbook of Clay Science*; Elsevier Ltd., 2006; .
- [62] Ferrage, E.; Lanson, B.; Sakharov, B.A.; Drits, V.A. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I: Montmorillonite hydration properties. *Am. Mineral.* **2005**, *90*(8–9), 1358–1374.
- [63] Castells, X.E.; García, E.V. La pirólisis: Tratamiento y valorización energética de residuos- Google libros. 478. 2012.
- [64] Klug, M. Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. *Rev. Química PUCP* **2012**, *26*(1–2), 37–40.
- [65] Miranda, R.; Bustos-Martinez, D.; Blanco, C.S.; Villarreal, M.H.G.; Cantú, M.E.R. Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *86*(2), 245–251.
- [66] Elmolla, E.S.; Chaudhuri, M. Degradation of amoxicillin , ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV / ZnO photocatalytic process. **2010**, *173*, 445–449.



- [67] Budyanto, S.; Soedjono, S.; Irawaty, W.; Indraswati, N. Studies of Adsorption Equilibria and Kinetics of Amoxicillin from Simulated Wastewater using Activated Carbon and Natural Bentonite. *J. Environ. Prot. Sci.* **2008**, *2*, 72–80.
- [68] Liu, H.; Hu, Z.; Liu, H.; Xie, H.; Lu, S.; Wang, Q.; Zhang, J. Adsorption of amoxicillin by Mn-impregnated activated carbons: Performance and mechanisms. *RSC Adv.* **2016**, *6*(14), 11454–11460.
- [69] Yarza, F.; Morantes, C.F.; Montes, M.L.; Bellotti, N.; Salduondo, J.; Yapar, S.; Cravero, F.; Torres Sánchez, R.M. Quantification of the distribution of cetylpyridinium chloride on the external and internal surfaces of montmorillonite: Relevance in antifungal activity assessment. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, 123390.
- [70] Barraqué, F.; Montes, M.L.; Fernández, M.A.; Candal, R.; Torres Sánchez, R.M.; Marco Brown, J.L. Arsenate removal from aqueous solution by montmorillonite and organo-montmorillonite magnetic materials. *Environ. Res.* **2020**.
- [71] Emmerich, K.; Plötze, M.; Kahr, G. Reversible collapse and Mg<sup>2+</sup> release of de- and rehydroxylated homoionic cis-vacant montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *19*(1–6), 143–154.
- [72] Torres Sánchez, R.M.; Genet, M.J.; Gaigneaux, E.M.; Santos Afonso, M. dos; Yunes, S. Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *53*(3), 366–373.
- [73] Barraqué, F.; Montes, M.L.; Fernández, M.A.; Mercader, R.C.; Candal, R.J.; Torres, R.M. Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic- organo-montmorillonite: Surface sites involved on cobalt sorption. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, *466*(June), 376–384.
- [74] El-Shattawy, H.H.; Kildsig, D.O.; Peck, G.E. Differential scanning calorimetry of ampicillin-dextrose mixture. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **1982**, *8*(5), 739–749.
- [75] Parra Latorre, P.E. Caracterización Físico-Química Del Proceso de Pulverización de Panela Al Vacío, 2002.
- [76] Li, T.; Shen, J.; Huang, S.; Li, N.; Ye, M. Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr (VI) from waste water. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *93–94*, 48–55.
- [77] Yariv, S.; Borisover, M.; Lapidés, I. Few introducing comments on the thermal analysis of organoclays. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *105*(3), 897–906.
- [78] Xie, W.; Gao, Z.; Liu, K.; Pan, W.P.; Vaia, R.; Hunter, D.; Singh, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Termochimica Acta* **2001**, 367–368, 339–350.

- [79] Fajnor, V.Š.; Jesenák, K. Differential thermal analysis of montmorillonite. *J. Therm. Anal.* **1996**, *46*(2), 489–493.
- [80] Balek, V.; Beneš, M.; Málek, Z.; Matuschek, G.; Kettrup, A.; Yariv, S. Emanation thermal analysis study of Na-montmorillonite and montmorillonite saturated with various cations. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *83*(3), 617–623.
- [81] Sharma, P.R.; Varma, A.J. Thermal stability of cellulose and their nanoparticles: Effect of incremental increases in carboxyl and aldehyde groups. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *114*, 339–343.
- [82] Arias-Giraldo, S.; López-Velasco, D.M. Reacciones químicas de los azúcares simples empleados en la industria alimentaria. *Lámpsakos* **2019**, (22), 123–136.
- [83] Cárdenas-Aguiar, E.; Gascó, G.; Paz-Ferreiro, J.; Méndez, A. Thermogravimetric analysis and carbon stability of chars produced from slow pyrolysis and hydrothermal carbonization of manure waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2019**, *140*(April), 434–443.
- [84] Keidar, O.; Lapidés, I.; Shoval, S.; Yariv, S. Thermogravimetry and differential thermal analysis of montmorillonite treated with 1,4-diaminoanthraquinone. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *120*(1), 33–43.
- [85] Lombardi, B.M.; Torres Sanchez, R.M.; Eloy, P.; Genet, M. Interaction of thiabendazole and benzimidazole with montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* **2006**, *33*(1), 59–65.
- [86] Bianchi, A.E.; Fernández, M.; Pantanetti, M.; Viña, R.; Torriani, I.; Sánchez, R.M.T.; Punte, G. ODTMA+and HDTMA+organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *83–84*, 280–285.
- [87] Zhang, R.; Chen, C.; Li, J.; Wang, X. Preparation of montmorillonite@carbon composite and its application for U(VI) removal from aqueous solution. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *349*, 129–137.
- [88] Falco, C.; Marco-Lozar, J.P.; Salinas-Torres, D.; Morallón, E.; Cazorla-Amorós, D.; Titirici, M.M. Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. *Carbon N. Y.* **2013**, *62*, 346–355.
- [89] Moussavi, G.; Alahabadi, A.; Yaghmaeian, K.; Eskandari, M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chem. Eng. J.* **2013**, *217*, 119–128.
- [90] Guo, S.; Dong, X.; Wu, T.; Zhu, C. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties. *Energy Convers. Manag.* **2016**, *123*, 95–103.
- [91] Titirici, M.M.; Antonietti, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*(1), 103–116.

- [92] Guardado Gómez, M.B.; Rodríguez Rivera, J.A.; Monge Hernández, L.E. Evaluación de la calidad de carbón vegetal producido en hornos de retorta y hornos metálicos portátiles en El Salvador. **2010**.
- [93] Pouretedal, H.R.; Sadegh, N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *J. Water Process Eng.* **2014**, *1*, 64–73.
- [94] Xie, H.; Liu, W.; Zhang, J.; Zhang, C.; Ren, L. Sorption of norfloxacin from aqueous solutions by activated carbon developed from *Trapa natans* husk. *Sci. China Chem.* **2011**, *54*(5), 835–843.
- [95] Kubo, S.; Demir-Cakan, R.; Zhao, L.; White, R.J.; Titirici, M.M. Porous carbohydrate-based materials via hard templating. *ChemSusChem* **2010**, *3*(2), 188–194.
- [96] Zheng, Q.; Morimoto, M.; Takanohashi, T. Finding of coal organic microspheres during hydrothermal treatment of brown coal. *Fuel* **2017**, *195*, 143–150.
- [97] Liu, S.; Sun, J.; Huang, Z. Carbon spheres/activated carbon composite materials with high Cr(VI) adsorption capacity prepared by a hydrothermal method. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *173*(1–3), 377–383.
- [98] Chham, A.; Khouya, E.H.; Oumam, M.; Abourriche, A.; Gmouh, S.; Mansouri, S.; Elhammoudi, N.; Hanafi, N.; Hannache, H. The use of insoluble mater of Moroccan oil shale for removal of dyes from aqueous solution. *Chem. Int.* **2018**, *4*(March), 67–76.
- [99] Kausar, A.; Iqbal, M.; Javed, A.; Aftab, K.; Nazli, Z. i. H.; Bhatti, H.N.; Nouren, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *J. Mol. Liq.* **2018**, *256*, 395–407.
- [100] Mansouri, S.; Elhammoudi, N.; Mouiya, M.; Makouki, L.; Chham, A. Elaboration of novel adsorbent from Moroccan oil shale using Plackett – Burman design. *Chem. Int.* **2018**, *4*(1), 7–14.
- [101] Toor, M.; Jin, B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chem. Eng. J.* **2012**, *187*, 79–88.
- [102] Abbas, M.; Adil, M.; Ehtisham-ul-Haque, S.; Munir, B.; Yameen, M.; Ghaffar, A.; Shar, G.A.; Asif Tahir, M.; Iqbal, M. *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. *Sci. Total Environ.* **2018**, *626*, 1295–1309.
- [103] Iqbal, M. *Vicia faba* bioassay for environmental toxicity monitoring: A review. *Chemosphere* **2016**, *144*, 785–802.
- [104] Behera, S.K.; Oh, S.Y.; Park, H.S. Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: Effects of pH, ionic strength, and humic acid. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *179*(1–3), 684–691.

- [105] Gupta, V.K.; Gupta, B.; Rastogi, A.; Agarwal, S.; Nayak, A. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water Res.* **2011**, *45*(13), 4047–4055.
- [106] Polati, S.; Angioi, S.; Gianotti, V.; Gosetti, F.; Gennaro, M.C. Sorption of pesticides on kaolinite and montmorillonite as a function of hydrophilicity. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* **2006**, *41*(4), 333–344.
- [107] Arroyave Rojas, J.A.; Garcés Giraldo, F.L.; Cruz Castellanos, F.A. Fotodegradación del pesticida Mertect empleando fotofenton con lámpara de luz ultravioleta. *Rev. Lasallista Investig.* **2006**, *3*(2), 19–24.
- [108] Carboneras, B.; Rodrigo, M.A.; Cañizares, P.; Villaseñor, J.; Fernandez-morales, F.J. Biodegradación aerobia de pesticidas halogenados. **2016**, 2014–2017.
- [109] Hunt, L.; Bonetto, C.; Resh, V.H.; Buss, D.F.; Fanelli, S.; Marrochi, N.; Lydy, M.J. Insecticide concentrations in stream sediments of soy production regions of South America. *Sci. Total Environ.* **2016**, *547*, 114–124.
- [110] Marino, D.; Ronco, A. Cypermethrin and chlorpyrifos concentration levels in surface water bodies of the Pampa Ondulada, Argentina. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2005**, *75*(4), 820–826.
- [111] Haynes, D.; Müller, J.; Carter, S. Pesticide and herbicide residues in sediments and seagrasses from the Great Barrier Reef World Heritage Area and Queensland Coast. *Mar. Pollut. Bull.* **2000**, *41*(7–12), 279–287.
- [112] Schipper, P.N.M.; Vissers, M.J.M.; Linden, A.M.A. van der. Pesticides in groundwater and drinking water wells: Overview of the situation in the Netherlands. *Water Sci. Technol.* **2008**, *57*(8), 1277–1286.
- [113] Al-Meqbali, A.S.R.; El-Shahawi, M.S.; Kamal, M.M. Differential Pulse Polarographic Analysis of Chlorpyrifos Insecticide. *Electroanalysis* **1998**, *10*(11), 784–786.
- [114] Eissa, N.A.; Sheta, N.H.; Meligy, W.M. El; Sallam, H.A. Mössbauer effect study of the effect of gamma irradiation and heat treatment on montmorillonite. *Hyperfine Interact.* **1994**, *91*(1), 783–787.
- [115] Magaña, S.M.; Quintana, P.; Aguilar, D.H.; Toledo, J.A.; Ángeles-Chávez, C.; Cortés, M.A.; León, L.; Freile-Pelegrín, Y.; López, T.; Sánchez, R.M.T. Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *281*(1–2), 192–199.
- [116] Titirici, M.M.; Antonietti, M.; Baccile, N. Hydrothermal carbon from biomass: A comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chem.* **2008**, *10*(11), 1204–1212.
- [117] Hisarli, G. The effects of acid and alkali modification on the adsorption performance of

Tesis Doctoral de María Emilia Zelaya Soulé

UTN La Plata

Año 2020

fuller's earth for basic dye. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*(1), 18–26.

[118] Peng, K.; Yang, H. Carbon hybridized montmorillonite nanosheets: preparation, structural evolution and enhanced adsorption performance. *Chem. Commun.* **2017**, *53*(45), 6085–6088.

[119] Wang, T.H.; Liu, T.Y.; Wu, D.C.; Li, M.H.; Chen, J.R.; Teng, S.P. Performance of phosphoric acid activated montmorillonite as buffer materials for radioactive waste repository. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *173*(1–3), 335–342.

[120] Freiding, J.; Patcas, F.C.; Kraushaar-Czarnetzki, B. Extrusion of zeolites: Properties of catalysts with a novel aluminium phosphate sintermatrix. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *328*(2), 210–218.

[121] Tanaka, H.; Chikazawa, M. Formation and structure of titanium alkyl phosphates. *R. Soc. Chem.* **1999**, *254*(2), 331–337.

[122] Xu, Y.; Maddox, P.J.; Thomas, J.M. Preparation and characterization of molecular sieves based on aluminium phosphate. *Polyhedron* **1989**, *8*(6), 819–826.

[123] Trabelsi, W.; Tlili, A. Phosphoric acid purification through different raw and activated clay materials (Southern Tunisia). *J. African Earth Sci.* **2017**, *129*, 647–658.

[124] Torres Sánchez, R.M. Mechanochemical effects on physicochemical parameters of homoionic smectite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1997**, *127*(1–3), 135–140.

[125] Fernández, M.; Alba, M.D.; Torres Sánchez, R.M. Effects of thermal and mechanical treatments on montmorillonite homoionized with mono- and polyvalent cations: Insight into the surface and structural changes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *423*(f), 1–10.

[126] Breen, C.; Madejová, J.; Komadel, P. Correlation of catalytic activity with infra-red, <sup>29</sup>Si MAS NMR and acidity data for HCl-treated fine fractions of montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*(3), 219–230.

[127] Yu, L.; Falco, C.; Weber, J.; White, R.J.; Howe, J.Y.; Titirici, M.M. Carbohydrate-derived hydrothermal carbons: A thorough characterization study. *Langmuir* **2012**, *28*(33), 12373–12383.

[128] Amarasinghe, P.M.; Katti, K.S.; Katti, D.R. Nature of organic fluid-montmorillonite interactions: An FTIR spectroscopic study. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*(1), 97–105.

[129] Madejová, J.; Janek, M.; Komadel, P.; Herbert, H.-J.; Moog, H.C. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems. *Appl. Clay Sci.* **2002**, *20*, 255–271.

[130] Vicente-Rodríguez, M.A.; Bañares-Muñoz, M.A.; Suarez, M.; Lopez-Gonzalez, J.D.D. Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during

acid treatment of several silicates. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Spectrosc.* **1996**, 52(13), 1685–1694.

[131] Nascimento, A.R. do; Alves, J.A.B.L.R.; Melo, M.A. de F.; Melo, D.M. de A.; Souza, M.J.B. de; Pedrosa, A.M.G. Effect of the Acid Treatment of Montmorillonite Clay in the Oleic Acid Esterification Reaction. *Mater. Res.* **2015**, 18(2), 283–287.

[132] Behrens, H.; Müller, G. An infrared spectroscopic study of hydrogen feldspar (HA1Si3O8). *Mineral. Mag.* **1995**, 59(394), 15–24.

[133] Bieseki, L.; Bertell, F.; Treichel, H.; Penha, F.G.; Pergher, S.B.C. Acid treatments of montmorillonite-rich clay for Fe removal using a factorial design method. *Mater. Res.* **2013**, 16(5), 1122–1127.

[134] Özcan, A.S.; Özcan, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 276(1), 39–46.

[135] Park, S.J.; Kim, B.J. Roles of acidic functional groups of carbon fiber surfaces in enhancing interfacial adhesion behavior. *Mater. Sci. Eng. A* **2005**.

[136] Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies, third edition*. 2001.

[137] Nguetnkam, J.P.; Kamga, R.; Villieras, F.; Ekodeck, G.E.; Razafitianamaharavo, A.; Yvon, J. Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 289(1), 104–115.

[138] Temuujin, J.; Jadambaa, T.; Burmaa, G.; Erdenechimeg, S.; Amarsanaa, J.; MacKenzie, K.J.D. Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). *Ceram. Int.* **2004**, 30(2), 251–255.

[139] Murad, E.; Cashion, J. Clay-Sized Phyllosilicates. In *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Industrial Utilization*; Springer Science & Business Media: New York, 2011; 127–157.

[140] Wu, J.; Laird, D. a. Interactions of Chlorpyrifos with Colloidal Materials in Aqueous Systems. *J. Environ. Qual.* **2004**, 33(5), 1765.

[141] Conkle, J.L.; Lattao, C.; White, J.R.; Cook, R.L. Competitive sorption and desorption behavior for three fluoroquinolone antibiotics in a wastewater treatment wetland soil. *Chemosphere* **2010**, 80(11), 1353–1359.

[142] He, K.; Soares, A.D.; Adejumo, H.; McDiarmid, M.; Squibb, K.; Blaney, L. Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2015**, 106, 136–143.

Tesis Doctoral de María Emilia Zelaya Soulé

UTN La Plata

Año 2020

- [143] He, K.; Blaney, L. Systematic optimization of an SPE with HPLC-FLD method for fluoroquinolone detection in wastewater. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *282*, 96–105.
- [144] Thomas, K. V.; Hilton, M.J. The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, *49*(5–6), 436–444.
- [145] Quirós, L.; Céspedes, R.; Lacorte, S.; Viana, P.; Raldúa, D.; Barceló, D.; Piña, B. Detection and evaluation of endocrine-disruption activity in water samples from Portuguese rivers. *Environ. Toxicol. Chem.* **2005**, *24*(2), 389–395.
- [146] Bottoni, P.; Caroli, S.; Caracciolo, A.B. Pharmaceuticals as priority water contaminants. *Toxicol. Environ. Chem.* **2010**, *92*(3), 549–565.
- [147] Rogers, I.H.; Birtwell, I.K.; Kruzynski, G.M. Organic extractables in municipal wastewater. Vancouver, British Columbia. *Water Qual. Res. J. Canada* **1986**, *21* (2), 187–204.
- [148] Richardson, M.L.; Bowron, J.M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J. Pharm. Pharmacol.* **1985**, *37*(1), 1–12.
- [149] Golet, E.M.; Alder, A.C.; Giger, W. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*(17), 3645–3651.
- [150] Rezka, P.; Balcerzak, W. Occurrence of Antibiotics in the Environment. *Tech. Trans.* **2016**, *11*, 133–143.
- [151] Wang, S.; Wang, H. Adsorption behavior of antibiotic in soil environment: a critical review. *Frontiers of Environmental Science and Engineering.* , *9*(4) , 565–574. 2015.
- [152] Parolo, M.E.; Avena, M.J.; Pettinari, G.; Zajonkovsky, I.; Valles, J.M.; Baschini, M.T. Antimicrobial properties of tetracycline and minocycline-montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *49*(3), 194–199.
- [153] Wang, Z.; Yang, X.; Qin, T.; Liang, G.; Li, Y.; Xie, X. Efficient removal of oxytetracycline from aqueous solution by a novel magnetic clay–biochar composite using natural attapulgite and cauliflower leaves. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, 7463–7475.
- [154] Papadoyannis, I.N.; Samanidou, V.F.; Kovatsi, L.A. A rapid high performance liquid chromatographic (HPLC) assay for the determination of oxytetracycline in commercial pharmaceuticals. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2000**, *23*(2–3), 275–280.
- [155] Buckley, D.L.; R., S.M. An ultraviolet spectral and polarographic investigation of the acid-base and complexation behaviour of oxytetracycline hydrochloride. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *214*, 199–212.

- [156] Loh, G.O.K.; Tan, Y.T.F.; Peh, K.K. Hydrophilic polymer solubilization on norfloxacin solubility in preparation of solid dispersion. *Powder Technol.* **2014**, *256*, 462–469.
- [157] Ngigi, A.N.; Ok, Y.S.; Thiele-Bruhn, S. Biochar-mediated sorption of antibiotics in pig manure. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *364*, 663–670.
- [158] Michot, L.J.; Villieras, F. Developments in clay science, surface area and porosity. In *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F., Theng, B.K., Lagaly, G., Eds. Elsevier, 2006; 965–978.
- [159] Cases, J.M.; Bérend, I.; Besson, G.; Francois, M.; Uriot, J.P.; Thomas, F.; Poirier, J.E. Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite. 1. The Sodium-Exchanged Form. *Langmuir* **1992**, *8*(11), 2730–2739.
- [160] Schampera, B.; Tunega, D.; Šolc, R.; Woche, S.K.; Mikutta, R.; Wirth, R.; Dultz, S.; Guggenberger, G. External surface structure of organoclays analyzed by transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy in combination with molecular dynamics simulations. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *478*, 188–200.
- [161] Sun, X.; Li, Y. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. *Angew. CHEMIE* **2004**, *116*, 607–611.
- [162] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*(9–10), 1051–1069.
- [163] Roca Jalil, M.E.; Vieira, R.S.; Azevedo, D.; Baschini, M.; Sapag, K. Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *71*, 55–63.
- [164] Jozefaciuk, G.; Bowanko, G. Effect of acid and alkali treatments on surface - charge properties of selected minerals. *Clays Clay Miner.* **2002**, *50*(6), 771–783.
- [165] Campello Gómez, I. Estudio de Los Mecanismos de Activación y Aplicabilidad de Materiales Carbonosos Derivados de Espumas de Poliuretano En Procesos de Adsorción, Separación de Gases y Biomedicina, 2019.
- [166] Jin, F.; Enomoto, H. Rapid and highly selective conversion of biomass into value-added products in hydrothermal conditions : chemistry of acid / base-catalysed and oxidation reactions. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *4*(2), 382–397.
- [167] Yang, W.; Lu, Y.; Zheng, F.; Xue, X.; Li, N.; Liu, D. Adsorption behavior and mechanisms of norfloxacin onto porous resins and carbon nanotube. *Chem. Eng. J.* **2012**, *179*, 112–118.
- [168] Thomas, F.; Michot, L.J.; Vantelon, D.; Montargès, E.; Prélôt, B.; Cruchaudet, M.; Delon, J.F. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids Surfaces A Physicochem.*

Tesis Doctoral de María Emilia Zelaya Soulé

UTN La Plata

Año 2020



Eng. Asp. **1999**, 159(2–3), 351–358.

[169] Wang, Z.; Pan, B.; Xing, B. Norfloxacin sorption and its thermodynamics on surface modified carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44(3), 978–984.

[170] Sahoo, S.; Chakraborti, C.K.; Behera, P.K.; Mishra, S.C. FTIR and Raman Spectroscopic Investigations of a Norfloxacin/Carbopol934 Polymerie Suspension. *J. Young Pharm.* **2012**, 4(3), 138–145.

[171] Liu, H.; Zhu, X.; Zhang, X.; Wang, Z.; Sun, B. Photodegradation of Oxytetracycline in the Presence of Dissolved Organic Matter and Chloride Ions: Importance of Reactive Chlorine Species. *Water. Air. Soil Pollut.* **2019**, 230(10).

[172] Figueroa, R.A.; Leonard, A.; Mackay, A.A. Modeling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38(2), 476–483.

[173] Kulshrestha, P.; Giese, R.F.; Aga, D.S. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: Insights on factors affecting its mobility in soil. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38(15), 4097–4105.

[174] Le-Minh, N.; Khan, S.J.; Drewes, J.E.; Stuetz, R.M. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Res.* **2010**, 44(15), 4295–4323.

[175] Amador, P.P.; Fernandes, R.M.; Prudêncio, M.C.; Barreto, M.P.; Duarte, I.M. Antibiotic resistance in wastewater: Occurrence and fate of Enterobacteriaceae producers of Class A and Class C  $\beta$ -lactamases. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* **2015**, 50(1), 26–39.

[176] Low, P.F. The Swelling of Clay: II. Montmorillonites. *Soil Sci. Soc. Am.* **1980**, 46(1), 667–676.

[177] Basnayaka, L.; Subasinghe, N.; Albijanic, B. Influence of clays on fine particle filtration. *Appl. Clay Sci.* **2018**, 156(January), 45–52.

[178] Chikwe, T.N.; Ekpo, R.E.; Okoye, I. Competitive adsorption of organic solvents using modified and unmodified calcium bentonite clay mineral. *Chem. Int.* **2018**, 4(4), 230–239.

[179] Sánchez Prado, L. Estudio de La Fotodegradación de Compuestos Orgánicos Mediante Microextracción En Fase Sólida, Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas, 2007.

[180] Dell' Arciprete, M.L. Mecanismos , Cinética y Toxicidad de Insecticidas Cloronicotinoides y Sus Productos de Degradación Con Especies Reactivas Oxidantes de Interés Ambiental, 2010.

[181] Babić, S.; Periša, M.; Škorić, I. Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media. *Chemosphere* **2013**, 91(11), 1635–1642.

- [182] Escalada, J.P.; Arce, V.B.; Porcal, G. V.; Biasutti, M.A.; Criado, S.; García, N.A.; Mártire, D.O. The effect of dichlorophen binding to silica nanoparticles on its photosensitized degradation in water. *Water Res.* **2014**, *50*, 229–236.
- [183] Ahmad, I.; Bano, R.; Musharraf, S.G.; Sheraz, M.A.; Ahmed, S.; Tahir, H.; Ul Arfeen, Q.; Bhatti, M.S.; Shad, Z.; Hussain, S.F. Photodegradation of norfloxacin in aqueous and organic solvents: A kinetic study. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2015**, *302*, 1–10.
- [184] Reyes, C.; Fernández, J.; Freer, J.; Mondaca, M.A.; Zaror, C.; Malato, S.; Mansilla, H.D. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2006**, *184*(1–2), 141–146.
- [185] Rasband, W.S. ImageJ. US National Institutes of Health, Bethesda, MD. 1997.
- [186] Cabrera, A.F.; Rodríguez Torres, C.E.; Marchetti, S.G.; Stewart, S.J. Degradation of methylene blue dye under dark and visible light conditions in presence of hybrid composites of nanostructured MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites and oxygenated organic compounds. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*(5), 104274.
- [187] Barraqué, F.; Montes, M.L.; Fernández, M.A.; Mercader, R.C.; Candal, R.J.; Torres Sánchez, R.M. Synthesis of high-saturation magnetization composites by montmorillonite loading with hexadecyl trimethyl ammonium ions and magnetite nucleation for improved effluent sludge handling and dye removal. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2020**, *126*(9).
- [188] Le, V.T.; Tran, T.K.N.; Tran, D.L.; Le, H.S.; Doan, V.D.; Bui, Q.D.; Nguyen, H.T. One-pot synthesis of a novel magnetic activated carbon/clay composite for removal of heavy metals from aqueous solution. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2019**, *40*(12), 1761–1776.
- [189] Sadjadi, S.; Lazzara, G.; Heravi, M.M.; Cavallaro, G. Pd supported on magnetic carbon coated halloysite as hydrogenation catalyst: Study of the contribution of carbon layer and magnetization to the catalytic activity. *Appl. Clay Sci.* **2019**, *182*(September), 105299.
- [190] Diagboya, P.N.; Dikio, E.D. Scavenging of aqueous toxic organic and inorganic cations using novel facile magneto-carbon black-clay composite adsorbent. *J. Clean. Prod.* **2018**, *180*, 71–80.
- [191] Ohe, K.; Tagai, Y.; Nakamura, S.; Oshima, T.; Baba, Y. Adsorption behavior of arsenic(III) and arsenic(V) using magnetite. *J. Chem. Eng. Japan* **2005**, *38*(8), 671–676.
- [192] Linnikov, O.; Rodina, I. Mechanism of Sorption of Cr ( VI ) by Nanoparticles of Synthetic Magnetite Mechanism of Sorption of Cr ( VI ) by Nanoparticles of Synthetic Magnetite. **2018**, (December).
- [193] Thiam, A.; Brillas, E.; Centellas, F.; Cabot, P.L.; Sirés, I. Electrochemical reactivity of

Ponceau 4R (food additive E124) in different electrolytes and batch cells. *Electrochim. Acta* **2015**, *173*, 523–533.

[194] Tang, S.; Xia, D.; Yao, Y.; Chen, T.; Sun, J.; Yin, Y.; Shen, W.; Peng, Y. Dye adsorption by self-recoverable, adjustable amphiphilic graphene aerogel. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *554*, 682–691.

[195] Li, N.; Lei, X.M. Adsorption of ponceau 4R from aqueous solutions by polyamidoamine-cyclodextrin crosslinked copolymer. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2012**, *74*(1–4), 167–176.

[196] Cao, J.; Wu, Y.; Jin, Y.; Yilihan, P.; Huang, W. Response surface methodology approach for optimization of the removal of chromium(VI) by NH<sub>2</sub>-MCM-41. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2014**, *45*(3), 860–868.

[197] Wei, J.; Yang, Z.; Sun, Y.; Wang, C.; Fan, J.; Kang, G.; Zhang, R.; Dong, X.; Li, Y. Nanocellulose-based magnetic hybrid aerogel for adsorption of heavy metal ions from water. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*(8), 6709–6718.

[198] Bartonkova, H.; Mashlan, M.; Medrik, I.; Jancik, D.; Zboril, R. Magnetically modified bentonite as a possible contrast agent in MRI of gastrointestinal tract. *Chem. Pap.* **2007**, *61*(5), 413–416.

[199] Murad, E.; Cashion, J. *Mössbauer spectroscopy of environmental materials and their industrial utilization*. New York, 2004.

[200] Vandenberghe, R.E.; Grave, E. De. Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences. In *Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book*; Heidelberg, S.B., Ed. Berlin, 2013; 91–185.

[201] Montes, M.L.; Barraqué, F.; Bursztyn Fuentes, A.L.; Taylor, M.A.; Mercader, R.C.; Miehé-Brendlé, J.; Torres Sánchez, R.M. Effect of synthetic beidellite structural characteristics on the properties of beidellite/Fe oxides magnetic composites as Sr and Cs adsorbent materials. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *245*(September 2019), 3–10.

[202] Chen, M.; Shao, L.L.; Li, J.J.; Pei, W.J.; Chen, M.K.; Xie, X.H. One-step hydrothermal synthesis of hydrophilic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon composites and their application in removing toxic chemicals. *RSC Adv.* **2016**, *6*(42), 35228–35238.

[203] Sun, X.; Zheng, C.; Zhang, F.; Yang, Y.; Wu, G.; Yu, A.; Guan, N. Size-controlled synthesis of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles coated with glucose and gluconic acid from a single Fe(III) precursor by a sucrose bifunctional hydrothermal method. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*(36), 16002–16008.

[204] Atkins, W.; Jones, L. *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. <https://books.google.com.ar/books?id=0JuUu1yWTisC&pg=PA196&dq=difraccion+de+rayos+x>

- &hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwiV2\_79gOT0AhXFHbkGHdnzA0wQ6AEINjAC#v=onepage&q=difraccion de rayos x&f=false (accessed Apr. 2020).
- [205] Chang, R. *Química*. México, 1999.
- [206] Pacuła, A.; Bielańska, E.; Gawel, A.; Bahranowski, K.; Serwicka, E.M. Textural effects in powdered montmorillonite induced by freeze-drying and ultrasound pretreatment. *Appl. Clay Sci.* **2006**, 32(1–2), 64–72.
- [207] Alejandro Sánchez, F.J. *Historia, Caracterización y Restauración de Morteros*, 2002.
- [208] Butt, H.; Graf, K.; Kappl, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. 2003.
- [209] Potencial Zeta : Un Curso Completo en 5 Minutos. *Zeta-Meter Inc.* , 1–22. 2008.
- [210] Adamson, A.W.; Gast, A.P. *Physical chemistry of surfaces*. Wiley: , 1997; 784 pp.
- [211] Miller, S.E.; Low, P.F. Characterization of the Electrical Double Layer of Montmorillonite. *Langmuir* **1990**, 6(3), 572–578.
- [212] Ipohorski, M.; Bozzano, P. b. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): en la Caracterización de Materiales. *Cienc. Invest.* **2013**, 63(3), 43–53.
- [213] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. *Principios de análisis instrumental*. 2008; 1063 pp.
- [214] Příklad, R.; Weishauptová, Z. Hierarchical porosity of bentonite-based buffer and its modification due to increased temperature and hydration. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 47(1–2), 163–170.
- [215] Weber, W.J. *Control De La Calidad Del Agua: Procesos Fisicoquímicos*. 1979; 430 pp.
- [216] Carballo, L. *Introducción a la catálisis heterogénea*. 2002; 13 pp.
- [217] Martín Martínez, J.M. *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. 1990; 32–55 pp.
- [218] Vandenberghe, R.E. *Mössbauer spectroscopy and applications in geology*. International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientistis: Belgium, 1991.
- [219] Lagarec, K.; Rancourt, D. *Recoil-Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows*. 1998.
- [220] Montes, M.L.; Rivas, P.C.; Taylor, M.A.; Mercader, R.C. Approximate total Fe content determined by Mössbauer spectrometry: Application to determine the correlation between gamma-ray-emitter activities and total content of Fe phases in soils of the Province of Buenos Aires, Argentina. *J. Environ. Radioact.* **2016**, 162–163, 113–117.
- [221] Stalder, A.F.; Melchior, T.; Müller, M.; Sage, D.; Blu, T.; Unser, M. Low-bond axisymmetric

drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, 364(1–3), 72–81.

[222] Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. *Fundamentos de Química Analítica*. 2015.

[223] Snyder, L.R.; Kirkland, J.J.; Dolan, J.W. *Introduction to modern liquid chromatography*. Wiley: , 2010.

[224] Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* **2010**, 156, 2–10.

[225] Zhu, K.; Gong, X.; He, D.; Li, B.; Ji, D.; Li, P.; Peng, Z.; Luo, Y. Adsorption of Ponceau 4R from aqueous solutions using alkali boiled Tilapia fish scales. *RSC Adv.* **2013**, 3(47), 25221–25230.

[226] Sanchez-Martin, M.J.; Rodriguez-Cruz, M.S.; Andrades, M.S.; Sanchez-Camazano, M. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. *Appl. Clay Sci.* **2006**, 31(3–4), 216–228.

[227] Gupta, S. Sen; Bhattacharyya, K.G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, 162(1–2), 39–58.

[228] Wu, F.C.; Tseng, R.L.; Juang, R.S. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chem. Eng. J.* **2009**, 153(1–3), 1–8.

[229] Vasco, A.P.; Betancur, M. V. Kinetic studies for the adsorptive of Indigo Carmine by abrasive pellets. *Rev. Investig. Apl.* **2014**, 8(2), 131–139.

[230] Guachun, F.P.; Raposo, V.J. Diseño Y Calibración De Un Magnetómetro De Muestra Vibrante: Caracterización De Materiales Magnéticos. *Momento; Rev. Física* **2018**, (56), 45–62.

[231] Cullity, B.D.; Graham, C.D. *Introduction to Magnetic Materials*. Copyright © 2009 the Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc: , 2008.

[232] Balouiri, M.; Sadiki, M.; Ibnsouda, S.K. Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *J. Pharm. Anal.* **2016**, 6(2), 71–79.

[233] Villarejo Guerra, V. Utilización de Distintas Glicosidasas Para La Obtención de Carbohidratos Bioactivos Derivados de La Lactosa y Sacarosa, 2013.

[234] Braun, L.E. Modificación de Moléculas Con Actividad Biológica Mediante Biocatálisis, 2013.