



Lic. Barraqué Facundo

Tesis doctoral presentada ante la
Facultad Regional de la Plata
de la
Universidad Tecnológica Nacional
para acceder al grado de
DOCTOR EN INGENIERÍA, MENCIÓN
MATERIALES

“Síntesis de materiales híbridos
orgánicos/inorgánicos combinados
con un nano-material magnético
para la eliminación de
contaminantes proteicos de
efluentes acuosos”

Directora:

Fernández Mariela A.

Co-Director:

Candal Roberto J.

Co-Directora:

Torres Sánchez, Rosa María

La Plata, Argentina

2020

Agradecimientos

Quisiera agradecer profundamente a toda la comunidad del CETMIC, particularmente a Rosa Torres Sánchez por recibirme en su grupo, dirigirme y brindarme contención durante todo mi doctorado mediante esas charlas en horas tempranas mate de por medio. A Mariela Fernández por contagiarme su fuerza sin transmitirme presión, por dejar que aprendamos juntos y, a su vez, ser guía de ese aprendizaje. Fundamentalmente a Luciana Montes por su apoyo incondicional, por su empuje, por dedicarle a este trabajo tanto tiempo que no se puede contar, por su presencia cariñosa y desinteresada. A todos mis compañeros y compañeras de grupo por bancarme y siempre estar dispuestos a dividir responsabilidades para poder llevar adelante todos los proyectos que nos propusimos.

Muchas otras personas externas al CETMIC colaboraron con la realización de esta tesis, le quiero agradecer al personal de la UNSAM, particularmente a Roberto Candal, por aceptar co-dirigirme y siempre estar disponible para brindar discusiones enriquecedoras.

Quisiera agradecer al cuerpo docente y no docente vinculado al campo académico de la Universidad Tecnológica Nacional, particularmente de la Facultad Regional La Plata por brindarme la oportunidad, la confianza y el apoyo para llevar adelante este estudio de posgrado en su prestigiosa casa de estudios.

Es ineludible el agradecimiento profundo para Roberto Mercader por las discusiones que tuvimos, por su paciencia para enseñarme y su dedicación. Tampoco quiero olvidarme de agradecer la posibilidad inigualable que me brindaron el Profesor Pter Praus y el Doctor Vlastimil Matejka investigadores de la Universidad Técnica de Ostrava al recibirme en su laboratorio y hacer de mi estadía en República Checa un período inolvidable.

Como en cada etapa de mi vida, agradezco a mis amigos, amigas y familia por comprender mis ausencias, por tenerme presente y por estar presentes cuando sólo ellos y ellas saben que lo necesito y siempre desear lo mejor para mi.

No quisiera dejar de agradecer con mucho cariño a mi compañero y compañeras de equipo docente, Laura Briand, Sofia Sampaolesi y Maximiliano Gonzalez por el apoyo y fundamentalmente por contagiar y compartir el cariño por la docencia.

Especialmente agradezco a mis compañeros y compañera de cuarentena, ya parte de mi familia, César Fernández Morantes, Manuel Flores y Marilén Federico por hacer más sencillo el difícil momento que nos tocó pasar juntos. Particularmente a Mari por su compañerismo, su cariño y absoluto sostén emocional a lo largo de todo mi doctorado y más allá del mismo. Muchas gracias.

Resumen

La utilización de arcillas del tipo montmorillonita como material adsorbente para la remoción de contaminantes es un tópico que ha sido ampliamente desarrollado a nivel científico y tecnológico, la misma ha mostrado poseer propiedades como su carga superficial negativa, su capacidad de intercambio catiónico y su gran área superficial que son beneficiosas para los procesos de adsorción, involucrando diversos mecanismos según los adsorbatos considerados donde intervienen la superficie interna del mineral, externa o ambas. A pesar de esto, el tamaño micrométrico de las partículas de montmorillonita y su consecuente comportamiento coloidal impide la rápida sedimentación de las suspensiones luego de la adsorción. Es por esto que se ha implementado la modificación de estos minerales con moléculas orgánicas para mejorar no solo su afinidad hacia compuestos orgánicos, sino también sus propiedades de floculación. No obstante, la remoción definitiva de los adsorbentes contaminados de los efluentes es aún un desafío científico-tecnológico. Por este motivo, se propone la utilización de arcillas naturales y arcillas intercambiadas con diferentes compuestos orgánicos para la generación de materiales soportes que admitan la nucleación de nanopartículas magnéticas en su superficie. La síntesis de estos compuestos híbridos permite pensar en la generación de materiales que aúnen las propiedades adsorbentes que poseen los soportes *per sé* y la posibilidad que presenta la fase magnética de proporcionar respuesta a un campo magnético aplicado a todo el compuesto, lo cual permitiría que el adsorbente sea extraído del medio contaminado con la aplicación de un campo magnético externo dando lugar a la recuperación del adsorbente contaminado y a la manipulación indirecta del mismo.

Los efluentes generados principalmente por las industrias alimenticias, provenientes del procesado de alimentos, del lavado de cañerías y tanques, poseen una alta concentración de proteínas que al ser vertidas en los cursos de agua favorecen la proliferación de un gran número de bacterias. Muchas de estas bacterias son capaces de degradar compuestos orgánicos mediante reacciones que requieren O_2 . Por esta razón, la presencia de estos contaminantes aumenta la demanda bioquímica y química de oxígeno con la posterior consecuencia que lleva a la eutrofización de los cuerpos de agua. Asimismo, la recuperación de moléculas tecnológicamente útiles de estos efluentes, como son las proteínas, se plantea como una posibilidad para la síntesis de productos alimenticios enriquecidos para su utilización en ganadería y alimentación humana.

El objetivo general de esta tesis es diseñar, sintetizar y comprobar la capacidad adsorbente de materiales formados por soportes basados en montmorillonita y montmorillonita orgánica y la posterior asociación superficial de nanopartículas de magnetita que le proporcione propiedades magnéticas al compuesto híbrido.

En una primera etapa, y luego de introducir los materiales base, la problemática tratada, la hipótesis y objetivos del trabajo de tesis (capítulo 1); se describe la síntesis y caracterización de los materiales utilizados como soportes conformados por montmorillonita natural y montmorillonita intercambiada con hexadeciltrimetil amonio ($HDTMA^+$) y/o DL-Alanina. Estas síntesis contemplan reacciones de intercambio catiónico con diferentes cantidades de los componentes orgánicos. Además se muestra la síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro soportadas en los materiales mencionados para luego caracterizar el producto final desde una perspectiva estructural, morfológica, magnética e hiperfina (Capítulo 2 y 3). En el capítulo 4 se presenta un estudio de adsorción de albúmina sérica bovina, utilizada como proteína modelo de contaminante de origen proteico, por el compuesto

puramente inorgánico (MtMag). Este estudio contempla la utilización conjunta de la información de las isothermas de equilibrio, cinética y termodinámica para la dilucidación del mecanismo de adsorción de esta proteína.

En el capítulo 5 se procura demostrar la versatilidad de los materiales sintetizados respecto de su aplicación para la remoción de contaminantes de diferentes características. Para ello se evaluó la eficiencia de estos adsorbentes en la remoción de metales pesados como el Cobalto, moléculas orgánicas como los colorantes Azul de metileno y Rojo de Ponceau, y metaloides de gran interés ambiental por su presencia en concentraciones elevadas en aguas subterráneas de nuestro país como es el arsénico.

Artículos publicados en relación con esta tesis:

Barraqué, F., Montes, M. L., Fernández, M. A., Mercader, R. C., Candal, R. J., & Sánchez, R. M. T. **(2018)**. Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic-organo-montmorillonite: Surface sites involved on cobalt sorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 466, 376-384.

Montes, M. L., Barraqué, F., Fuentes, A. B., Taylor, M. A., Mercader, R. C., Miehé-Brendlé, J., & Sánchez, R. M. T. **(2020)**. Effect of synthetic beidellite structural characteristics on the properties of beidellite/Fe oxides magnetic composites as Sr and Cs adsorbent materials. *Materials Chemistry and Physics*, 245, 122760.

Barraqué, F., Montes, M. L., Fernández, M. A., Mercader, R. C., Candal, R. J., & Sánchez, R. M. T. **(2020)**. 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. *Applied Physics A*, 126(9), 1-12.

Barraqué, F., Montes, M. L., Fernández, M. A., Candal, R., Sánchez, R. M. T., & Brown, J. L. M. **(2021)**. Arsenate removal from aqueous solution by montmorillonite and organo-montmorillonite magnetic materials. *Environmental Research*, 110247.

Índice general

Agradecimientos	3
Resumen.....	5
Artículos publicados en relación con esta tesis:.....	8
Índice general	9
Índice de figuras.....	12
Índice de tablas.....	19
Capítulo 1. Introducción general, hipótesis y objetivos	21
1.1. Introducción general.....	21
1.1.1. Montmorillonita.....	22
1.1.2. Magnetita	25
1.1.3. Materiales híbridos.....	27
1.1.4. Efluentes con contenido proteico	32
1.1.5. Albúmina sérica bovina	35
1.2. Hipótesis del trabajo de investigación	37
1.3. Objetivos	38
1.4. Referencias.....	39
Capítulo 2. Síntesis y caracterización de materiales soportes. Generación de adsorbentes magnéticos.....	45
2.1. Introducción	45
2.2. Síntesis del compuesto Montmorillonita Magnética (MtMag)	47
2.3. Síntesis y propiedades de materiales soportes.....	58
2.3.1. Soportes (OXMt) para los compuestos HDTMA-Mt magnéticos (OXMtMag)	58
2.3.2. Soportes (AAXMt) para compuestos DL-Alanina-Mt magnéticos (AAXMtMag)	66
2.4. Síntesis de compuestos HDTMA-Mt-Magnéticos (OXMtMag)	73

2.5. Conclusiones preliminares	76
2.6. Referencias	78
Capítulo 3. Caracterización de los materiales MtMag y HDTMA-Mt magnéticos.....	82
3.1. Introducción	82
3.2. Sección 1: Caracterización estructural y morfológica.....	83
3.2.1. Difracción de rayos X.....	83
3.2.2. Determinación de potencial zeta.....	87
3.2.3. Propiedades termogravimétricas	93
3.2.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB).	99
3.3. Sección 2: Caracterización magnética e hiperfina	103
3.3.1. Análisis por Espectroscopia Mössbauer	103
3.3.2. Análisis por magnetometría de muestra vibrante (VSM por sus siglas en inglés)	110
3.4. Conclusiones preliminares	118
3.5. Referencias	121
Capítulo 4. Adsorción de Albúmina sérica bovina.....	124
4.1. Introducción	124
4.2. Adsorción de ASB en MtMag.....	128
4.2.1. Consideraciones generales.....	128
4.2.2. Efecto de la Fuerza iónica.....	131
4.2.3. Efecto del pH	134
4.2.4. Efecto de la temperatura.....	138
4.2.5. Cálculo del calor isostérico de adsorción $\Delta H_{\text{isost.}}$	141
4.2.6. Estudio cinético de adsorción	144
4.3. Conclusiones preliminares	152
4.4. Referencias.....	154
Capítulo 5. Aplicaciones adicionales de los materiales desarrollados.	158
5.1. Introducción	158

5.2. Adsorción de Colorantes.....	161
5.3. Adsorción de Cobalto.....	168
5.4. Adsorción de Arsénico	175
5.4.1. Influencia del pH en la adsorción de As	176
5.4.2. Isotermas de adsorción.....	178
5.4.3. Ensayo de reutilización de los adsorbentes	188
5.5. Conclusiones preliminares	191
5.6. Referencias.....	194
Capítulo 6. Conclusiones.....	200
Anexo I. Caracterización estructural.....	208
1. Difracción de Rayos X.....	208
2. Determinaciones de potencial zeta.....	209
3. Análisis termogravimétrico.....	212
4. Determinación de área total superficial por adsorción de vapor de agua (TSSA).....	215
5. Fluorescencia de rayos X.....	216
6. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	217
Anexo II. Caracterización Magnética e Hiperfina.....	219
1. Espectroscopía Mössbauer.....	219
1.1. Generalidades.....	219
1.2. Aplicación de la espectroscopia Mössbauer en la determinación del contenido de Fe total.....	222
1.3. Interacciones Hiperfinas.....	223
2. Magnetometría de Muestra Vibrante.....	227
Anexo III. Métodos de cuantificación de contaminantes.....	230
1. Cuantificación de albúmina sérica bovina.....	230
2. Cuantificación de Colorantes.....	231
3. Cuantificación de Cobalto	232
4. Cuantificación de Arsénico.....	233
5. Referencias.....	235

Índice de figuras

Figura 1.1. Representación de la estructura de dos láminas T:O:T y sus correspondientes cationes interlaminares.....	23
Figura 1.2. Número de publicaciones por año cuyas palabras claves incluyen: <i>Co-precipitation Method</i> y <i>Magnetite</i> . Fuente: Scopus.	26
Figura 1.3. Tasa de publicación de artículos relacionados con la generación de materiales híbridos. Fuente: Scopus.....	28
Figura 1.4. Ordenamiento de moléculas de HDTMA ⁺ dentro del espacio interlaminar de la Mt del tipo monocapa (A), Pseudotricapa (B) y tipo parafina (C).....	31
Figura 1.5. Representación de la estructura tridimensional de ASB determinada mediante difracción de rayos X. Fuente: RSCB Protein Data Bank.....	36
Figura 2.1. Difractogramas parciales antes (A) y después (B) del tratamiento con Fe ²⁺ para Mt-Cast (Gris), Mt-KSF (Magenta) y Mt-K10 (Cian). Los números indican la distancia d ₀₀₁ en nm y el signo * corresponde a la fase Muscovita presente como impureza de la Mt-KSF y Mt-K10.	51
Figura 2.2. Contenido de hierro medido por fluorescencia de rayos X de las muestras indicadas antes y después del tratamiento con la solución de Fe ²⁺	52
Figura 2.3. Sólidos productos de los test efectuados. A) Primer test, B) Segundo test y C) Tercer test.	54
Figura 2.4. Difractograma de MtMag sintetizada utilizando reactivos (A) sódicos y (B) potásicos. M/m corresponde a las fases de óxidos encontradas que podrían ser magnetita o maghemita.....	55
Figura 2.5. Fotografías de las dispersiones obtenidas: A) formación de óxidos intermediarios (Green Rusts), B) muestra MtMag	57
Figura 2.6. Gráfico de la derivada de la degradación térmica (DTg) para las muestras Mt (Gris), O50Mt (rojo), O100Mt (verde) y O150Mt (azul).....	60

Figura 2.7. Curvas de potencial zeta vs pH para la Mt (□) y las muestras orgánicas: O50Mt (◇), O100Mt (△), O150Mt (▷).....	64
Figura 2.8. Difractogramas parciales para las muestras Mt (Gris), O50Mt (Rojo), O100Mt (verde) y O150Mt (Azul). Los valores numéricos indican el espacio basal expresado en nm.	65
Figura 2.9. Imágenes de microscopía electrónica de barrido para las muestras: A) Mt y B) O100Mt.....	66
Figura 2.10. Gráficos de la derivada de la degradación térmica (DTg) en línea completa y porcentaje de pérdida de masa (Tg) en línea punteada para las muestras Mt (Gris), AA100Mt (verde), AA150Mt (violeta) y AA250Mt (bordó).	68
Figura 2.11. Difractogramas parciales de las muestras: A) Mt, B) AA100Mt, C) AA150Mt y D) AA250Mt. Los valores correspondientes al espaciado d001 están expresados en nm. En línea punteada se muestran los ajustes realizados para cada pico y las líneas rojas indican el resultado neto del ajuste.	70
Figura 2.12. Curvas de potencial zeta vs pH para las muestras: (□) Mt, (◇) AA100Mt, (★) AA150Mt y (◆) AA250Mt. Las líneas sólo indican una tendencia	72
Figura 2.13. Equipamiento utilizado durante la síntesis por co-precipitación del material O100MtMag-Cp.....	75
Figura 3.1. Difractogramas de las muestras: Mt (gris), MtMag (Naranja) y Mag (Negro). Las letras sobre los picos indican las fases presentes: Cuarzo (Q), Montmorillonita (Mt), Feldespato (F), Yeso (Y) y Magnetita/Maghemita (M/m).....	84
Figura 3.2. Difractogramas parciales de: Mt (A) y MtMag (B) las deconvoluciones se realizaron utilizando funciones tipo Pseudo-Voight. Los números sobre los ajustes indican el valor d001 en nm.....	85
Figura 3.3. Difractogramas de las muestras orgánicas magnéticas indicadas. Los números sobre los ajustes indican el valor d001 en nm.....	86

Figura 3.4. Curvas de Potencial zeta vs pH para las muestras MtMag (●) y Mt (■). Las líneas fueron colocadas para facilitar la observación de las tendencias.....	87
Figura 3.5. Curva de Potencial zeta vs pH para la muestra Mag. La línea fue colocada simplemente para facilitar la observación de la tendencia.....	89
Figura 3.6. Curva de Potencial zeta vs pH para la muestra MtMag (●) y la mezcla 80:20 Mt + Mag (◀). Las líneas fueron colocadas simplemente para facilitar la observación de las tendencias.....	91
Figura 3.7. Curvas de potencial zeta vs pH de los materiales soportes (A): O50Mt (◇), O100Mt (△), O150Mt (▷). y sus contrapartes magnéticas (B) O50MtMag (◆), O100MtMag (▲), O150MtMag (▶).....	93
Figura 3.8. Derivada de la degradación térmica (DTg) para las muestras MtMag (Naranja), O50MtMag (rojo), O100MtMag (verde) y O150MtMag (azul) en función de la temperatura.	95
Figura 3.9. Derivada de la degradación térmica (DTg) para la muestra Mag en función de la temperatura.	97
Figura 3.10. Imagen de microscopía electrónica de barrido para la muestra Mag.....	100
Figura 3.11. Histograma realizado a partir de los tamaños de partículas estimados para la muestra Mag.....	100
Figura 3.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras: A) MtMag, B) O50MtMag, C) O100MtMag y D) O150MtMag.....	101
Figura 3.13. Histogramas construidos a partir de la estimación del tamaño de las nanopartículas en las muestras: A) MtMag, B) O50MtMag, C) O100MtMag y D) O150MtMag.....	102
Figura 3.14. Espectro Mössbauer de A) Mt y B) Mag.	105
Figura 3.15. Espectros Mössbauer de las muestras MtMag y las orgánicas-magnéticas (OXMtMag).....	107
Figura 3.16. Espectro Mössbauer de la muestra O100MtMag-Cp.....	110
Figura 3.17. Ciclo de histéresis de la magnetita pura. En el recuadro se realizó un zoom de la zona central del ciclo con el fin de evidenciar el comportamiento de histéresis del material.....	111

Figura 3.18. Ciclos de histéresis para las muestras: Mt (negro), MtMag (naranja), O50MtMag (rojo), O100MtMag (verde) y O150MtMag (azul). En el recuadro se puede ver la amplificación de la central de los ciclos para visualizar mejor el comportamiento de histéresis de los materiales.....	113
Figura 3.19. Relación entre Ms y el porcentaje real de surfactante en cada muestra luego de la síntesis del material magnético. La línea punteada se colocó para una mejor visualización de la tendencia. Los valores dentro del gráfico indican el contenido de magnetita en cada muestra.	116
Figura 3.20. Ciclo de histéresis de la muestra O100MtMag-Cp. En el recuadro se puede ver la amplificación de la zona central del ciclo para visualizar mejor el comportamiento de histéresis de la muestra.	117
Figura 3.21. Fotografías del test de separación para las muestras indicadas.	118
Figura 4.1. Isotermas de adsorción de ASB en MtMag a FI: 10^{-1} M (\square), 10^{-2} M (\circ) y 10^{-3} M (\diamond). Las líneas indican los ajustes al modelo de Freundlich (sólida), Langmuir (discontinua) y Langmuir-Freundlich (punteada).....	132
Figura 4.2. Isotermas de adsorción de ASB sobre MtMag a pH: 3,4 (\blacktriangledown), 4,5(\blacktriangleleft) y 7,0 (\bullet).Las líneas indican los ajustes al modelo de Freundlich (sólida), Langmuir (discontinua) y Langmuir-Freundlich (punteada).....	135
Figura 4.3. Isotermas de adsorción para ASB en MtMag realizadas a 15 °C (\blacksquare), 20 °C (\bullet), 25 °C (\blacklozenge) y 30 °C (\blacktriangleright). Las líneas discontinuas sobre las curvas representan el ajuste con el modelo de Langmuir.	139
Figura 4.4. Isotermas de adsorción para ASB en MtMag realizadas a 15 °C (\blacksquare), 20 °C (\bullet), 25 °C (\blacklozenge) y 30 °C (\blacktriangleright). Las líneas sólidas sobre las curvas representan el ajuste con el modelo de Freundlich.....	139
Figura 4.5. Isotermas de adsorción para ASB en MtMag realizadas a 15 °C (\blacksquare), 20 °C (\bullet), 25 °C (\blacklozenge) y 30 °C (\blacktriangleright). Las líneas punteadas sobre las curvas representan el ajuste con el modelo de Langmuir- Freundlich. El recuadro presenta una ampliación de la zona inicial de las isotermas.	140
Figura 4.6. Ln C_{eq} , calculadas desde los ajustes de L-F, en función de la inversa de la temperatura para los distintos valores de Q propuestos: (\blacktriangledown) $1,20 \cdot 10^{-6}$ mol g^{-1} , (\blacktriangleright) $1,50 \cdot 10^{-6}$ mol g^{-1} ,(\blacktriangleleft) $1,80 \cdot 10^{-6}$ mol g^{-1} ,(\bullet) $2,20 \cdot 10^{-6}$ mol g^{-1} , (\blacktriangle) $2,40 \cdot 10^{-6}$ mol g^{-1} , (\blacklozenge) $2,50 \cdot 10^{-6}$ mol g^{-1} y (\blacksquare) $2,55 \cdot 10^{-6}$ mol g^{-1}	142

Figura 4.7. Relación del ΔH_{isost} con el grado de recubrimiento superficial. La línea fue colocada para facilitar la visualización de la tendencia y no indica ningún tipo de ajuste.....	143
Figura 4.8. Variación de la cantidad de ASB adsorbida por MtMag en función del tiempo.	148
Figura 4.9. Representaciones linealizadas de los modelos: A) Pseudo-primer orden, b) Pseudo-segundo orden, C) Elovich y D) Difusión intrapartícula. La línea roja indica el ajuste lineal realizado en cada caso.	149
Figura 5.1. Diagrama de especiación para: A) azul de metileno y B) rojo ponceau. Los átomos y signos coloreados en las estructuras indican cuales son las zonas de cada molécula que sufre alguna modificación por efecto del cambio del pH.	162
Figura 5.2. Porcentajes de remoción de MB (azul) y P4R (rojo) alcanzados para las muestras indicadas. Los círculos corresponden al ensayo realizado a pH 4 y los rombos al ensayo realizado a pH 8.....	164
Figura 5.3. Difractogramas parciales de las muestras a pH 8: A) MtMag, B) O50MtMag. C) O100MtMag y D) O150MtMag. Los difractogramas rojos y azules corresponden a las muestras luego de la adsorción de P4R y MB, respectivamente. Los números indican el valor d_{001} en nm.	166
Figura 5.4. Histograma que muestra la cantidad de Co^{2+} adsorbida en función de las diferentes C_i para las muestras indicadas.	170
Figura 5.5. Curvas de potencial zeta vs pH para la muestra Mag antes (●) y después de la adsorción de Co^{2+} (●).....	172
Figura 5.6. Curvas de potencial zeta en función del pH para una solución de HDTMA^+ con concentración superior a la CMC (●) y para una solución conteniendo HDTMA^+ a la misma concentración anterior y Co^{2+} (85 mg L^{-1}) (●).....	174
Figura 5.7. Resultados de los ensayos de adsorción de As por las muestras Mt (gris); MtMag (naranja) y O100MtMag (verde) realizados a diferentes valores de pH.....	177
Figura 5.8. Isotermas de adsorción de As realizadas a pH 4, FI $1,0 \text{ mM KNO}_3$ y RS/L $0,5 \text{ g L}^{-1}$ para los adsorbentes: MtMag (●) y O100MtMag (▲). Las	

líneas punteadas y sólidas indican los ajustes correspondientes al modelo de Freundlich y de Langmuir, respectivamente.	179
Figura 5.9. Cantidad de As adsorbida (mg g^{-1}) por los adsorbentes MtMag (●) y O100MtMag (▲) y porcentaje de remoción alcanzado (%) por MtMag (○) y O100MtMag (△) en función de la concentración inicial de As. La línea roja punteada indica el límite entre las zonas A y B mencionadas.	181
Figura 5.10. Difractograma parciales de las muestras: Mt (A), MtMag (B) y O100MtMag (C), antes (línea punteada) y después (línea llena) de la adsorción de As. Los valores indican el valor de d_{001} en nm.	182
Figura 5.11. Deconvoluciones de los difractogramas parciales de las muestras: Mt (A) y MtMag (B) después de la adsorción de As (C_i 10 mg L^{-1}). Los porcentajes corresponden al área de cada pico y los números sobre los picos indican el valor d_{001} en nm.	183
Figura 5.12. Curvas de potencial zeta en función del pH para los adsorbentes: A) Mt, B) MtMag y C) O100MtMag. Los símbolos indican antes (□) y después de la adsorción de As para $C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$ (△) y 25 mg L^{-1} (○). La figura D) presenta el complejo Bidentado Mononuclear (BM).	184
Figura 5.13. Concentración de As remanente al cabo de cada ciclo de adsorción para los adsorbentes MtMag (naranja) y O100MtMag (verde)	189
Figura 5.14. Porcentaje de remoción alcanzado al cabo de cada ciclo de adsorción por los adsorbentes MtMag (naranja) y O100MtMag (verde)	190
Figura AI.1. Esquema del modelo de doble capa eléctrica y gráfico de la variación del potencial eléctrico en función de la distancia a la partícula.	211
Figura AI.2. Termogramas (línea punteada) y análisis de la derivada de la pérdida de masa (línea completa) para las muestras Mt (gris) y Mt intercambiada con HDTMA ⁺ (verde).	214
Figura AII.1. Esquema representativo del arreglo experimental para la espectroscopia Mössbauer.	220
Figura AII.2. Espectro Mössbauer de una muestra que contiene átomos de Fe en dos entornos diferentes. Las líneas amarillas y azules indican el ajuste	

para los diferentes entornos y la línea roja muestra el espectro suma de los dos anteriores.	222
Figura All.3. Diagramas de energía de un núcleo sonda sometido a corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar. Efectos esperados en los espectros Mössbauer.	224
Figura All.4. Diagramas de energía de un núcleo sonda sometido a interacciones magnéticas y a un efecto combinado de estas con un gradiente de campo eléctrico. Efectos esperados en los espectros Mössbauer.....	225
Figura All.5. Corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar para diferentes estados de valencia y oxidación.....	226
Figura All.6. Curva de histéresis típica de un material ferromagnético.....	229
Figura Alll.1. Cromatograma correspondiente a una muestra de ASB de concentración 50 ppm.....	231
Figura Alll.2. Curvas de calibración para la determinación de la concentración de los colorantes Azul de Metileno (A) y Rojo de Ponceau (B).....	232
Figura Alll.3. Espectros UV-Visible de los colorantes Azul de Metileno (A) y Rojo de Ponceau (B). Los valores expresados en nanómetros sobre el gráfico indican las λ a las cuáles fueron realizadas las medidas.	232

Índice de tablas

Tabla 1.1. Coloración de los óxidos e hidróxidos de Fe sintéticos y naturales.	27
Tabla 2.1. Valores de capacidad de intercambio catiónico (CIC) y área superficial medida por adsorción de N ₂ informadas en bibliografía para cada Mt.....	48
Tabla 2.2. Contenido de principales iones expresados como sus respectivos óxidos para cada Mt.....	48
Tabla 2.3. Valores de conductividad de los sobrenadantes después de cada lavado, de las muestras indicadas.	49
Tabla 2.4. Porcentajes de pérdida de masa en cada rango de temperaturas considerado para las muestras indicadas.....	59
Tabla 2.5. Porcentajes de pérdida de masa en los rangos de temperaturas analizados para las muestras indicadas.	68
Tabla 3.1. Porcentajes de pérdida de masa en cada rango de temperatura y cantidad de surfactante de cada muestra expresada como porcentaje respecto de la CIC para las muestras indicadas.....	94
Tabla 3.2. Valores medios y rangos de tamaño de partículas magnéticas para las muestras indicadas.	103
Tabla 3.3. Parámetros hiperfinos y área espectral relativa para cada fase de Fe propuesta en las muestras Mt y Magnetita. δ y Δ representan el corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar en mm S ⁻¹ . H representa el campo magnético en Tesla.	105
Tabla 3.4. Parámetros hiperfinos y área espectral relativa para cada fase de Fe en las muestras indicadas. δ y Δ representan el corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar en mm s ⁻¹ . ϵ representa el corrimiento cuadrupolar y H el campo magnético (T). El grado de oxidación de la magnetita formada en cada caso también es presentado.....	108
Tabla 3.5. Concentraciones de Fe total y de magnetita en cada muestra. Los valores fueron obtenidos de acuerdo a la metodología propuesta por Montes et. al.....	109

Tabla 3.6. Valores de los parámetros extraídos de los ciclos de histéresis para las muestras indicadas, Hc indica el campo coercitivo, Mr la magnetización de remanencia, Ms la magnetización de saturación y χ_{hf} la susceptibilidad magnética.....	113
Tabla 4.1. Parámetros obtenidos de los ajustes matemáticos para las isotermas de adsorción de ASB en MtMag realizadas a distintas fuerzas iónicas.....	132
Tabla 4.2. Parámetros obtenidos de los ajustes matemáticos para las isotermas de adsorción de ASB en MtMag realizadas a los pH indicados.	136
Tabla 4.3. Parámetros obtenidos con los modelos matemáticos indicados para las adsorciones de ASB en MtMag realizadas en el rango de temperatura entre 15 °C y 30 °C.....	140
Tabla 4.4. parámetros obtenidos para cada modelo cinético.....	149
Tabla 5.1. Características de los colorantes empleados durante los ensayos de adsorción.	161
Tabla 5.2. Valores de potencial zeta de las muestras indicadas antes y después de adsorción de P4R y MB a pH 8.	167
Tabla 5.3. Valores de la distancia d001 y de potencial zeta antes y después de la adsorción de Co ²⁺ (85 mg L ⁻¹ , pH 6,5) para las muestras indicadas.....	171
Tabla 5.4. Parámetros obtenidos de los ajustes matemáticos indicados para ambos adsorbentes.	180
Tabla 5.5. Magnetización de saturación (Ms) expresada en Am ² kg ⁻¹ para las muestras iniciales y luego de los distintos experimentos de adsorción de As realizados.....	191

Capítulo 1. Introducción general, hipótesis y objetivos

1.1. Introducción general

Los minerales presentes en el suelo pueden llegar a constituir el 45% del mismo y se clasifican en primarios y secundarios. Los minerales primarios son aquellos formados como resultado de la actividad volcánica a altas presiones y temperaturas. Mientras que los minerales secundarios se forman a partir de la meteorización de los anteriores como ser, las arcillas, óxidos y otras formas poco cristalinas como alófanos e imogolitas. (Pecini, 2018).

En particular, los minerales arcillosos se encuentran en nuestro país, distribuidos en yacimientos localizados principalmente en las provincias de: Rio Negro, Chubut, Santa Cruz, Mendoza, San Juan, San Luis y la Rioja, con diferente grado de pureza. Entre los minerales arcillosos, las montmorillonitas se encuentran en depósitos de elevada pureza particularmente en la región patagónica de la República Argentina (Lombardi et al., 2003). Grandes volúmenes de estos materiales, componentes importantes de las bentonitas, son utilizados en los procesos de filtración, decoloración y clarificación de diversos sistemas, para obtener pellets en alimentos para animales, para vehiculizar plaguicidas y como adsorbentes de grasas y aceites. Mientras que otras cantidades de bentonitas son necesarias en la industria farmacéutica, en cosmética y pinturas, como aditivos de cementos, en la purificación de aguas y como catalizador o soporte de catalizadores en síntesis orgánicas.

A continuación, se describirán las características estructurales y químicas de los materiales utilizados en este estudio junto con aquellos conceptos relevantes para una mejor comprensión del desarrollo de los capítulos que lo componen.

1.1.1. Montmorillonita

La montmorillonita (Mt) es un mineral aluminio-silicato identificado por primera vez en el año 1847 por Knight. Su nombre proviene de “Montmorillon”, la región de Francia en donde fue encontrado por primera vez. Además, también se la conoce como Bentonita, por ser su constituyente principal, debido a que fue en Fort Benton, Montana, EEUU donde se encontró a finales del siglo XIX. Este mineral comúnmente llamado “arcilla” forma parte, junto con las beidelitas y las nontronitas, del grupo de las esmectitas dioctaédricas, que a su vez es un subgrupo de los filosilicatos junto con las vermiculitas, las cloritas, la mica y el talco. El término filosilicato se debe a sus estructuras laminares, formadas por redes de átomos unidos covalentemente de silicio y oxígenos en coordinación tetraédrica y, aluminio y oxígenos en coordinación octaédrica (Ray, 2013). En la Mt, los silicatos (SiO_4)⁴⁻ se unen entre sí mediante tres de sus cuatro oxígenos (basales) formando hexágonos en una capa de extensión infinita que es unida, mediante el oxígeno restante (apical) a la capa octaédrica de Al_2O_3 . Esta última se une a otra capa de tetraedros dando lugar a una estructura del tipo T:O:T. Esto indica que cada lámina de la Mt posee dos capas de átomos de silicio unidos a oxígenos formando tetraedros y en el medio de estas, una capa de átomos de aluminio en coordinación octaédrica. Cada una de estas láminas tiene un espesor de 1 nm y un largo de entre 500 nm y 2 μm . Por otro lado, cada partícula de Mt está compuesta por alrededor de 20 láminas (Figura 1.1).

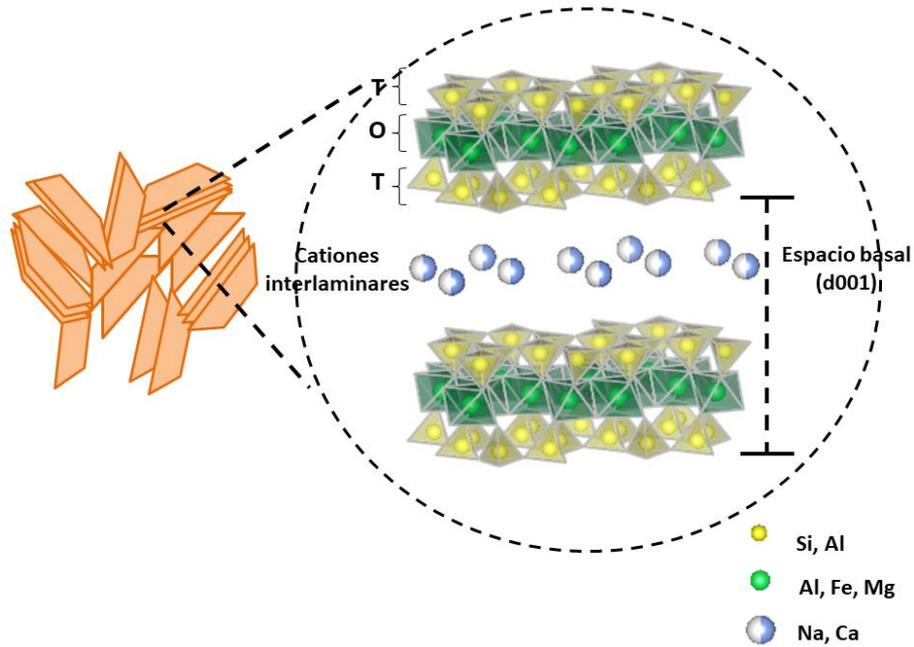
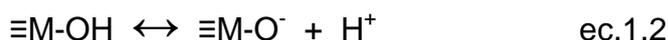
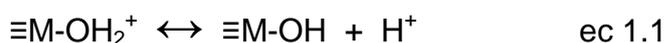


Figura 1.1. Representación de la estructura de dos láminas T:O:T y sus correspondientes cationes interlaminares.

Dado que estas estructuras pueden presentar naturalmente sustituciones isomórficas, por ejemplo el Si^{4+} puede ser reemplazado por iones Al^{3+} en las capas tetraédricas y el Al^{3+} puede ser reemplazado por iones Fe^{3+} , Fe^{2+} y Mg^{2+} en los octaedros, en todos los casos (excepto en la sustitución de Al^{3+} por Fe^{3+}) se genera un desbalance de carga neta de la estructura que es balanceada por los cationes presentes en el espacio que existe entre dos láminas sucesivas de la Mt (espacio interlaminar o intercapa). Estos cationes interlaminares pueden ser Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , o combinaciones de ellos con sus respectivas esferas de hidratación, y su presencia determina algunas de las propiedades fisicoquímicas de la Mt como es la hidrofiliidad, el hinchamiento (*swelling*) y la capacidad de intercambio catiónico (CIC). Además de estos sitios existen vacancias en la estructura de la Mt que generan una fuerte densidad de carga negativa en los bordes externos de la misma. La carga negativa generada por las sustituciones y las vacancias estructurales es permanente ya que no depende del pH del medio, sin embargo, existen otros sitios localizados en los bordes del mineral que son dependientes del pH del medio y representan el 20 % de la carga total de la Mt. Estas cargas evidenciadas en los sitios de interrupción de las láminas (bordes) están

relacionadas con la adsorción o desorción de protones al medio por los grupos Si-OH o Al-OH (silanoles y aluminoles, respectivamente). Ambas especies podrían de acuerdo al pH, captar protones generando Si-OH₂⁺ o Al-OH₂⁺ o cederlos al medio aumentando la densidad de carga negativa por formación de Si-O⁻ o Al-O⁻ mediante las ecuaciones 1.1 y 1.2.



La montmorillonita utilizada en esta tesis, fue provista por Castiglioni Pes y Cía. y es proveniente de la Provincia de Río Negro. Este mineral natural fue previamente caracterizado (Bianchi et al., 2013; Gamba et al., 2015; Lombardi et al., 2003). Posee fórmula estructural [(Si_{3,89}Al_{0,11}) (Al_{1,43}Fe³⁺_{0,26}Mg_{0,30})O₁₀(OH)₂]Na⁺_{0,30}Ca_{0,09}K_{0,01}, área superficial específica total de 358 ± 6 m² g⁻¹ y capacidad de intercambio catiónico determinada mediante el método del Cu – trietilentetramina (Czímerová et al., 2006) de 0,8250 ± 0,0007 mmol g⁻¹ de arcilla. El análisis mineralógico indicó que la muestra corresponde a una montmorillonita (84%) con fases de feldespato y cuarzo como impurezas (Magnoli et al., 2008).

Debido a que la Mt presenta carga externa neta (negativa), una gran área superficial y la posibilidad de intercambiar sus cationes interlaminares originales por otros cationes inorgánicos u orgánicos, otorgándole mayor afinidad hacia la adsorción de ciertos compuestos ha sido probada como adsorbente de una amplia variedad de contaminantes entre los que se destacan los metales pesados (Abollino et al., 2003; Bhattacharyya & Gupta, 2008), plaguicidas (Flores et al., 2017), colorantes (Mahvi & Dalvand, 2020; Parisi et al., 2019), y proteínas (Caccamo et al., 2020; Schmidt & Martínez, 2016; Jaber et al., 2018), entre otros. A su vez, su abundancia y bajo costo la postulan como un material candidato a ser sometido a diversas modificaciones para actuar de soporte de diferentes materiales híbridos inorgánicos o inorgánicos/orgánicos con el fin de reducir el costo que

supone la utilización de adsorbentes sintéticos y el efecto positivo que esta puede tener en las propiedades de un adsorbente funcional.

1.1.2. Magnetita

Históricamente, los óxidos de hierro han sido utilizados como colorantes naturales. Sin embargo, con el avance de los desarrollos tecnológicos, el rango de aplicación de estos materiales tanto naturales como sintéticos se ha ampliado sustancialmente. Es así que actualmente, los óxidos de hierro son utilizados en la industria del acero, en la fabricación de dispositivos de grabación electrónicos, como catalizadores de importantes reacciones industriales, como fertilizantes y como adsorbentes, entre otros (Cornell & Schwertmann, 2003).

Dentro de los diversos óxidos de hierro que existen, la magnetita, es uno de los más utilizados dadas las características de esta fase particular que determina sus propiedades magnéticas. La estructura cristalina de la magnetita es una espinela inversa ($\text{Fe}^{+3}[\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2}]\text{O}_4$) con una celda unidad en la que el empaquetamiento atómico es cúbico centrado en las caras. Una de las principales características que diferencia a la magnetita de los demás óxidos de hierro es que posee átomos de hierro en ambos estados de oxidación (Fe^{+2} , Fe^{+3}). Los átomos de Fe^{+3} ocupan tanto sitios octaédricos como tetraédricos, mientras que el Fe^{+2} sólo ocupa sitios octaédricos en la estructura. El ordenamiento de los átomos de Fe en dos sitios distintos de la estructura determina las propiedades magnéticas de la magnetita constituyendo dos subredes magnéticas interpenetradas. Los espines electrónicos de los átomos de Fe en los sitios tetraédricos se alinean de manera anti-paralela con aquellos spines de los electrones de los átomos de Fe que ocupan sitios octaédricos, al igual que los materiales anti-ferromagnéticos. Sin embargo, en este caso los espines electrónicos tienen momentos magnéticos diferentes, lo que resulta en un momento magnético neto. Así, los materiales ferrimagnéticos (entre ellos la magnetita) son atraídos

fuertemente por un campo magnético externo como resultado de la interacción de los espines de los electrones vecinos.

Si bien es posible sintetizar magnetita a través de diferentes rutas de síntesis y controlar los parámetros de la misma para optimizar el tamaño de las partículas y la forma (Wu et al., 2008; Zhou et al., 2012), es evidente, basándonos en el gran número de publicaciones científicas que lo mencionan en los últimos años (Figura 1.2), que el método de co-precipitación es uno de los favoritos a la hora de incorporar magnetita en superficies soporte (Bayrakci et al., 2014; Chen et al., 2016; Galindo-González et al., 2005; Kalantari et al., 2015).

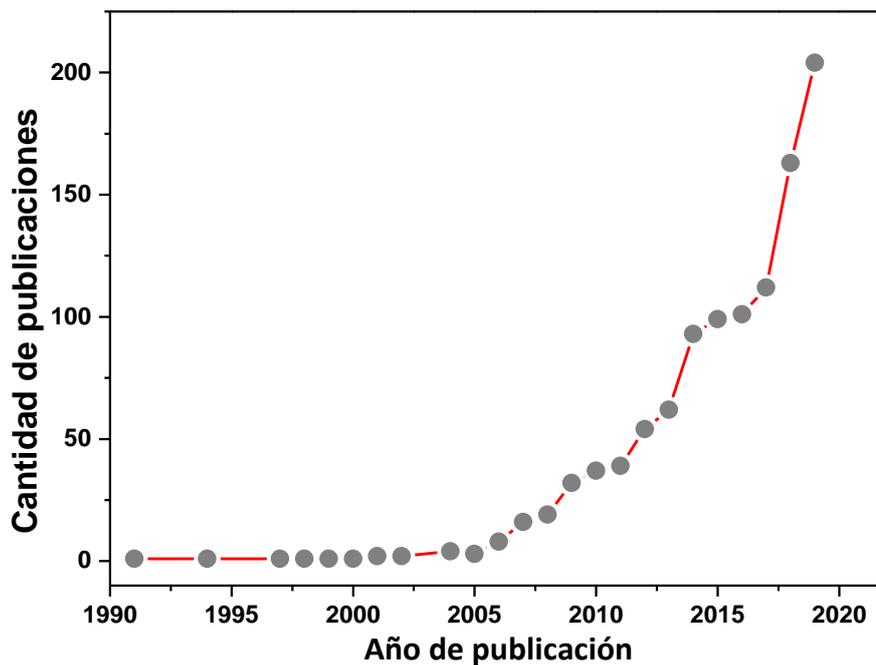


Figura 1.2. Número de publicaciones por año cuyas palabras claves incluyen: *Co-precipitation Method* y *Magnetite*. Fuente: Scopus.

Sin embargo, y debido a que este método requiere de un estricto control del pH y una cuidadosa protección de la atmósfera de síntesis con N_2 , para prevenir la oxidación de las partículas formadas, su utilización no es trivial. Por esta razón, el método de síntesis

principalmente involucrado en esta tesis, a pesar de ser comúnmente menos citado, contempla la oxidación alcalina de Fe^{2+} en presencia de nitratos, también conocida como hidrólisis oxidativa de Fe^{2+} haciendo referencia a las transformaciones que sufren los intermediarios formados durante la reacción como son $\text{Fe}(\text{OH})_2$, y las fases conocidas como Green Rusts (mezclas de oxohidróxidos de Fe^{2+} y Fe^{+3}).

La capacidad de coloración de los distintos óxidos de hierro (Scheinost & Schwertmann, 1999), es función de sus transiciones electrónicas permitidas por su estructura. Esta capacidad de coloración permitió su utilización para evaluar los productos obtenidos. En la tabla 1.1, se detallan los colores de distintos óxidos e hidróxidos de hierro.

Tabla 1.1. Coloración de los óxidos e hidróxidos de Fe sintéticos y naturales.

Nombre del Mineral	Coloración usual	Origen
Hematita*	Marrón Rojizo	sintético
Goethita*	Amarillo oscuro-marrón	sintético
Lepidocrita*	Naranja	sintético
Ferrihidrita*	Naranja-Marrón	sintético, natural
Akaganeita*	Marrón-Oscuro	sintético
Schwertmanita*	Naranja oscuro-amarillo	sintético, natural
Feroxita*	Marrón oscuro	sintético, natural
Maghemita*	Amarillo oscuro-marrón	sintético
Magnetita**	Negro	natural

*(Scheinost & Schwertmann, 1999)

** (Awwad & Salem, 2012)

1.1.3. Materiales híbridos

La síntesis de materiales híbridos ha ganado interés en los últimos años debido a su versatilidad en cuanto a su aplicación y la posibilidad de conjugar propiedades de dos elementos de naturaleza química diferente. La figura 1.3 muestra la evolución según la

fueron obtenidas de la base de datos de Scopus de la tasa de publicación de artículos científicos-tecnológicos que contienen dentro de sus palabras claves las palabras “*hybrid, materials* y *clay*”.

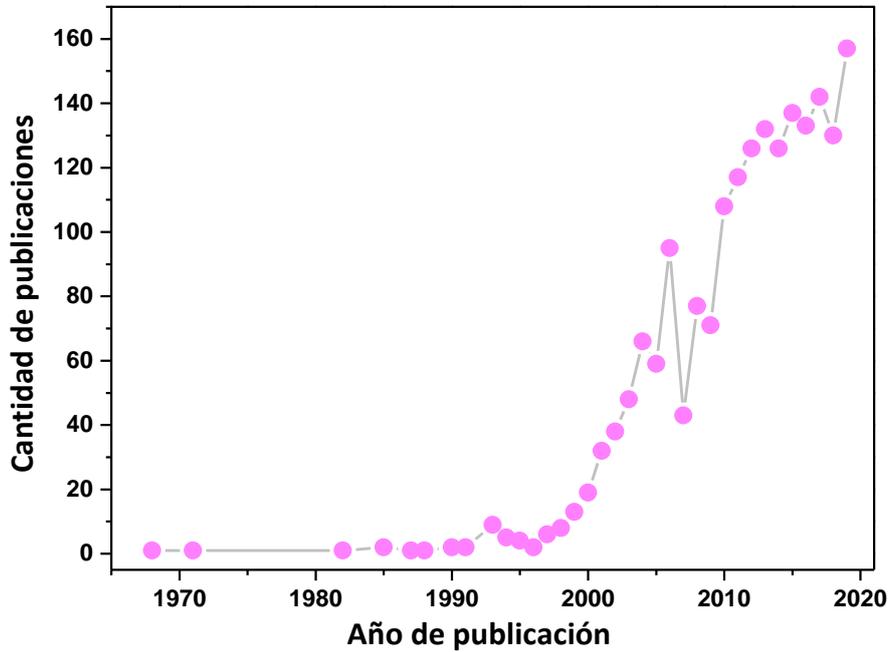


Figura 1.3. Tasa de publicación de artículos relacionados con la generación de materiales híbridos.

Fuente: Scopus.

Este tipo de materiales se conforman, a escala molecular, de dos componentes, uno orgánico y otro inorgánico. El componente orgánico es generalmente aportado por algún polímero como puede ser el poliacetileno, polipirrol o la polianilina aunque también se han desarrollado materiales híbridos utilizando líquidos iónicos o surfactantes (Barraqué et al., 2020; Gomez Romero, 2001; Morantes et al., 2020; Yarza et al., 2020; Yavir et al., 2019). El componente inorgánico seleccionado también es responsable de las propiedades finales del material, por esta razón son utilizados, grafeno, carbón y arcillas, entre otros, con el objetivo de impartir propiedades electroquímicas, de adsorción o como sistemas biocompatibles de transporte de drogas (Jafarbeglou et al., 2016; Ruiz-Hitzky et al., 2019; Sham & Notley, 2013; Sharma et al., 2019).

Los materiales compuestos o híbridos poseen propiedades específicas mejores a aquellas de cada componente individual y su nomenclatura está sujeta a varias

clasificaciones, para los fines de esta tesis, se establecerá un criterio basado en el tipo de interacción involucrado entre las fases para definirlos o caracterizarlos. Si la interacción entre las fases es limitada a enlaces débiles (interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno o interacciones de Van der Waals) es posible decir que las fases están “embebidas” unas en otras y el material resultante es un híbrido de clase I. Sin embargo, si las fuerzas de interacción involucradas corresponden a enlaces químicos (covalente, iónicos-covalentes o de coordinación) se trata de un híbrido de clase II (Gomez Romero, 2001). La combinación de matrices puramente inorgánicas para la generación de materiales es un campo carente de una clasificación unívoca, dado que no contempla la interrelación con alguna fase orgánica y no son necesariamente una mezcla de dos componentes, capaces de evidenciarse a simple vista para ser enmarcados en la definición de compositos académicamente aceptada (Jones, 1998). Durante esta tesis se utilizarán los términos compositos y materiales híbridos para referirse a los materiales formados por fases puramente inorgánicas e inorgánicas/orgánicas, respectivamente.

La utilización de las arcillas como soporte de partículas magnéticas para el desarrollo de materiales adsorbentes es actualmente de gran interés científico (Alekseeva et al., 2019; Barraqué et al., 2018; Feng et al., 2019; Ren et al., 2019). La incorporación de diferentes óxidos de hierro a un adsorbente que ha demostrado *per sé* ser muy versátil respecto de las características y el tipo de contaminantes que puede retener y cuyo valor en el mercado es relativamente bajo, genera la necesidad de pensar en los mecanismos de separación de las fases luego de finalizado el proceso de adsorción. Muchos de estos materiales revelan la capacidad de ser removidos de un medio acuoso mediante la aplicación de un campo magnético externo, eliminando así la manipulación directa y el riesgo a la salud que conlleva el tratamiento de los contaminantes en ellos retenidos. La combinación de nanopartículas magnéticas con arcillas también ha sido aplicada en inmovilización enzimática (Wang et al., 2013), materiales catalíticos (Jing et al., 2017; Praus et al., 2013); remediación ambiental y

para el diseño de materiales biocompatibles (Chang et al., 2016; Chen et al., 2016; Kalantari et al., 2015).

La modificación de arcillas montmorillonitas con diversas sustancias orgánicas, para generar las denominadas Organo montmorillonitas (Organo-Mt), es una técnica que ha logrado ampliar el rango de aplicaciones y las capacidades tecnológicas de las mismas generando así materiales híbridos con propiedades adsorbentes de sustancias orgánicas, inorgánicas y para su utilización como refuerzo de materiales, entre otras (Bocchio et al., 2020; Sadeghalvaad et al., 2019). Particularmente, los acoplamientos de compuestos de amonio cuaternarios de cadena larga a las Mt mediante reacciones de intercambio catiónico generan los materiales soportes denominados en esta tesis OXMt, en donde X simboliza la cantidad de sustancia orgánica respecto de la CIC de la Mt que contiene el material. Esta modificación mejora no sólo la adsorción de compuestos orgánicos, por incremento del número y el tipo de sitios no polares que generan interacciones más efectivas con moléculas orgánicas (Cubuk et al., 2015; Fatimah & Huda, 2013; Flores et al., 2017; Yarza et al., 2020), sino también promueve su mejor separación de la suspensión por el incremento del tamaño de partícula respecto de la Mt inicial (Bianchi et al., 2013). La intercalación de moléculas de surfactantes en el espacio interlaminar de la Mt también abre un abanico de posibilidades respecto de la caracterización de estos materiales. Su introducción en distintas cantidades respecto de la CIC de la Mt en cuestión genera diferentes arreglos u ordenamientos de estas moléculas dentro del espacio interlaminar que provoca la separación de las láminas que la componen (Figura 1.4). Estos ordenamientos fueron estudiados por He et al. y Schoonheydt et al. (He et al., 2005, 2006; Schoonheydt et al., 2018) quienes identificaron los arreglos monocapa, pseudotricapa y el arreglo tipo parafina. Estos cambios en el espesor de la intercapa pueden ser evidenciados a través de difracción de rayos X (DRX), mediante el análisis del pico correspondiente a la reflexión del plano 001 perpendicular al ordenamiento laminar.

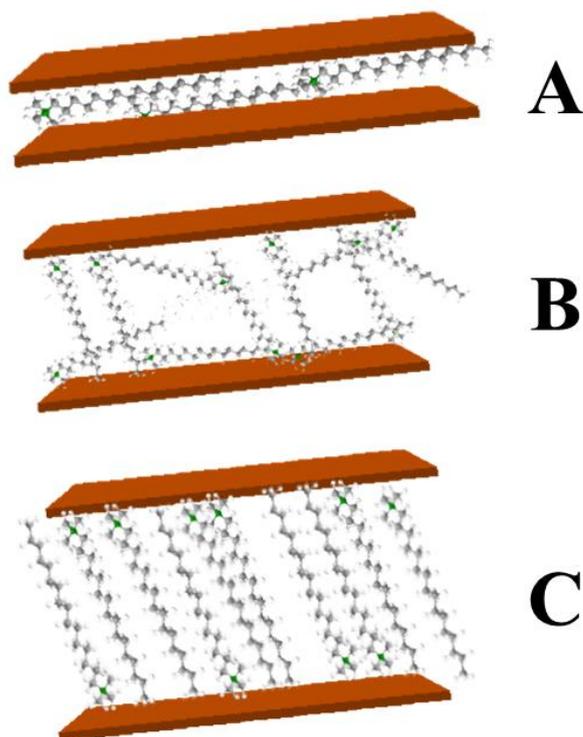


Figura 1.4. Ordenamiento de moléculas de HDTMA⁺ dentro del espacio interlaminar de la Mt del tipo monocapa (A), Pseudotricapa (B) y tipo parafina (C).

La incorporación de moléculas de surfactante en cantidades que superan la capacidad de intercambio de la Mt provoca la modificación de la carga superficial de la Mt por apantallamiento de la carga permanente negativa y la posterior expresión de la carga positiva de las cabezas catiónicas de los surfactantes. Esta carga superficial puede ser estimada mediante la determinación de la movilidad electroforética y convertida a valores de potencial zeta a través de las ecuaciones correspondientes.

Por otro lado, la asociación de otro tipo de moléculas en el espacio interlaminar de la Mt ha sido comprobada con el objetivo de obtener materiales híbridos que presenten una biocompatibilidad demostrada y que su utilización como adsorbente no represente un riesgo ambiental. Tal es así, que otros investigadores han logrado, por un lado, intercalar grafeno y lignocelulosa para utilizar los materiales obtenidos como adsorbentes de colorantes y Mn²⁺, respectivamente (An et al., 2018; Puri & Sumana, 2018). Por otro lado, la introducción de

urea en el espacio interlaminar de la Mt ha permitido pensar el compuesto como un fertilizante de liberación lenta (Golbashy et al., 2017) y la incorporación de quitosano posibilitó el desarrollo de films biodegradables con propiedades de barrera para empaques de alimentos (S. Wang & Jing, 2017). En este sentido, la intercalación de aminoácidos (AA) en la intercapa de la Mt para formar los materiales AAXMt (donde X representa la cantidad de materia orgánica respecto de la CIC en el material híbrido) se presenta como una posibilidad en cuanto al diseño de materiales adsorbentes de moléculas de naturaleza proteica. Estas biomoléculas ancladas en la superficie de la Mt pueden generar centros quirales que permitan la catálisis de ciertas reacciones, la purificación o la separación preferencial de moléculas de interés (Kollár et al., 2003), como puede ser la inmunoglobulina, molécula importante para el diagnóstico y tratamiento de una amplia variedad de enfermedades humanas (De Paiva et al., 2008).

La combinación de estas Organo-Mt con un nanomaterial magnético permite ampliar el espectro de contaminantes a ser adsorbidos para su posterior eliminación de los efluentes mediante la aplicación de un campo magnético evitando el contacto directo con el adsorbente contaminado. A su vez, admite pensar en la retención y recuperación de moléculas de interés científico-tecnológico para su posterior reutilización.

1.1.4. Efluentes con contenido proteico

Las aguas residuales generadas por las industrias mayoritariamente de productos alimenticios contienen alta carga orgánica, alta turbidez y en general un olor desagradable. La concentración de compuestos orgánicos en efluentes es generalmente medido en términos de demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT) (Aquino & Stuckey, 2002). Algunos otros parámetros, por ejemplo, biodegradabilidad, toxicidad biológica, capacidad de complejación de metales, etc. (Laabs et al., 2006; Sirivedhin & Gray, 2005b), también se utilizan para caracterizar la composición de los efluentes. Los estudios de materia orgánica que contiene nitrógeno en efluentes de aguas residuales incluyen una

cantidad de componentes, entre ellos proteínas y precursores de subproductos de desinfección como amonios cuaternarios (Pehlivanoglu-Mantas & Sedlak, 2008). Es probable también, que las proteínas de los efluentes varíen e incluyan proteínas que son recalcitrantes a algún tratamiento secundario de efluentes, por lo que son necesarias eliminar antes de su descarga. Estudios que han caracterizado la materia orgánica en los efluentes de aguas residuales y las aguas que reciben efluentes de aguas residuales de plantas de tratamiento doméstico, han identificado las proteínas como uno de los principales componentes orgánicos (Drewes & Croue, 2002; Holbrook, et al., 2005). En una publicación se informó que las proteínas constituían del 26 al 49% del total de carbono orgánico en la fase líquida de un biorreactor de membrana y una planta de lodos activados (Holbrook et al., 2004). Drewes & Croue (Drewes & Croue, 2002) encontraron evidencia de un aumento de aromaticidad, así como una mayor proporción de nitrógeno y carbono en el efluente de aguas residuales en comparación con la materia orgánica natural de una fuente de agua potable, indicativo de la presencia de proteínas. Particularmente, el exceso de carga de nitrógeno, (nutriente limitante conocido en aguas marinas) es ampliamente aceptado como la principal causa de eutrofización de aguas superficiales (Capriulo et al., 2002). Por lo tanto, estos efluentes no deben ser descargados a las aguas superficiales sin un tratamiento adecuado para prevenir impactos ambientales negativos.

Es conocido que las industrias con mayores efluentes con contenido proteico son las industrias alimenticias por lo que sería importante poder recuperarlos de los mismos, ya que pueden contener un gran valor nutricional. Entre las industrias alimenticias más importante se encuentran las que involucran el sector lácteo y el de procesado de carnes. El sector lácteo es uno de los sectores industriales más representativos del país; actualmente se registran 14.000 tambos, que destinan aproximadamente el 50 por ciento de su producción a la industria quesera. Los quesos, por lo tanto, constituyen hoy el principal destino de la leche en el caso de Argentina. Esta expansión de la industria láctea produce grandes volúmenes de suero lácteo o lactosuero, único subproducto remanente de la elaboración. El lactosuero

representa un producto residual indeseable que genera grandes problemas ambientales. Por cada Kg. de queso producido se desechan aproximadamente nueve litros de suero; se ha calculado que una industria quesera pequeña, produce una contaminación comparable a la de 36.000 personas. Sin embargo, este efluente desaprovechado constituye una importante fuente nutricional, ya que incluye en su composición un completo perfil de minerales, proteínas de alto valor biológico y representa una importante fuente de hidratos de carbono para la población.

En América Latina el lactosuero es aprovechable en mínimas cantidades para alimento de animales, como cerdos y bovinos, y la mayor parte es desechada a los ríos y lagunas, provocando un incremento en los niveles de contaminación de las zonas aledañas a las plantas queseras. En cambio, en Europa y Estados Unidos hace ya varios años comenzaron a aparecer en el mercado una variedad de productos a base de lactosuero, como bebidas, medicamentos, proteínas en polvo y quesos, entre otros, que aprovechan las bondades nutricionales de este efluente y solucionan en gran parte los problemas ambientales que provoca. A nivel nacional, son pocas las industrias lácteas que recolectan y utilizan el suero, y menos aun las que cuentan con condiciones higiénico-sanitarias necesarias para su manejo. Por lo tanto, en Argentina el aprovechamiento de este subproducto presenta un futuro prometedor, tanto como opción para cubrir programas de atención nutricional, como para el desarrollo de productos lácteos altamente nutritivos (Paez, et al., 2018).

La concentración de proteínas es a menudo demasiado baja para ser recuperada económicamente por procesos clásicos, como evaporación o secado por aspersión. Un tratamiento alternativo para las aguas residuales del procesamiento de carnes por ejemplo, es el uso de procesos de separación de membranas, en particular ultrafiltración y nanofiltración. Las ventajas de estos procesos sobre el proceso convencional de coagulación / floculación son la buena calidad del permeado que puede ser reciclado en la planta de procesamiento de alimento, así como recuperación y concentración simultánea de proteínas solubles (Afonso et al., 2004). Pero en general estos tratamientos necesitan un

equipamiento sofisticado y costoso donde el problema de taponado de los filtros conlleva a un mantenimiento constante. Por esta razón, los procesos de recuperación de proteínas de los efluentes, ya sea para reducir la carga orgánica o, para recuperarlas y darle un valor agregado mediante procesos adsortivos es una metodología que puede resultar una eficiente alternativa.

1.1.5. Albúmina sérica bovina

Las proteínas son macromoléculas constituidas por cadenas peptídicas conformadas por aminoácidos unidos entre sí por puentes peptídicos. Estas biomoléculas poseen una gran diversidad de acuerdo a las infinitas combinaciones de aminoácidos posibles que representan sus estructuras poliméricas. Esta diversidad es la que les otorga la variada funcionalidad con la que cuentan. Las proteínas en general, presentan estructuras más o menos complejas separadas en niveles, es así que se puede mencionar la estructura primaria conformada por las secuencias de aminoácidos que las componen (el orden y el número de aminoácidos) unidos entre sí por enlaces covalentes como el puente peptídico. La estructura secundaria, es el primer indicio de conformación estructural y está dada por el plegamiento de la cadena peptídica mediante la interacción por puentes hidrógeno entre átomos de los aminoácidos. De acuerdo a su estructura secundaria las proteínas pueden adoptar conformaciones de diferentes tipos como son, al azar, la α -hélice y la hoja- β , por ejemplo. La estructura terciaria de una proteína corresponde al acomodamiento tridimensional que adopta la misma. Esta disposición es dependiente de la posición de los aminoácidos que conforman las estructuras primarias, las fuerzas de repulsión y/o atracción entre los residuos de aminoácidos, puentes disulfuro y la naturaleza del medio en la cual se encuentra inmersa la proteína. Existen principalmente dos tipos de estructuras terciarias, las fibrosas y las globulares.

Las albúminas séricas son las proteínas que representan el 52-62% del total de las proteínas solubles en agua presentes en el plasma sanguíneo. Generalmente están

conformadas por una cadena peptídica simple compuesta de alrededor de 585 residuos de aminoácidos. En particular, la albúmina sérica bovina (ASB) es una proteína de estructura globular, con forma semejante a la de un corazón, en la cual las cadenas apolares (253 grupos no polares) se orientan preferencialmente hacia adentro del polímero evitando la interacción con el solvente (Figura 1.5). Su secuenciación completa corresponde a un total de 583 residuos de aminoácidos, a diferencia de la albúmina sérica humana que cuenta con 585 residuos, y también posee dos residuos de triptófano, lo que le otorga la propiedad de adsorción de la radiación a $\lambda = 295$ nm. La ASB posee una estructura secundaria preferentemente de α -helice (67%) siendo el resto del polipéptido una mezcla de subregiones flexibles sin presencia de hoja- β (Jahanban-Esfahlan et al., 2019). La ASB posee un peso molecular aproximado de 67000 Dalton y un punto isoeléctrico (PI) a pH 4,7. El punto isoeléctrico de una proteína se define como el pH al cual es incapaz de desplazarse por aplicación de un campo eléctrico debido a su carga neta igual a cero. Este parámetro es muy importante porque está relacionado con la solubilidad de la misma, generalmente a pH cercano al punto isoeléctrico las proteínas presentan un mínimo de solubilidad.

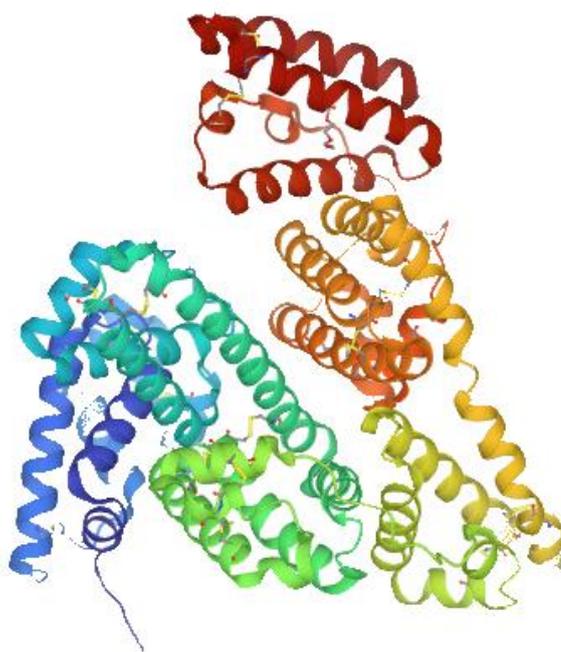


Figura 1.5. Representación de la estructura tridimensional de ASB determinada mediante difracción de rayos X. Fuente: RSCB Protein Data Bank.

La ASB es una proteína utilizada como proteína modelo en numerosas investigaciones científicas debido a que sus propiedades están completamente caracterizadas, es altamente soluble en agua y presenta gran similitud con la albúmina sérica humana (Li & Arakawa, 2019; Rauf & Anirudhan, 2020, 2020). Es por esto que será utilizada en esta tesis como una molécula modelo de contaminante proteico.

1.2. Hipótesis del trabajo de investigación

La Mt posee mostradas propiedades adsorbentes relacionadas con su carga superficial, su gran área específica y su capacidad de introducir diferentes moléculas en su espacio interlaminar mediante reacciones de intercambio catiónico. Si bien, su naturaleza es principalmente hidrofílica, mostrando una capacidad de hinchamiento importante, su modificación mediante reacciones de intercambio catiónico con moléculas de diferente origen le han permitido ser propuestas como adsorbentes de moléculas orgánicas (Han et al., 2019; Shen & Gao, 2019).

La funcionalización de montmorillonitas con grupos reactivos ($-\text{NH}_4^+$, $-\text{COOH}$) de naturaleza orgánica originaría adsorbentes con sitios superficiales con mayor afinidad hacia otras moléculas orgánicas.

La nucleación de nanopartículas magnéticas en la superficie de los adsorbentes para la obtención de materiales híbridos magnéticos permitiría mejorar la posterior separación del adsorbente contaminado de los efluentes de origen.

La dilucidación de los mecanismos de adsorción de albúmina sérica bovina por los adsorbentes magnéticos y la comprensión del efecto de las variables relacionadas en el proceso como son la temperatura, el pH y la fuerza iónica aportarían conocimiento a un campo de investigación experimental relacionado con la retención y/o inmovilización de proteínas, su reutilización y aplicación en técnicas de diagnóstico por ejemplo.

1.3. Objetivos

En esta tesis se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Obtener materiales soportes organo-Mt, por modificación de la superficie de una Mt por moléculas de HDTMA⁺ (OXMt) y DL-Alanina (AAXMt).
2. Optimizar las síntesis por variación de parámetros fisicoquímicos (pH, tiempo de contacto).
3. Caracterizar estructuralmente las organo-Mt obtenidas.
4. Funcionalizar las organo-Mt y la Mt natural mediante la nucleación de nanopartículas de Fe₃O₄ (Organo-Mt-Magnetita; Mt-Magnetita).
5. Caracterizar el composito y los materiales híbridos magnéticos obtenidos.
6. Evaluar la efectividad de adsorción de albúmina sérica bovina por el composito Mt-Magnético estudiando la influencia de variables fisicoquímicas para dilucidar el mecanismo de adsorción.
7. Proponer el uso de los materiales híbridos sintetizados como adsorbentes de otros contaminantes orgánicos como los colorantes Azul de Metileno, Rojo de Ponceau; metales pesados como el Cobalto y metaloides con gran impacto ambiental como el Arsénico.

1.4. Referencias

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., & Mentasti, E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37(7), 1619-1627. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00524-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00524-9)
- Afonso, M. D., Ferrer, J., & Bórquez, R. (2004). An economic assessment of proteins recovery from fish meal effluents by ultrafiltration. *Trends in food science & Technology*, 15(10), 506-512.
- Alekseeva, O. V., Rodionova, A. N., Noskov, A. V., & Agafonov, A. V. (2019). Bentonite/Magnetite Composite for Removal of Nitrofurazone. *Clays and Clay Minerals*, 67(6), 471-480. <https://doi.org/10.1007/s42860-019-00037-w>
- An, Y., Zhang, X., Wang, X., Chen, Z., & Wu, X. (2018). Nano@lignocellulose intercalated montmorillonite as adsorbent for effective Mn(II) removal from aqueous solution. *Scientific Reports*, 8(1), 10863. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29210-2>
- Awwad, A. M., & Salem, N. M. (2012). A green and facile approach for synthesis of magnetite nanoparticles. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(6), 208-213.
- Barraqué, F., Montes, L., Fernandez, M., Candal, R., Mercader, R., & Torres Sanchez, R. (2020). 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. *Applied Physics A*.
- Barraqué, F., Montes, M. L., Fernández, M. A., Mercader, R. C., Candal, R. J., & Torres Sánchez, R. M. (2018). Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic-organo-montmorillonite: Surface sites involved on cobalt sorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 466, 376-384.
- Bayrakci, M., Gezici, O., Bas, S. Z., Ozmen, M., & Maltas, E. (2014). Novel humic acid-bonded magnetite nanoparticles for protein immobilization. *Materials Science and Engineering: C*, 42, 546-552. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.05.066>
- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140(2), 114-131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
- Bianchi, A. E., Fernández, M., Pantanetti, M., Viña, R., Torriani, I., Sánchez, R. M. T., & Punte, G. (2013). ODTMA+ and HDTMA+ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Applied Clay Science*, 83-84, 280-285. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.032>
- Bocchio, J. A., Escobar, M. M., & Quagliano Amado, J. C. (2020). Ablative Properties of Polyurethanes Reinforced with Organoclay. *Polymer Engineering & Science*, 60(3), 630-635.
- Caccamo, M. T., Mavilia, G., Mavilia, L., Calandra, P., Lombardo, D., & Magazù, S. (2020). Thermal investigation of montmorillonite/BSA by Fourier Transform InfraRed Spectroscopy measurements. *AIMS Biophysics*, 7(4), 248.

Tesis doctoral Facundo Barraqué
Año 2020

- Capriulo, G. M., Smith, G., Troy, R., Wikfors, G. H., Pellet, J., & Yarish, C. (2002). The planktonic food web structure of a temperate zone estuary, and its alteration due to eutrophication. *Nutrients and eutrophication in estuaries and coastal waters*. 263-333.
- Chang, J., Ma, J., Ma, Q., Zhang, D., Qiao, N., Hu, M., & Ma, H. (2016). Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, 119, 132-140. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.038>
- Chen, L., Zhou, C. H., Fiore, S., Tong, D. S., Zhang, H., Li, C. S., Ji, S. F., & Yu, W. H. (2016). Functional magnetic nanoparticle/clay mineral nanocomposites: Preparation, magnetism and versatile applications. *Applied Clay Science*, 127-128, 143-163. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.009>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. John Wiley & Sons.
- Cubuk, O., Caglar, B., Topcu, C., Coldur, F., Sarp, G., Tabak, A., & Sahin, E. (2015). Structural characterization of hexadecyltrimethylammonium-smectite composites and their potentiometric electrode applications. *Applied Surface Science*, 338, 99-112. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.110>
- Czimerová, A., Bujdák, J., & Dohrmann, R. (2006). Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites. *Applied Clay Science*, 34(1), 2-13. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.008>
- De Paiva, L. B., Morales, A. R., & Díaz, F. R. V. (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied clay science*, 42(1-2), 8-24.
- Drewes, J. and Croue, J.-P. (2002) New approaches for structural characterization of organic matter in drinking water and wastewater effluents. *Water Science and Technology*. 2: 1-10.
- Fatimah, I., & Huda, T. (2013). Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene. *Applied Clay Science*, 74, 115-120. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.002>
- Feng, G., Ma, J., Zhang, X., Zhang, Q., Xiao, Y., Ma, Q., & Wang, S. (2019). Magnetic natural composite Fe₃O₄-chitosan@bentonite for removal of heavy metals from acid mine drainage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 538, 132-141. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.087>
- Flores, F. M., Undabeytia López, T., Morillo González, E., & Torres Sánchez, R. M. (2017). *Pyrimethanil adsorption on montmorillonite and organo-montmorillonite. Kinetic and equilibrium study*. <http://dx.doi.org/10.13039/501100003074>
- Flores, Federico M., Undabeytia, T., Morillo, E., & Torres Sánchez, R. M. (2017). Technological applications of organo-montmorillonites in the removal of pyrimethanil from water: Adsorption/desorption and flocculation studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(16), 14463-14476. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9016-3>
- Galindo-González, C., de Vicente, J., Ramos-Tejada, M. M., López-López, M. T., González-Caballero, F., & Durán, J. D. G. (2005). Preparation and Sedimentation Behavior in Magnetic Fields of

- Magnetite-Covered Clay Particles. *Langmuir*, 21(10), 4410-4419. <https://doi.org/10.1021/la047393q>
- Gamba, M., Flores, F. M., Madejová, J., & Torres Sánchez, R. M. (2015). Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(5), 1529-1538. <https://doi.org/10.1021/ie5035804>
- Golbashy, M., Sabahi, H., Allahdadi, I., Nazokdast, H., & Hosseini, M. (2017). Synthesis of highly intercalated urea-clay nanocomposite via domestic montmorillonite as eco-friendly slow-release fertilizer. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 63(1), 84-95. <https://doi.org/10.1080/03650340.2016.1177175>
- Gomez-Romero, P. (2001). Hybrid Organic-Inorganic Materials—In Search of Synergic Activity. *Advanced Materials*, 13(3), 163-174. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200102\)13:3<163::AID-ADMA163>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200102)13:3<163::AID-ADMA163>3.0.CO;2-U)
- Han, H., Rafiq, M. K., Zhou, T., Xu, R., Mašek, O., & Li, X. (2019). A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 369, 780-796. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.003>
- He, H., Ding, Z., Zhu, J., Yuan, P., Xi, Y., Yang, D., & Frost, R. L. (2005). Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 53(3), 287-293. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530308>
- He, H., Frost, R. L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., & Kloprogge, J. T. (2006). Changes in the morphology of organoclays with HDTMA+ surfactant loading. *Applied Clay Science*, 31(3), 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.011>
- Holbrook, R.D.; Love, N.G.; Novak, J.T. (2004) Sorption of 17 β -Estradiol and 17 α -Ethinylestradiol by Colloidal Organic Carbon Derived from Biological Wastewater Treatment Systems. *Environmental Science and Technology*, 38, 3322-3329.
- Holbrook, R.D.; Breidenich, J.; Derosé, P. (2005) Impact of Reclaimed Water on Select Organic Matter Properties of a Receiving Stream- Fluorescence and Perylene Sorption Behavior. *Environmental Science and Technology*. 39, 6453-6460.
- Jaber, M., Lambert, J.-F., & Balme, S. (2018). 8—Protein adsorption on clay minerals. En R. Schoonheydt, C. T. Johnston, & F. Bergaya (Eds.), *Developments in Clay Science* (Vol. 9, pp. 255-288). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00008-1>
- Jafarbeglou, M., Abdouss, M., Shoushtari, A. M., & Jafarbeglou, M. (2016). Clay nanocomposites as engineered drug delivery systems. *RSC advances*, 6(55), 50002-50016.
- Jahanban-Esfahlan, A., Ostadrahimi, A., Jahanban-Esfahlan, R., Roufegarinejad, L., Tabibiazar, M., & Amarowicz, R. (2019). Recent developments in the detection of bovine serum albumin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 138, 602-617. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.096>
- Jing, G., Sun, Z., Ye, P., Wei, S., & Liang, Y. (2017). Clays for heterogeneous photocatalytic decolorization of wastewaters contaminated with synthetic dyes: A review. *Water Practice and Technology*, 12(2), 432-443. <https://doi.org/10.2166/wpt.2017.046>

Tesis doctoral Facundo Barraqué
Año 2020

- Jones, R. M. (1998). *Mechanics of composite materials*. CRC press.
- Kalantari, K., Ahmad, M. B., Fard Masoumi, H. R., Shameli, K., Basri, M., & Khandanlou, R. (2015). Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe₃O₄/montmorillonite nanocomposite using response surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 192-198. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.10.025>
- Kollár, T., Pálinkó, I., Kónya, Z., & Kiricsi, I. (2003). Intercalating amino acid guests into montmorillonite host. *Journal of Molecular Structure*, 651-653, 335-340. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00109-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00109-1)
- Laabs, C., Amy, G., Jekel, M. (2006). Understanding the size and character of fouling-causing substances from effluent organic matter (EfOM) in low-pressure membrane filtration. *Environmental Science and Technology*. 40, 4495–4499.
- Li, C., & Arakawa, T. (2019). Application of native polyacrylamide gel electrophoresis for protein analysis: Bovine serum albumin as a model protein. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 566-571. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.090>
- Lombardi, B., Baschini, M., & Sánchez, R. T. (2003). Optimization of parameters and adsorption mechanism of thiabendazole fungicide by a montmorillonite of North Patagonia, Argentina. *Applied clay science*, 24(1-2), 43-50.
- Magnoli, A. P., Tallone, L., Rosa, C. A. R., Dalcero, A. M., Chiacchiera, S. M., & Torres Sanchez, R. M. (2008). Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin. *Applied Clay Science*, 40(1), 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.07.007>
- Mahvi, A. H., & Dalvand, A. (2020). Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of Direct Red 23 dye from aqueous solution using montmorillonite nanoclay. *Water Quality Research Journal*, 55(2), 132-144.
- Morantes, C. F., Yarza, F., Montes, M. L., Mercader, R. C., Curutchet, G., & Torres Sánchez, R. M. (2020). Sorbent Materials Characterization Based on Mechanical or Thermal Pretreated Montmorillonite Modified by Surfactant Loading for Improved Chromium Retention. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(1), 29. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-4403-7>
- Paez, R. B., Granata, V., DeVito, M., Karlen, J., & Taverna, M. A. (2018). Modelos de optimización aplicados al aprovechamiento de lactosuero en pymes de Santa Fe.
- Parisi, F., Lazzara, G., Merli, M., Milioto, S., Princivale, F., & Sciascia, L. (2019). Simultaneous removal and recovery of metal ions and dyes from wastewater through montmorillonite clay mineral. *Nanomaterials*, 9(12), 1699.
- Pecini, E. M. (2018). *Preparación y caracterización de partículas de magnetita soportadas sobre láminas de montmorillonita: Uso en la remoción de aniones y cationes de interés ambiental*. <http://repositoriodigital.uns.edu.ar/handle/123456789/4497>
- Pehlivanoglu, E.; Sedlak, D.L. (2004) Bioavailability of Wastewater-derived Organic Nitrogen to the alga *Selenastrum capricornutum*. *Water Research*. 38, 3189-3196.
- Praus, P., Turicová, M., Karlíková, M., Kvítek, L., & Dvorský, R. (2013). Nanocomposite of montmorillonite and silver nanoparticles: Characterization and application in catalytic reduction

- of 4-nitrophenol. *Materials Chemistry and Physics*, 140(2), 493-498. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.03.059>
- Puri, C., & Sumana, G. (2018). Highly effective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, 166, 102-112. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.012>
- Rauf, T. A., & Anirudhan, T. S. (2020). Synthesis and characterization of sulphonic acid ligand immobilized Aminopropyl silanetriol copolymer and evaluation of its Bovine serum albumin adsorption efficiency. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.524>
- Ray, S. S. (2013). *Clay-containing polymer nanocomposites: From fundamentals to real applications*. Newnes.
- Ren, S., Deng, J., Meng, Z., Wang, T., Xie, T., & Xu, S. (2019). Enhanced removal of phenol by novel magnetic bentonite composites modified with amphoteric-cationic surfactants. *Powder Technology*, 356, 284-294. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.08.024>
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Wicklein, B., Castro-Smirnov, F. A., & Aranda, P. (2019). Clay-based biohybrid materials for biomedical and pharmaceutical applications. *Clays and Clay Minerals*, 67(1), 44-58. <https://doi.org/10.1007/s42860-019-0005-0>
- Sadeghalvaad, M., Dabiri, E., Zahmatkesh, S., & Afsharimoghadam, P. (2019). Preparation and properties evaluation of nitrile rubber nanocomposites reinforced with organo-clay, CaCO₃, and SiO₂ nanofillers. *Polymer Bulletin*, 76(8), 3819-3839.
- Scheinost, A., & Schwertmann, U. (1999). Color identification of iron oxides and hydroxysulfates: Use and limitations. *Soil Science Society of America Journal*, 63(5), 1463-1471.
- Schmidt, M. P., & Martínez, C. E. (2016). Kinetic and Conformational Insights of Protein Adsorption onto Montmorillonite Revealed Using in Situ ATR-FTIR/2D-COS. *Langmuir*, 32(31), 7719-7729. Scopus. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00786>
- Schoonheydt, Robert, Johnston, C. T., & Bergaya, F. (2018). *Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals*. Elsevier.
- Sham, A. Y. W., & Notley, S. M. (2013). A review of fundamental properties and applications of polymer-graphene hybrid materials. *Soft Matter*, 9(29), 6645-6653. <https://doi.org/10.1039/C3SM00092C>
- Sharma, M., Joshi, M., Nigam, S., Shree, S., Avasthi, D. K., Adelung, R., Srivastava, S. K., & Mishra, Y. K. (2019). ZnO tetrapods and activated carbon based hybrid composite: Adsorbents for enhanced decontamination of hexavalent chromium from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 358, 540-551.
- Shen, T., & Gao, M. (2019). Gemini surfactant modified organo-clays for removal of organic pollutants from water: A review. *Chemical Engineering Journal*, 375, 121910. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121910>
- Sirivedhin, T., Gray, K.A. (2005b). Part I. Identifying anthropogenic markers in surface waters influenced by treated effluents: a tool in potable water reuses. *Water Research*. 39, 1154–1164.

Tesis doctoral Facundo Barraqué
Año 2020

- Wang, S., & Jing, Y. (2017). Effects of formation and penetration properties of biodegradable montmorillonite/chitosan nanocomposite film on the barrier of package paper. *Applied Clay Science*, 138, 74-80. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.037>
- Wang, Z., Yue, T., Yuan, Y., Cai, R., Niu, C., & Guo, C. (2013). Kinetics of adsorption of bovine serum albumin on magnetic carboxymethyl chitosan nanoparticles. *International journal of biological macromolecules*, 58, 57-65.
- Wu, W., He, Q., & Jiang, C. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Research Letters*, 3(11), 397-415. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>
- Yarza, F., Morantes, C. F., Montes, M. L., Bellotti, N., Salduondo, J., Yapar, S., Cravero, F., & Torres Sánchez, R. M. (2020). Quantification of the distribution of cetylpyridinium chloride on the external and internal surfaces of montmorillonite: Relevance in antifungal activity assessment. *Materials Chemistry and Physics*, 123390. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123390>
- Yavir, K., Marcinkowski, Ł., Marcinkowska, R., Namieśnik, J., & Kloskowski, A. (2019). Analytical applications and physicochemical properties of ionic liquid-based hybrid materials: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1054, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.10.061>
- Zhou, X., Shi, Y., Ren, L., Bao, S., Han, Y., Wu, S., Zhang, H., Zhong, L., & Zhang, Q. (2012). Controllable synthesis, magnetic and biocompatible properties of Fe₃O₄ and α-Fe₂O₃ nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 196, 138-144. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.025>

Capítulo 2. Síntesis y caracterización de materiales soportes. Generación de adsorbentes magnéticos.

2.1. Introducción

En el presente capítulo se describe principalmente la síntesis de los materiales magnéticos. Esta etapa forma parte de uno de los objetivos generales del trabajo de tesis, consistente en la obtención de un adsorbente híbrido (inorgánico/orgánico) con respuesta magnética. Las propiedades magnéticas se deben a la presencia de un componente magnético generado sobre la superficie de un soporte determinado. La preparación de estos sistemas mixtos combina varias estrategias de síntesis, que serán discutidas en este capítulo. Empleando como base la experiencia del grupo de investigación en la modificación superficial de montmorillonitas (Mt) para la retención de contaminantes, se sintetizaron compuestos formados por Mt intercambiadas con una amina cuaternaria como el bromuro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMA-Br). Estos productos son conocidos ampliamente como organoarcillas, las cuales en virtud de sus propiedades fisicoquímicas, han sido aplicadas de manera efectiva para la retención de diversos contaminantes (Flores et al., 2017, 2020; Gamba et al., 2015). En el campo de la modificación de las Mt para proporcionarle diferentes propiedades, se encuentra muy difundido en la bibliografía científica, el reemplazo de aminas cuaternarias por moléculas más amigables con el medio ambiente. En este sentido se ha propuesto, en esta tesis, la introducción de aminoácidos para generar sistemas híbridos. Dado que los aminoácidos conforman las unidades estructurales de las proteínas,

estos sistemas híbridos resultan promisorios para la inmovilización, separación y purificación de compuestos de origen biológico (principalmente proteicos), debido a las posibles interacciones entre los aminoácidos y las proteínas. La comprensión de estas interacciones permitiría preparar sistemas adecuados para una remoción eficiente de proteínas en solución (Rak et al., 1982). En función de lo anterior, en el curso de la tesis, también se ha propuesto la síntesis de Mt intercambiada con diferentes cantidades de DL-Alanina para mejorar la afinidad de la Mt por contaminantes de origen proteico.

En particular, la metodología de síntesis del material magnético fue seleccionada en base al análisis realizado por (Bruce et al., 2004) de tres vías de síntesis diferentes para obtener compositos de sílice - magnetita. Estos autores concluyen que la hidrólisis oxidativa de sales de Fe^{2+} en medio alcalino es el método que permite obtener nanopartículas con mejor estabilidad química, menor velocidad de sedimentación y adecuadas propiedades magnéticas. Propiedades todas ellas, sumamente importantes en la generación de adsorbentes de contaminantes de medios acuosos. Si bien el método seleccionado para el desarrollo de este trabajo de tesis fue la hidrólisis oxidativa de Fe^{2+} en medio alcalino, se evaluó también la técnica de coprecipitación, primando en la selección del método de síntesis, la respuesta magnética alcanzada en los productos obtenidos.

Los materiales utilizados como soporte (Mt y Mt intercambiada con moléculas orgánicas) fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, potencial zeta y microscopía electrónica de barrido. En este capítulo se realiza una pequeña introducción teórica de los métodos de caracterización y las técnicas utilizadas, sin embargo, estas son descriptas en mayor detalle en los anexos correspondientes. Los resultados de estas caracterizaciones no solo de los soportes originales, sino de los productos obtenidos (capítulo 3) permitieron, obtener información acerca de los sitios superficiales utilizados en la nucleación del material magnético y así optimizar las síntesis en post de obtener materiales con mejores propiedades.

2.2. Síntesis del compuesto Montmorillonita Magnética (MtMag)

Para optimizar la síntesis de la MtMag se realizaron una serie de ensayos preliminares que permitieron determinar la influencia de las características estructurales de diferentes Mt en la eficiencia de eliminación/retención de electrolitos luego del agregado de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para ser potencialmente utilizadas como materiales soportes de nanopartículas magnéticas.

En un procedimiento posterior, la Mt seleccionada de acuerdo a los ensayos previos, se utilizó en tres test diferentes para evaluar el efecto del agregado de reactivos necesarios para la síntesis de magnetita y el efecto en el producto final que podría significar cambiar el tipo de catión (Na^+ por K^+) en los precursores.

Para el primer ensayo se utilizaron tres Mt de distintos proveedores y origen (Castiglioni Pes & Cía., Río Negro, Argentina, denominada Mt-Cast, y dos provistas por Sigma Aldrich y procedentes de Wisconsin, USA, identificadas como Mt-KSF y Mt-K10. La tabla 2.1 resume las propiedades de las Mt mencionadas, en la misma se observan distintos valores de CIC entre ellas y una importante variación en el valor de las áreas superficiales obtenidas mediante adsorción de N_2 , esto puede deberse a la diferente composición o diferencias en el tamaño de grano de las muestras comparadas de acuerdo a su origen.

A su vez, en la tabla 2.2 se observa el contenido de los cationes más importantes (expresados a través de sus óxidos) para cada Mt. Es así, que el contenido de Fe es constante en las tres Mt, pero la Mt-Cast mostró una cantidad considerablemente mayor de los cationes de intercambio (Na^+ y Ca^{2+}) respecto de Mt-KSF y Mt-K10. Por el contrario, el contenido de potasio y de magnesio fue mayor para la Mt-K10 y Mt-KSF, que para Mt-Cast.

En estas muestras, se realizó el análisis de la eficiencia en la eliminación/retención de los iones SO_4^{2-} , Fe^{2+} y Fe^{+3} , mediante medidas conductimétricas, después de cada lavado del sólido. Además, la presencia de hierro en la intercapa, se determinó por la modificación del

espacio basal, a través de DRX, y el contenido de hierro total, utilizando fluorescencia de rayos X, previamente y posteriormente al tratamiento con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 2.1. Valores de capacidad de intercambio catiónico (CIC) y área superficial medida por adsorción de N_2 informadas en bibliografía para cada Mt.

	CIC (meq g⁻¹)	A_{Bet} (m² g⁻¹)
Mt-Cast	0,825 ^a	34 ^d ; 65,5 ^e
Mt-KSF	0,60 ^b	20-40 ^f ; 128 ^g ; 128 ^b
Mt-K10	0,963 ^c	220-270 ^f ; 270 ^c ; 223 ^g

^a(Gamba et al., 2015); ^b (Silva et al., 2012); ^c(Galamboš et al., 2010); ^d(Magnoli et al., 2008); ^e(Zelaya Soulé et al., 2019); ^f(Jiang, & Zeng, 2003); ^g(Pereira et al., 2013)

Tabla 2.2. Contenido de principales iones expresados como sus respectivos óxidos para cada Mt.

	Na₂O	K₂O	CaO	MgO	Fe₂O₃	Fuente
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
Mt-Cast	3,35	0,26	1,08	2,80	4,75	(Magnoli et al., 2008)
Mt-KSF	0,10	1,04	0,08	3,10	4,98	(Jiang, & Zeng, 2003)
Mt-K10	0,12	1,55	-	2,06	4,67	(Jiang, & Zeng, 2003)

El procedimiento de este primer ensayo preliminar consistió en dispersar en 500,0 mL de una solución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M, 2,5 g de cada Mt (Mt-Cast, Mt-KSF y Mt-K10), manteniendo la agitación (600 rpm) durante 2 horas. Transcurrido este tiempo cada muestra fue centrifugada (15 minutos, 12000 rpm) y el sólido fue re-dispersado en agua destilada y lavado dos veces. La evaluación de la presencia de electrolitos, se realizó midiendo la conductividad del sobrenadante inicial (Lavado 0) y de los sobrenadantes obtenidos luego de cada lavado (Tabla 2.3). Los valores de las temperaturas indicadas en la Tabla 2.3, están

dentro de un rango que puede considerarse constante, de manera que su influencia sobre las medidas de conductividad también lo es (Miller et al., 1988).

Tabla 2.3. Valores de conductividad de los sobrenadantes después de cada lavado, de las muestras indicadas.

	Mt- Cast		Mt-K10		Mt-KSF	
	H (μS/cm)	T (°C)	H (μS/cm)	T (°C)	H(μS/cm)	T (°C)
Lavado 0	1621	22,9	140,8	23,8	2440	22,9
Lavado 1	71,1	23,8	98,8	25,9	136,0	22,5
Lavado 2	8,4	25,4	12,8	22,9	29,0	25,2

*El Lavado 0 corresponde al sobrenadante obtenido luego de la primera separación.

Debido a que la conductividad de una solución conteniendo SO_4^{2-} en concentración 0,3 M es superior a 3900 $\mu\text{S/cm}$ (Varley & Chin, 1970), los valores de conductividad obtenidos en el primer sobrenadante (Lavado 0) de cada producto del ensayo, indican una eliminación diferente de los iones (Fe^{+2} , Fe^{3+} y $(\text{SO}_4)^{2-}$) y una consecuente retención de los mismos en las muestras utilizadas. A su vez, a nuestros sistemas se agregó una cantidad significativa de Fe ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,3 M), el cual modifica también los valores de conductividad debido a que podría haberse retenido en el espacio interlaminar de las arcillas. Las cantidades de SO_4^{2-} y Fe^{2+} retenidos por las muestras evaluadas, en principio, parecen indicar un orden que podría correlacionarse con los valores de CIC de las mismas (Tabla 2.1). Es decir, la arcilla con mayor CIC (Mt-K10), retuvo mayor cantidad de iones antes del primer lavado, sin embargo, la mayor retención de iones después del segundo lavado (indicada por el menor valor de conductividad del sobrenadante) es alcanzada por la Mt-Cast.

La técnica de difracción de rayos X aplicada al estudio de los minerales arcillosos se utiliza para definir las fases presentes en los materiales mediante la comparación del

difractograma obtenido con los de una base de datos o de la bibliografía. Además, brinda información del espacio basal, asociado a la distancia entre dos láminas T:O:T y su intercapa, a través del análisis del pico de difracción correspondiente al plano 001 de la Mt. El valor de ángulo (2θ) correspondiente a esta reflexión permite determinar el espesor del espacio interlaminar o intercapa como se describe en el Anexo I, Sección 1 (He et al., 2006).

Los patrones de difracción parciales ($4^\circ < 2\theta < 11^\circ$) que se muestran en la figura 2.1 A y B corresponden a las tres Mt antes y después del tratamiento con la solución de Fe^{2+} y de los correspondientes lavados. La Mt-Cast posee como valor principal de d_{001} inicial de 1,3 nm. Luego de la exposición a la solución ferrosa, la muestra presentó un valor de 1,5 nm, además de un ensanchamiento de dicho pico. La determinación del ensanchamiento de la intercapa indicó un valor de 0,2 nm para la muestra Mt-Cast lo que podría reflejar el ingreso de iones Fe^{2+} o Fe^{+3} en el espacio interlaminar (Bourlinos et al., 2000; Luengo et al., 2011). La Mt-KSF mostró un ensanchamiento menor (0,1 nm) lo cual no permite descartar un intercambio similar de sus iones en la intercapa. Por su parte la Mt-K10 evidencia la aparición de un pico ancho y con muy baja intensidad alrededor de 1,5 nm con el tratamiento, lo cual indica también la posibilidad de ingreso del Fe en la intercapa de la arcilla.

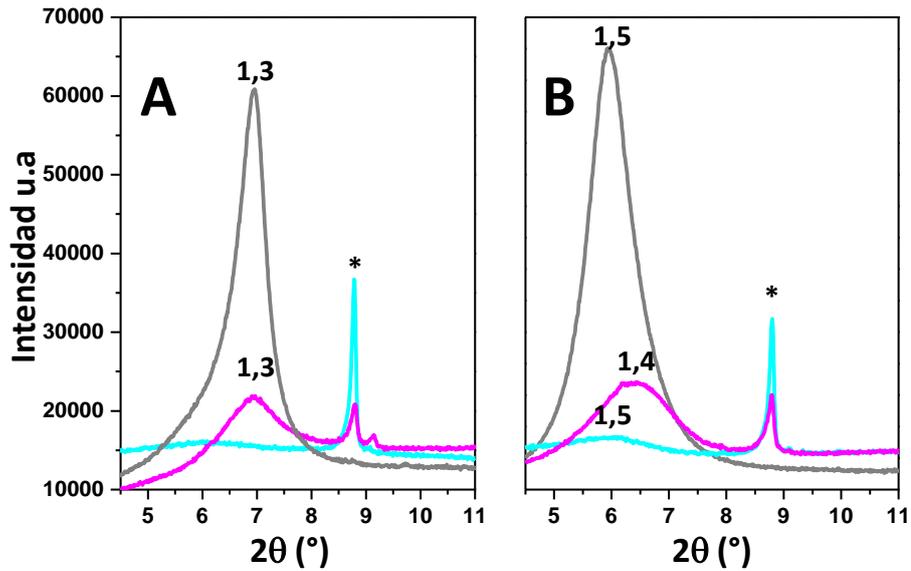


Figura 2.1. Difractogramas parciales antes (A) y después (B) del tratamiento con Fe^{2+} para Mt-Cast (Gris), Mt-KSF (Magenta) y Mt-K10 (Cian). Los números indican la distancia d_{001} en nm y el signo * corresponde a la fase Muscovita presente como impureza de la Mt-KSF y Mt-K10.

La modificación del contenido de hierro en las muestras antes y después de este tratamiento con la solución de Fe^{2+} fue determinada mediante análisis por fluorescencia de rayos X. Esta técnica no destructiva permite el análisis cualitativo y cuantitativo de elementos químicos basado en la medición de la longitud de onda e intensidades de las líneas espectrales producidas al des-excitar un átomo (ver Anexo 1, sección 5). Los resultados obtenidos (Figura 2.2) indican que el tratamiento efectuado en la muestra Mt-Cast genera un aumento notable en el contenido de hierro total (prácticamente se duplica), mientras que en la muestra Mt-K10 aumenta ligeramente y en la Mt-KSF, el contenido de hierro permanece casi constante.

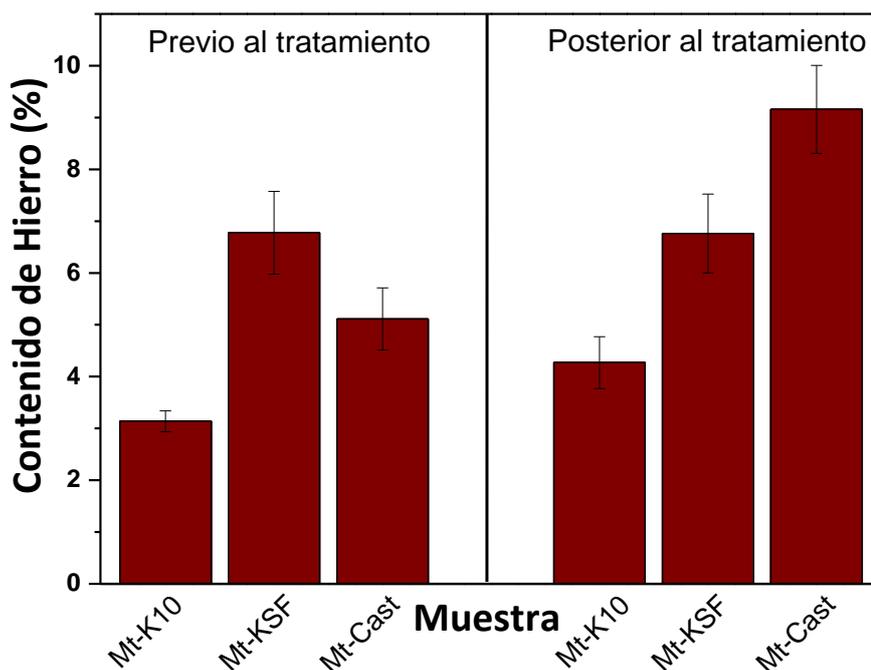


Figura 2.2. Contenido de hierro medido por fluorescencia de rayos X de las muestras indicadas antes y después del tratamiento con la solución de Fe^{2+} .

Basados en los resultados obtenidos en esta sección que indican una mejor eficiencia en los lavados, el mayor ensanchamiento de la intercapa y el más alto contenido de hierro después del tratamiento, se decidió utilizar la montmorillonita provista por Castiglioni Pes & Cía como la más apropiada para este trabajo de tesis. Particularmente, la Mt-Cast posee una fórmula estructural $[(\text{Si}_{3,89}\text{Al}_{0,11})(\text{Al}_{1,43}\text{Fe}_{0,26}\text{Mg}_{0,30})]\text{Na}_{0,30}\text{Ca}_{0,09}\text{K}_{0,01}$, un punto isoelectrico a $\text{pH}= 2,7$ y área superficial total determinada por adsorción de vapor de agua de $358,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Magnoli et al., 2008).

A continuación se presentan una serie de test cualitativos con el fin de determinar la influencia sobre la generación del material magnético que puede tener:

- la utilización de reactivos que presenten o no un grado oxidación previa a su utilización en la hidrólisis oxidativa de sales de Fe^{2+} en medio alcalino;
- la localización de los iones Fe^{2+} sobre el soporte previa a su parcial oxidación para la nucleación del material magnético

- la importancia del agregado de agentes oxidantes extras al O₂ presente en el aire.

Debido a que la coloración de los óxidos de hierro es representativo de la formación de fases que contienen hematita y/o magnetita (Schwertmann & Cornell, 2008), se utilizó esta característica para una rápida identificación de la composición de los productos obtenidos a través de estos tests.

Primer test:

El primer ensayo, consistió en dispersar 2,5 g de Mt previamente expuesta a una solución de FeSO₄·7H₂O 0,3 M durante dos horas, separada por filtración y lavada dos veces en 450,0 mL de agua destilada. Con lo cual se intentaría limitar la cantidad de Fe, al presente sólo en el espacio interlaminar. Luego se agregaron 25,0 mL de solución del agente oxidante (KNO₃ 0,49 M) y 25,0 mL de la base (KOH 1,25 M). Inmediatamente, se observó un cambio de coloración de la suspensión hacia una tonalidad verdosa, la cual indicaría la presencia de fases de Fe intermediarias en la síntesis de magnetita. El aumento de la temperatura hasta 90 °C no permitió identificar la coloración negra correspondiente a la formación de magnetita (Schwertmann & Cornell, 2008). Finalmente, se obtuvo un producto con coloración naranja (propia de óxidos de Fe³⁺) (Figura 2.3A) sin respuesta magnética ante la exposición de un imán de neodimio.

La realización de este ensayo permitió concluir que probablemente el Fe retenido en la intercapa de la Mt, luego de los lavados no es suficiente o no está disponible para ser oxidado y formar núcleos de partículas magnéticas. Además la ausencia de los iones SO₄²⁻ podría también tener una influencia negativa en el resultado del test.

Segundo test:

El segundo test consistió en dispersar y mantener 2,5 g de Mt en 450,0 mL de una solución de FeSO₄·7H₂O 0,3 M en agitación durante una semana exponiéndola así al oxígeno presente en la atmósfera. Luego, a una alícuota de esta dispersión, se le agregó 25,0 mL de solución de KOH 1,25 M para evidenciar el efecto de la ausencia del agente

oxidante (KNO_3). El resultado obtenido fue una dispersión de color naranja y el producto luego del calentamiento a $90\text{ }^\circ\text{C}$ fue un sólido rojizo (indicativo de presencia de hematita y/o maghemita) con una leve respuesta magnética (Figura 2.3B).

Tercer test:

A una segunda alícuota de la dispersión anterior (2,5 g Mt con 450 mL solución $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M en contacto durante una semana), se le agregaron 25,0 mL de KNO_3 0,49 M y 25,0 mL de KOH 1,25 M indicados como necesarios en la síntesis de Magnetita (Regazzoni, 1984b). La dispersión se tornó rápidamente de coloración gris. Luego de incrementar la temperatura hasta $90\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvo un sólido de color rojizo (indicativo de presencia de hematita y/o maghemita) también con baja respuesta magnética (Figura 2.3C).

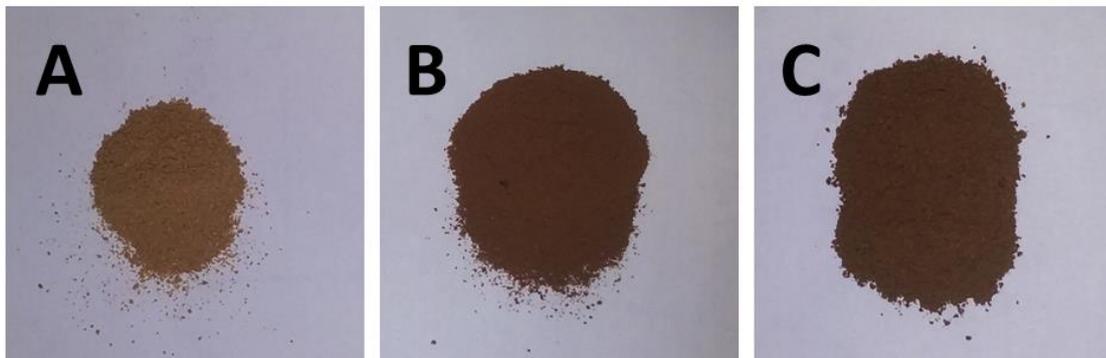


Figura 2.3. Sólidos productos de los test efectuados. A) Primer test, B) Segundo test y C) Tercer test.

Como resultado de estos ensayos preliminares se puede concluir que: el primer test realizado da cuenta de la necesidad de una cierta concentración de Fe^{+2} en la superficie de la Mt para que estos iones puedan ser oxidados mediante este método y generar magnetita. Además, el hierro presente en el espacio interlaminar de la arcilla no posibilitaría la generación del material magnético. El segundo y tercer test confirman que el agregado de agentes oxidantes extras al O_2 del aire, el uso de soluciones de Fe^{2+} sin hidrolizar y la

presencia de ambos iones SO_4^{2-} y NO_3^- en el medio de reacción, durante la oxidación alcalina de Fe^{2+} , juegan un rol importante en la formación de magnetita (Regazzoni, 1984a).

Otro ensayo preliminar realizado para optimizar el proceso de síntesis de MtMag fue la evaluación de la influencia del tipo de cationes (K^+ o Na^+), de los reactivos utilizados para alcanzar el medio alcalino y como agente oxidante. Para ello se realizó la síntesis de MtMag siguiendo la metodología propuesta por Bartonkova et al. (Bartonkova et al., 2007) utilizando en lugar de KOH y KNO_3 los equivalentes reactivos sódicos (NaOH y NaNO_3).

Para evidenciar la presencia de fases diferentes en los composites sintetizados con reactivos potásicos ó sódicos, los productos obtenidos fueron analizados mediante DRX. En la figura 2.4 se detallan las fases correspondientes a óxidos de hierro encontradas en cada difractograma, la identificación completa de las fases se mostrará en el capítulo 3. La comparación de las figuras 2.4A y B muestra una similitud importante entre los patrones de difracción de los productos obtenidos con reactivos de distinta naturaleza catiónica, lo cual postula la utilización indistinta de ambos en la síntesis de MtMag.

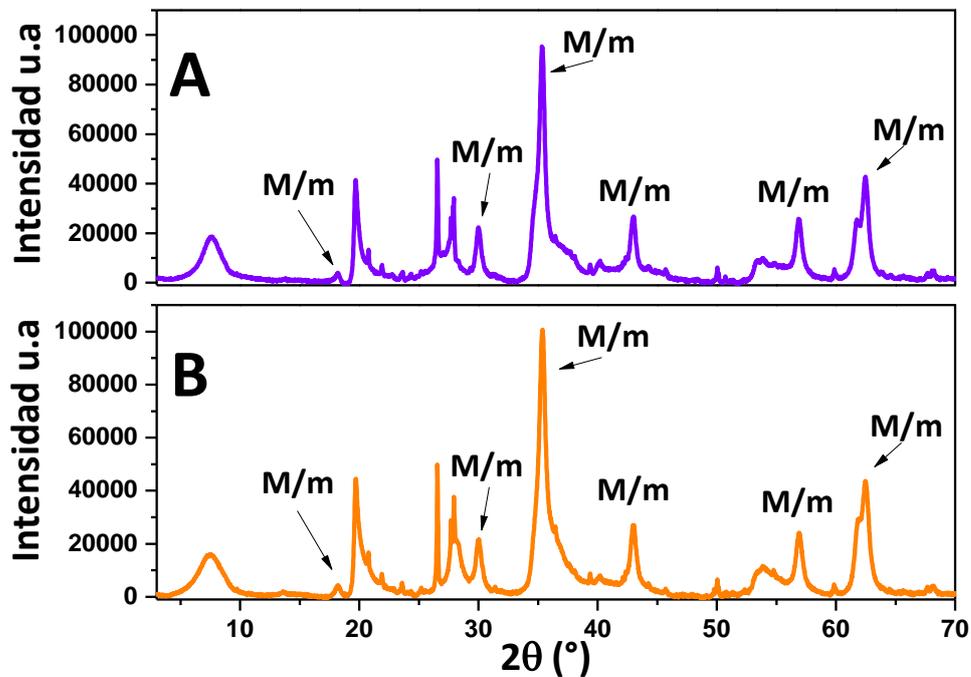


Figura 2.4. Difractograma de MtMag sintetizada utilizando reactivos (A) sódicos y (B) potásicos. M/m corresponde a las fases de óxidos encontradas que podrían ser magnetita o maghemita.

Los ensayos previos, pusieron en evidencia la importancia de las condiciones de la hidrólisis oxidativa de Fe^{2+} en medio alcalino para obtener el composito magnético. La síntesis del composito montmorillonita magnética (MtMag) se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Bartonkova et al. (Bartonkova et al., 2007). La síntesis consistió, en términos generales, en la nucleación de nanopartículas de óxidos de hierro en la superficie de la Mt. Esta reacción procede vía la formación de numerosas fases intermediarias identificadas como fases “Green Rusts” (mezcla de especies poliméricas de oxohidróxidos de Fe^{2+} y Fe^{3+}) y geles de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que por oxidación en condiciones de pH alcalinas y temperaturas cercanas a los 100 °C dan lugar a la obtención de magnetita (Regazzoni, 1984a; Schwertmann & Cornell, 2008; Sugimoto & Matijević, 1980).

El procedimiento utilizado consistió en añadir 25,0 mL de solución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M a una suspensión acuosa de Mt (2,50 g/425,0 mL agua). Después de 2 horas de agitación (600 rpm), fueron agregadas 25,0 mL de solución de KNO_3 (0,49 M) y luego 25,0 mL de solución de KOH (1,25 M), inmediatamente la suspensión se tornó verdosa haciéndose evidente la formación de las fases “Green Rusts” (Figura 2.5A). Luego se incrementó la temperatura de la dispersión hasta alcanzar los 90 °C. La formación de Magnetita fue evidenciada visualmente por la coloración negra que mostró la suspensión final (Schwertmann & Cornell, 2008) (Figura 2.5B). La dispersión fue enfriada a temperatura ambiente y lavada tres veces con agua destilada. La muestra solida fue recuperada por separación magnética y liofilizada para su posterior caracterización (ver capítulo 3) y/o utilización. La liofilización fue utilizado como método para el secado de las todas las muestras sintetizadas ya que no requiere del calentamiento de las mismas, lo cual evitaría la exposición a un factor que podría favorecer la oxidación de aquellas muestras que contienen óxidos de hierro.



Figura 2.5. Fotografías de las dispersiones obtenidas: A) formación de óxidos intermedios (Green Rusts), B) muestra MtMag

Utilizando el mismo procedimiento de síntesis en ausencia de Mt se obtuvo la muestra de magnetita pura, identificada como Mag y caracterizada en capítulos posteriores. Mediante el mismo procedimiento fue posible impartir propiedades magnéticas a otro tipo de materiales soportes como son las beidelitas sintéticas (Montes et. al 2020) y carbones sintetizados a partir de métodos económicamente rentables (comunicación privada¹). Demostrando de esta manera la versatilidad del método de magnetización respecto de los diferentes soportes a ser utilizados en la generación de los compositos.

¹ Trabajo en colaboración con la Lic. Bursztyn Amalia CETMIC, CONICET-CIC-UNLP

2.3. Síntesis y propiedades de materiales soportes

2.3.1. Soportes (OXMt) para los compuestos HDTMA-Mt magnéticos (OXMtMag)

Como se mencionó previamente, para sintetizar los materiales magnéticos formados por Mt intercambiada con hexadeciltrimetil amonio HDTMA⁺ y nanopartículas magnéticas (OXMtMag) fue necesario, en primer lugar, obtener los materiales soportes (OXMt) del componente magnético. Para ello se realizaron reacciones de intercambio catiónico con diferentes concentraciones de HDTMA⁺, 50%, 100% ó 150% respecto de la CIC de la Mt. Para ello se dispersaron 15,0 g de Mt en 750,0 mL de agua destilada y la dispersión se mantuvo en agitación (600 rpm) hasta la desaparición de agregados de Mt. A esta dispersión se agregaron 250,0 mL de una solución de concentración de HDTMA⁺ correspondiente a los porcentajes de CIC mencionados. Las mezclas se mantuvieron en agitación durante 24 horas, a 25 °C, los sólidos obtenidos se separaron de las suspensiones por centrifugación (12000 rpm, 15 minutos) y se lavaron 7 veces. Cada lavado se realizó suspendiendo el sólido separado en 250 mL de agua destilada, agitando durante 30 minutos y recuperando nuevamente el sólido por centrifugación. Esta cantidad de lavados permitió corroborar la ausencia de iones Br⁻ en el sobrenadante mediante la reacción con AgNO₃ (método de Mohr). Finalizada la etapa de lavado, los productos fueron liofilizados y almacenados hasta su uso. Los productos de las reacciones de intercambio fueron denominados O50Mt, O100Mt y O150Mt, de acuerdo a la concentración inicial de HDTMA⁺ utilizada.

Mediante análisis termogravimétrico (Anexo I, sección 3) y la determinación de la pérdida de masa correspondiente en el rango de temperatura de 200 °C a 800 °C se calculó (aplicando del procedimiento detallado en el Anexo I, sección 3) la cantidad de surfactante real presente en cada organo-Mt (los resultados se expresaron como % CIC real) (Tabla 2.4). La termogravimetría permite determinar el porcentaje de pérdida de masa del material

de interés en un intervalo de temperatura particular. Los análisis termogravimétricos de muestras que involucran arcillas y arcillas intercambiadas con moléculas orgánicas cuentan principalmente con tres rangos de temperatura de interés, en los que ocurren procesos diferentes. Pudiéndose identificar el rango en el que se produce la pérdida de agua de hidratación tanto del espacio interlaminar como de la superficie externa (25 °C – 200 °C). La combustión de moléculas orgánicas generalmente ocurre entre 200 °C y 550 °C y en consecuencia su presencia en la Mt, se evidenciaría en dicho rango de temperatura. Finalmente la deshidroxilación estructural de la Mt ocurre por encima de los 550 °C con procesos que puede alcanzar los 800 °C.

Tabla 2.4. Porcentajes de pérdida de masa en cada rango de temperaturas considerado para las muestras indicadas

Muestra	Pérdida de masa (%)			CIC Real (%)
	Rango de Temperatura (°C)			
	25-200	200-550	550-800	
Mt	10,5	1,0	3,1	-
O50Mt	2,0	13,3	2,0	50
O100Mt	2,7	14,4	9,1	86
O150Mt	2,1	21,4	8,8	116

A través de la derivada de la pérdida de masa respecto de la temperatura (DTg) en el análisis termogravimétrico es posible realizar un estudio puntual de las temperaturas a las cuales ocurren procesos térmicos específicos. Esta transformación permite generar gráficos como los que se muestran en la Figura 2.6.

El gráfico de DTg vs la temperatura (°C) correspondiente a la muestra Mt (Figura 2.6) permite identificar los picos clásicos asociados a la pérdida de masa correspondientes al agua adsorbida (82 °C) en la superficie externa, agua de hidratación en el espacio interlaminar (120 °C) y el pico correspondiente a la pérdida de masa debida al proceso de deshidroxilación (662 °C).

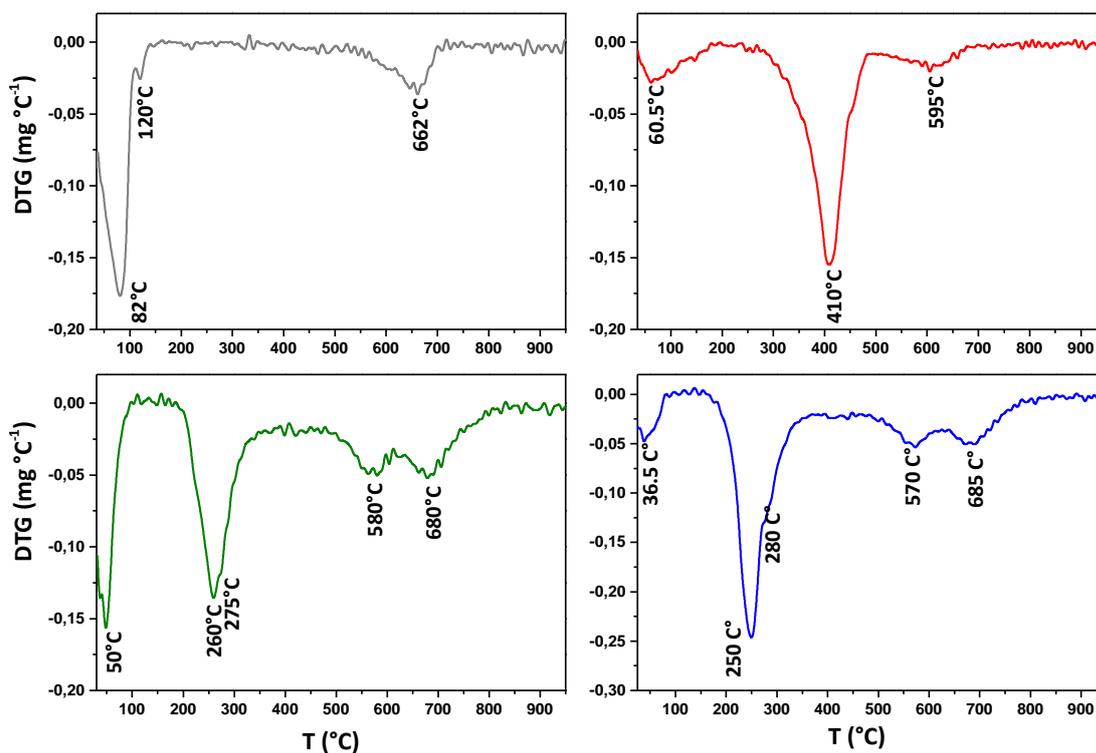


Figura 2.6. Gráfico de la derivada de la degradación térmica (DTg) para las muestras Mt (Gris), O50Mt (rojo), O100Mt (verde) y O150Mt (azul).

Se encontró una pérdida de masa menor en el primer rango de temperatura (Tabla 2.4) para todas las OXMt, respecto a la obtenida para la muestra Mt. Esto se debe al reemplazo de los cationes hidratados (Ca^{2+} y Na^{+}) del espacio interlaminar de la Mt por moléculas de HDTMA^{+} (He et al., 2005, 2006).

La muestra O50Mt, presentó el pico de deshidratación a 60,5 °C, con un valor de pérdida de masa en porcentaje de 2,0%, correspondiente solo a un 20% del obtenido para la

muestra Mt e indicando el importante intercambio de HDTMA⁺ por los cationes hidratados de la intercapa. En el rango de temperatura comprendido entre 200 °C y 550 °C se observó un pico a 410 °C. Este valor resultó cercano al obtenido por otros autores (Fernández Solarte et al., 2019; Zhou et al., 2007), asignado a la combustión de la materia orgánica, representando una pérdida de masa de 13,3%. La temperatura de este proceso es alta respecto a la del surfactante puro 256,3 °C, (Fernández Solarte et al., 2019) debido a que este está principalmente interaccionando a través de fuerzas electrostáticas dentro del espacio interlaminar de la Mt, por lo que su combustión requiere de mayor energía. La deshidroxilación de esta muestra ocurre a 595 °C con una pérdida de masa de 2,0%, si bien no es posible descartar la combustión de materia orgánica en este proceso, el relativo bajo valor de pérdida de masa indicaría que podría tratarse solamente de pérdida de oxidrilos estructurales de la Mt.

La muestra O100Mt presentó un pico a 50 °C correspondiente a la deshidratación, con una pérdida de masa de 2,7% en el primer rango de temperatura evaluado. Adicionalmente, mostró un pico a 260 °C con un hombro a 275 °C. Estos eventos fueron asignados por un lado, a la combustión de surfactante en la superficie externa o en los poros entre el arreglo de las láminas de Mt, conocido como “castillo de naipes”, y por otro lado, a la combustión del HDTMA⁺ presente en el espacio interlaminar (Fernández Solarte et al., 2019). Estos eventos representan una pérdida de masa total de 14,4% y se diferencian entre sí en su temperatura, porque la interacción del HDTMA⁺ con los dos tipos de superficie (interna y externa) de la Mt es distinta, como se evidenció también para la interacción de otras aminas cuaternarias con la Mt como es el bromuro de cetilpiridinio (Yarza et al., 2020). El surfactante podría interaccionar electrostáticamente en el espacio interlaminar, y la combustión de estas moléculas requiere mayor energía respecto de aquellas que están interaccionando con la superficie externa de la Mt mediante fuerzas de VdW. La disminución de la temperatura de combustión del surfactante respecto de aquella encontrada para la O50Mt (410 °C) se debe a que al incrementar la cantidad de HDTMA⁺ en el espacio

interlaminar, estas moléculas toman un arreglo diferente dentro de la intercapa que podría ser más lábil frente a la combustión (He et al., 2005). En el rango de 550-800 °C se observaron dos señales, una de ellas (580 °C) podría ser asignada a la combustión de materia orgánica que no fue completamente oxidada en el segundo rango de temperatura de estudio (Yariv, 2004) y la otra a 680 °C corresponde a la deshidroxilación de la Mt. Este rango comprende un porcentaje de pérdida de masa de 9,1% significativamente superior al encontrado para la O50Mt que se atribuye a la contribución de la combustión de la materia orgánica.

Por último, la muestra O150Mt mostró el pico previamente asignado a la deshidratación a 36,5 °C con una pérdida de masa (2,1%) similar a la obtenida para las otras organo-Mt. Esta muestra también reveló dos picos en la zona de la combustión de la materia orgánica, a 250 °C y a 280 °C atribuidos, al igual que en el caso de la muestra O100Mt, a la combustión de surfactante interactuando por diferentes mecanismos con la Mt. Estos picos están asociados a una pérdida de masa de 21,4%. La cercanía en las temperaturas de combustión del surfactante con aquellas de la muestra O100Mt indica que las moléculas de surfactante adoptaron arreglos similares en ambas muestras, este efecto se evidenció posteriormente por DRX. En el rango entre 550 °C y 800 °C, también se encontraron dos señales (570 °C y 685 °C), al igual que para la muestra O100Mt con una pérdida de masa de 8,8 %.

Mediante la determinación de la movilidad electroforética de sólidos en suspensión y la posterior transformación en valores de potencial zeta y obtención de sus curvas en función del pH, es posible determinar las modificaciones de las cargas eléctricas superficiales presentes en las partículas que ocurren, por ejemplo, luego de adsorciones de moléculas cargadas eléctricamente (Ver anexo I, sección 2).

En la figura 2.7 se muestran las curvas de potencial zeta vs pH de las muestras Mt y las OXMt. La Mt natural mantiene su potencial zeta en un valor relativamente constante de -35,0 mV en todo el rango de pH analizado, mientras que el aumento del contenido de surfactante

provoca un corrimiento de las curvas de potencial zeta hacia valores mayores (Gamba et al., 2015).

La presencia de HDTMA⁺ en la muestra O50Mt, generó un corrimiento de los valores de potencial zeta hacia valores menos negativos respecto a los obtenidos para la muestra Mt, presentando un valor relativamente constante de -20,0 mV. Este comportamiento explica la neutralización de algunos sitios negativos de la superficie externa de la Mt por su interacción con la cabeza catiónica del surfactante (Bianchi et al., 2013; Fernández Solarte et al., 2019; Gamba et al., 2015; Wang et al., 2004).

En la muestra O100Mt, el aumento de la cantidad de cationes HDTMA⁺ en la superficie externa de la Mt con una orientación molecular denominada de “cabeza a cola” (Praus et al., 2006), produce una completa reversión de la carga eléctrica superficial inicialmente negativa de la Mt (Bianchi et al., 2013).

La muestra O150Mt mostró un potencial zeta similar al encontrado en la muestra O100Mt a pesar de tener una concentración de HDTMA⁺ mayor en la superficie externa, como fue revelado mediante el análisis termogravimétrico (Ver tabla 2.4). La similitud de las curvas de potencial zeta entre estas muestras, puede explicarse considerando la saturación de la superficie externa, donde el mayor agregado de surfactante no genera un aumento del potencial zeta, probablemente adsorbido con presencia de su contraión. Por lo tanto, a partir de que es superado el valor correspondiente a la CIC de la Mt, los valores de potencial zeta no mantienen una relación de dependencia directa con la concentración de surfactante (Bianchi et al., 2013; Zadaka et al., 2010).

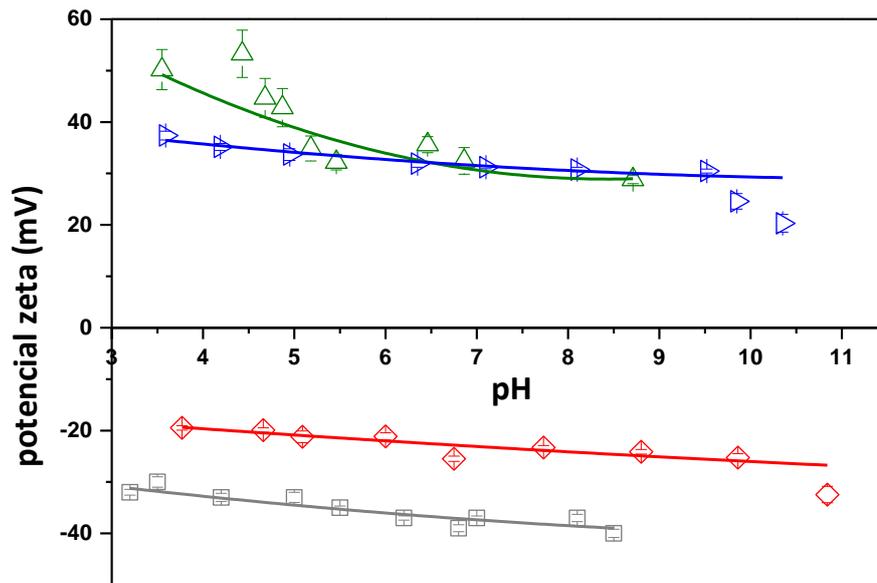


Figura 2.7. Curvas de potencial zeta vs pH para la Mt (□) y las muestras orgánicas: O50Mt (◇), O100Mt (△), O150Mt (▷).

La figura 2.8 muestra los patrones de difracción de rayos X parciales para las muestras intercambiadas con HDTMA⁺. En ella se puede observar una tendencia que indica un corrimiento del pico correspondiente a la reflexión asociada al plano 001 de la Mt hacia valores de ángulos más pequeños, esta tendencia refleja el ensanchamiento del espacio interlaminar por la introducción del surfactante intercambiándose con los cationes inorgánicos iniciales (Na⁺, Ca²⁺ y K⁺, ver tabla 2.2) y adoptando diferentes arreglos. Comportamientos semejantes fueron encontrados para otros surfactantes como el bromuro de octadecil trimetil amonio (Flores et al., 2017; Gamba et al., 2015) y el cloruro de cetilpiridinio (Yarza et al., 2020).

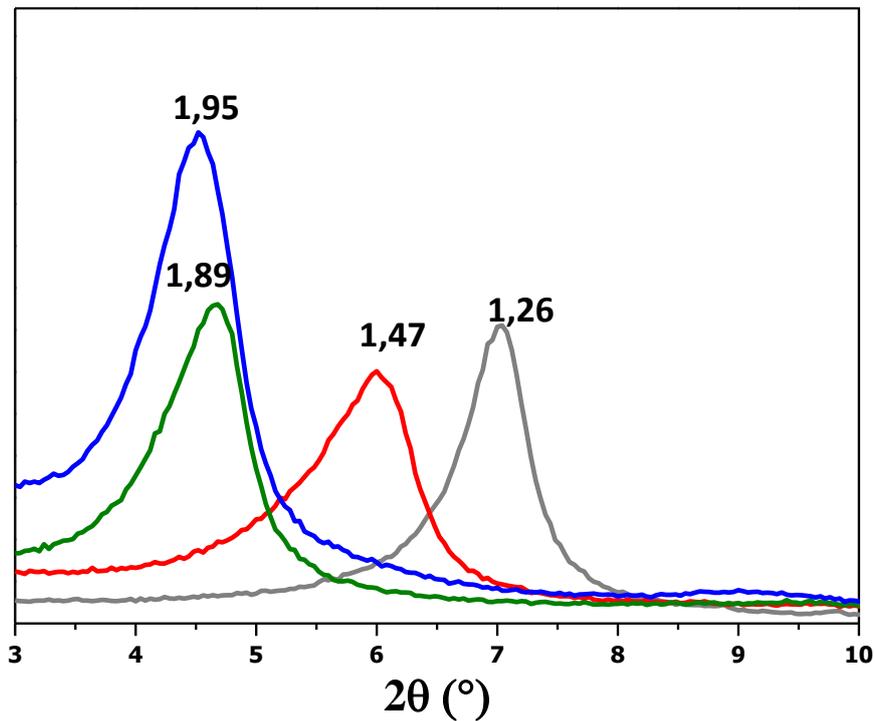


Figura 2.8. Difractogramas parciales para las muestras Mt (Gris), O50Mt (Rojo), O100Mt (verde) y O150Mt (Azul). Los valores numéricos indican el espacio basal expresado en nm.

Mediante la determinación del espaciamiento basal de cada muestra y el valor correspondiente a la Mt deshidratada (0,97 nm) (Emmerich et al., 2001) es posible calcular el ensanchamiento del espacio interlamilar provocado por la inclusión del surfactante en cada uno de los materiales. De este modo, se observó un ensanchamiento de 0,50 nm para la O50Mt, correspondiente a un arreglo de las moléculas de surfactante del tipo monocapa lateral. Para las muestras O100Mt y O150Mt fueron calculados los valores 0,92 nm y 0,98 nm, respectivamente, los cuales corresponden, en ambos casos, a un arreglo del surfactante del tipo pseudotricapa (Bianchi et al., 2013; Fernández Solarte et al., 2019; He et al., 2006; Schampera et al., 2016).

La microscopía electrónica de barrido es una poderosa herramienta para apreciar la morfología de los materiales (Anexo I, Sección 6). La morfología de las muestras OXMt fue evaluada en comparación con la de la Mt. En la figura 2.9A se presenta la micrografía

correspondiente a la Mt. En esta imagen fue posible observar las partículas en forma de láminas con el típico contacto del tipo cara-borde con orientación aleatoria. Cuando las muestras son intercambiadas con el surfactante, las partículas mostraron un aspecto más curvado (Bianchi et al., 2013). Este cambio de morfología podría ser inducido por la introducción del surfactante en la intercapa de la Mt. A modo de ejemplo se muestra la micrografía correspondiente a O100Mt (Figura 2.9B).

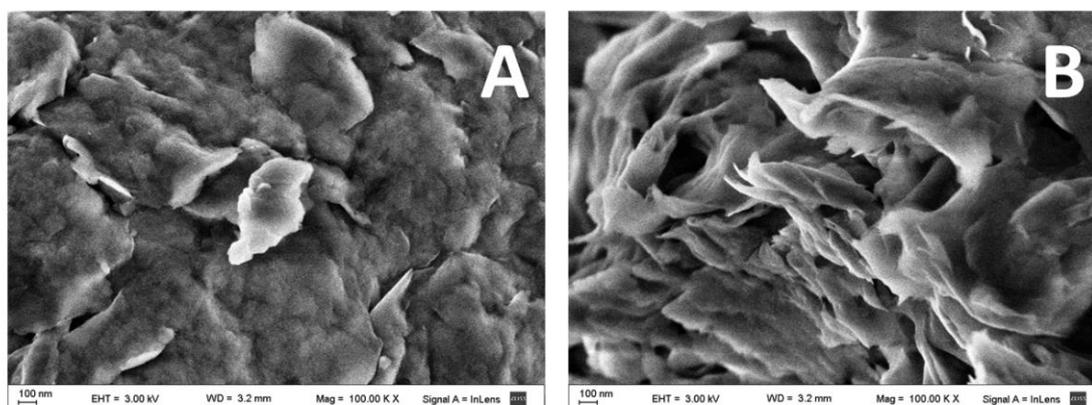


Figura 2.9. Imágenes de microscopía electrónica de barrido para las muestras: A) Mt y B) O100Mt.

Los sistemas sintetizados mediante intercambio catiónico con HDTMA⁺ y cuya caracterización se encuentra descrita en el presente capítulo fueron utilizados como el material soporte para la síntesis de los materiales magnéticos O50MtMag, O100MtMag y O150mtMag cuyas propiedades son analizadas en el capítulo 3.

2.3.2. Soportes (AAXMt) para compuestos DL-Alanina-Mt magnéticos (AAXMtMag)

Los materiales basados en la Mt intercambiada con diferentes concentraciones del aminoácido DL-Alanina (punto isoeléctrico (PI) = 6,0) (Kiricsi, 2005) en su forma protonada fueron sintetizados siguiendo el procedimiento descrito por Kollar et al. (Kollár et al., 2003),

pero realizando la modificación del incremento del tiempo de contacto, dado que en ensayos previos no se evidenció intercambio con solo 24 horas de contacto. El procedimiento consistió en dispersar 5,0 g de Mt en 250,0 mL de agua destilada, agitando continuamente hasta la desaparición de agregados, entonces la suspensión fue llevada a pH 4,5 por agregado de HCl 0,1 M. La regulación del pH de esta suspensión tomó 24 horas debido a la capacidad buffer que posee la Mt (Lothenbach et al., 1999). Luego se agregaron 250,0 mL de solución de DL-Alanina, con el pH previamente ajustado a 4,5, con concentraciones correspondientes al 100%, 150% ó 250% de la CIC. Cada suspensión se mantuvo en agitación (600 rpm) durante 7 días. Transcurrido el tiempo de contacto, los sólidos fueron separados por centrifugación (12000 rpm, 15 minutos) y lavados siete veces por re-suspensión en agua destilada. Finalmente los materiales fueron liofilizados y denominados AA100Mt, AA150Mt y AA250Mt.

Los resultados de la caracterización termogravimétrica se presentan en la figura 2.10 y en la tabla 2.5. El análisis DTg (Figura 2.10), presenta en general para todas las muestras una señal a temperaturas comprendidas entre 91 °C y 98 °C, asociada a la deshidratación de los materiales. Este evento se produce a temperaturas ligeramente superior a la deshidratación de la Mt. La pérdida de masa asociada a este evento fue 10,0%, 10,3% y 13,5 % para AA100Mt, AA150Mt y AA250Mt, respectivamente. Si bien en el rango de temperaturas de combustión de la DL-Alanina (463-483 °C, (Kiricsi, 2005) no se observa claramente ningún pico, la pendiente de los termogramas en esa zona fue ligeramente mayor que la obtenida para la Mt, indicando una leve pérdida de masa asociada a la combustión de DL-Alanina. En este rango de temperatura se alcanzaron porcentajes de pérdidas de masa de 3,5%, 2,8% y 2,4% para AA100Mt, AA150Mt y AA250Mt, respectivamente, mientras que para la Mt natural se registró una pérdida de tan sólo 1,0%. Finalmente, en el último rango de temperaturas se encontró el pico correspondiente a la deshidroxilación a un valor de temperatura similar al encontrado para la Mt con pérdidas de masa de 4,1%, 3,4% y 3,3% para cada una de las tres muestras indicadas previamente. Estos valores de pérdidas de masa permitieron

calcular, del mismo modo que se indicó en la sección 2.3.1, la cantidad de aminoácido real en cada material al final del intercambio. Los valores fueron expresados como porcentaje respecto de la CIC (CIC real %) y se muestran en la tabla 2.5. Los porcentajes de CIC real obtenidos, evidenciaron que la cantidad de aminoácido efectivamente presente en los materiales no mantiene una correlación con la cantidad originalmente introducida. Además, ninguna de las muestras superó la cantidad final de DL-Alanina correspondiente al 48% respecto de la cantidad de intercambio catiónico. Llamativamente la muestra AA250Mt fue la que presentó menor contenido orgánico.

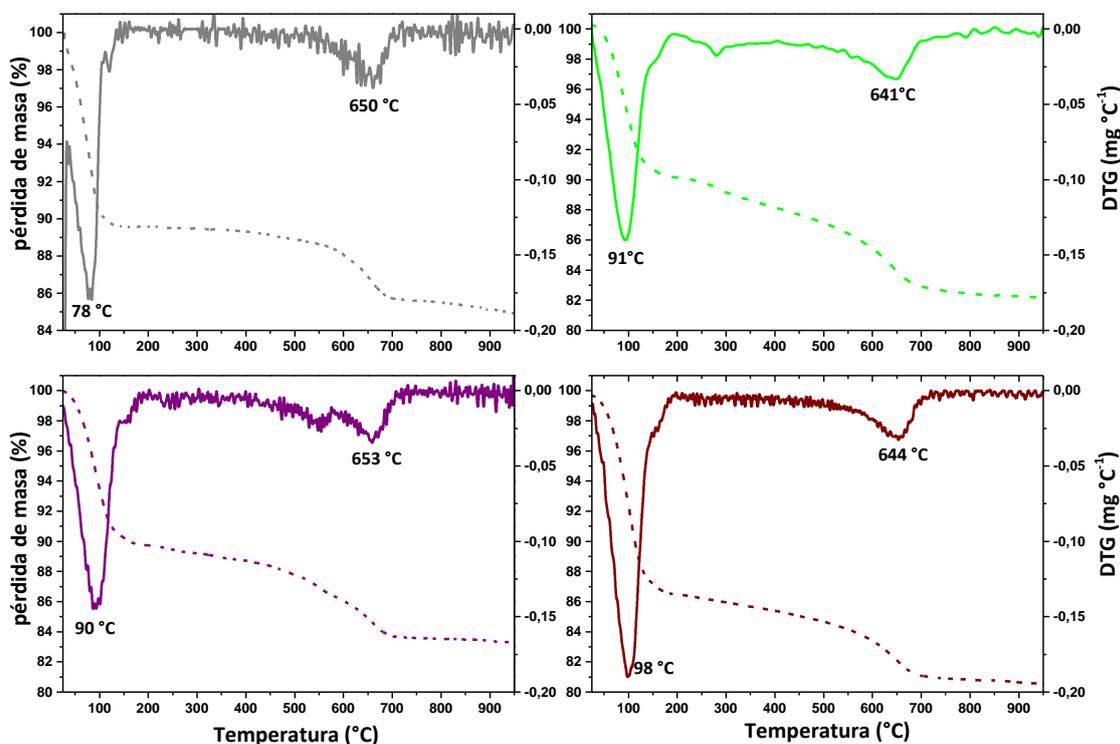


Figura 2.10. Gráficos de la derivada de la degradación térmica (DTg) en línea completa y porcentaje de pérdida de masa (Tg) en línea punteada para las muestras Mt (Gris), AA100Mt (verde), AA150Mt (violeta) y AA250Mt (bordó).

Tabla 2.5. Porcentajes de pérdida de masa en los rangos de temperaturas analizados para las muestras indicadas.

Muestra	Pérdida de masa (%)			CIC Real (%)
	Rango de Temperatura (°C)			
	25-200	200-550	550-800	
Mt	10,5	1,0	3,1	-
AA100Mt	10,0	3,5	4,1	48
AA150Mt	10,3	2,8	3,4	29
AA250Mt	13,5	2,4	3,3	22

La figura 2.11A, B, C y D muestra los patrones de difracción de rayos X parciales para las muestras Mt y aquellas intercambiadas con DL-Alanina. La muestra Mt originalmente presenta un pico correspondiente al plano 001 con un comportamiento bimodal, el cual es originado por las diferentes capacidades de hidratación y las consecuentes esferas de hidratación de tamaños distintos del Na⁺ y Ca²⁺ en el espacio interlaminar (Ferrage et al., 2005). Mediante la deconvolución de este pico con funciones pseudo voights ($R^2=0,99$) se pudieron identificar dos valores para la reflexión del plano 001. El pico a 1,3 nm corresponde a la presencia de Na⁺ y el pico situado a 1,4 nm al Ca²⁺ (Figura 2.11A), en relación de áreas Na⁺/Ca²⁺ = 1,8.

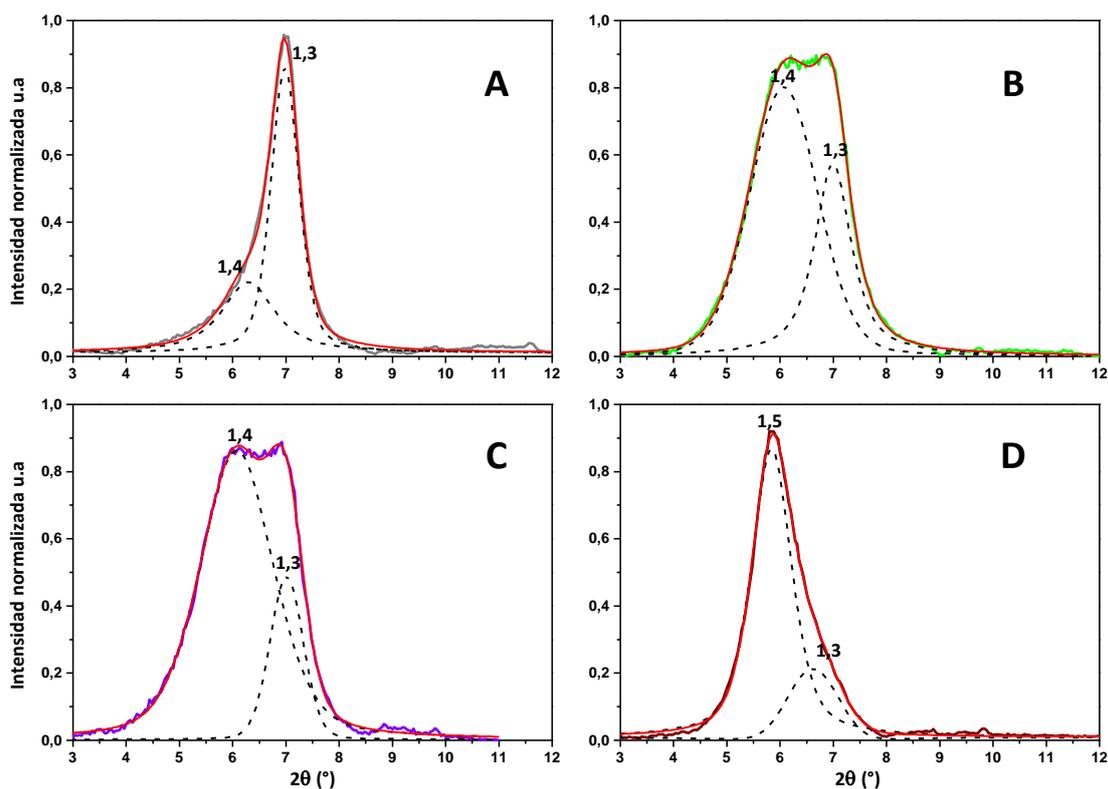


Figura 2.11. Difractogramas parciales de las muestras: A) Mt, B) AA100Mt, C) AA150Mt y D) AA250Mt. Los valores correspondientes al espaciado d_{001} están expresados en nm. En línea punteada se muestran los ajustes realizados para cada pico y las líneas rojas indican el resultado neto del ajuste.

Las muestras intercambiadas con DL-Alanina (Figuras 2.11B, C y D) presentaron un pico correspondiente al plano 001 cuya deconvolución indicó nuevamente la presencia de dos contribuciones. Si bien, estos picos no se vieron desplazados notoriamente en su posición (valor de 2θ) respecto de la Mt natural, el área que presentó cada pico fue distinta en cada muestra. Teniendo en cuenta que la molécula de DL-Alanina alcanza un tamaño de $0,52 \text{ nm}^2$, el ensanchamiento de la intercapa con su sola inclusión debería producir un pico en valores de $0,97+0,52 = 1,47 \text{ nm}$, coincidiendo con el valor encontrado. Este resultado evidencia, en acuerdo con lo encontrado por otros autores (Kollár et al., 2003; Mallakpour & Dinari, 2011), que el cambio de la relación de áreas normalizadas, es originado por el

² Resultado producto de la colaboración con el doctor Arles Gil Rebas, Departamento de Física, FCE, UNLP. IFLP-CONICET.

intercambio de iones Na^+ (disminución del área del pico a 1,3 nm) por moléculas de DL-Alanina. Las nuevas relaciones de áreas de los picos a 1,5 nm respecto del pico a 1,3 nm fueron: 0,50; 0,23 y 0,20 para las muestras AA100Mt, AA150Mt y AA250Mt, respectivamente. Las mayores relaciones, teniendo en cuenta que nunca se superó el 50% de intercambio catiónico (Tabla 2.5), son debido a la posible permanencia de ion Ca^{2+} en la intercapa (y el reemplazo de los iones Na^+), el cual es difícil de desplazar con compuestos orgánicos, como lo evidenció Schampera et al. (Schampera et al., 2016).

La figura 2.12 presenta las curvas de potencial zeta vs pH correspondientes a los distintos productos de intercambio con Alanina. La muestra AA100Mt presentó un comportamiento electroforético similar al de la Mt manteniendo un potencial zeta de aproximadamente -35 mV en todo el rango de pH estudiado. Las muestras AA150Mt y AA250Mt presentaron valores de potencial zeta ligeramente menos negativos (-30 mV) que los obtenidos para la muestra Mt. Este comportamiento podría indicar que parte de las moléculas de aminoácido, cargadas positivamente a pH 4,5 utilizado durante el intercambio catiónico, están interaccionando con las cargas negativas de la superficie externa de la Mt neutralizándola parcialmente. Sin embargo, la muestra AA100Mt, la cual parece poseer la mayor cantidad aminoácido, presentó una curva con valores de potencial zeta relativamente más bajos que el resto de los materiales. La inserción simultánea y parcial de DL-Alanina en la intercapa, como se evidenció por DRX, no permite que el cambio en el potencial zeta se correlacione con la cantidad de aminoácido determinada para cada muestra (Tabla 2.3).

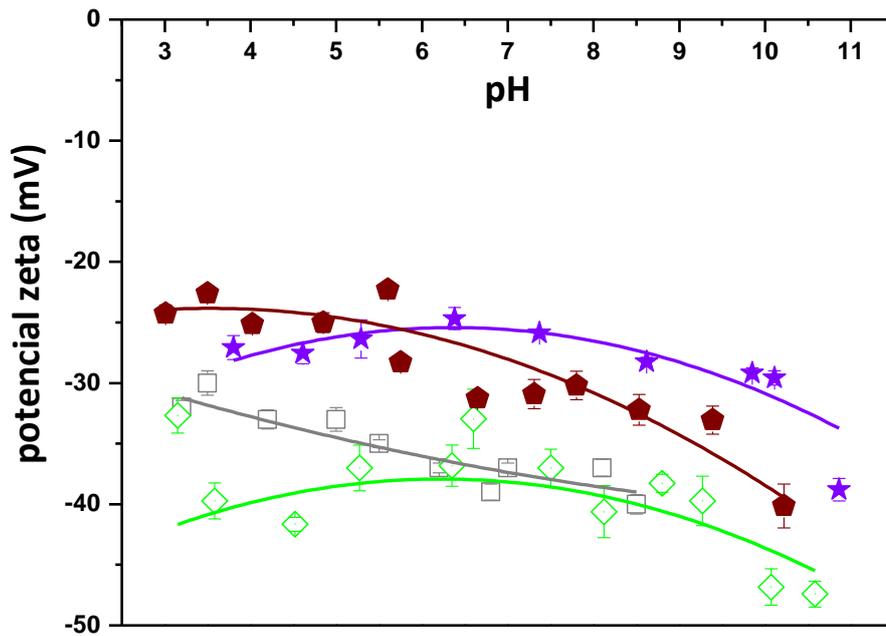


Figura 2.12. Curvas de potencial zeta vs pH para las muestras: (□) Mt, (◇) AA100Mt, (★) AA150Mt y (◆) AA250Mt. Las líneas sólo indican una tendencia

Esta caracterización permitió confirmar que la modificación con las moléculas de DL-Alanina no cuenta con un patrón de ubicación preferencial. Es decir, de acuerdo a la leve modificación de la carga superficial producida luego del intercambio y el cambio de las áreas relativas del pico correspondiente al plano 001 que indica modificaciones del espacio interlamina de la Mt, las moléculas de aminoácidos pueden encontrarse simultáneamente tanto en la superficie externa como en la intercapa de la Mt independientemente de su concentración. Este comportamiento también fue determinado recientemente para un surfactante catiónico, el cloruro de cetilpiridino, donde el análisis por DTg permitió identificar la simultaneidad de ingreso del mismo en la intercapa y en la superficie externa de la Mt (Yarza et al., 2020).

Las características de carga eléctrica de los soportes AAXMt y el bajo intercambio logrado, revelan pocas ventajas para la síntesis de estos materiales híbridos en comparación con el uso de la Mt original para el desarrollo de adsorbentes magnéticos que

permitan la remoción de contaminantes de naturaleza proteica y tal vez su recuperación para una futura aplicación tecnológica. Por lo tanto, la posterior nucleación de la fase magnética sobre estos soportes no fue llevada a cabo. Sin embargo, la importancia de los aminoácidos como unidades formadoras de proteínas, los hace compatibles con una matriz de proteína / biopéptido. Sumado a esto, el hecho de que la superficie de minerales arcillosos haya podido actuar como catalizador en la formación de enlaces peptídicos en los orígenes de la vida (Bujdák & Rode, 1999a, Bujdák & Rode, 1999b) deja abierta la posibilidad de la generación de materiales que faciliten la síntesis de proteínas. Por estas razones se continúa con una más profunda caracterización de estos sistemas. En este sentido, se inició un abordaje desde un punto de vista teórico³ para intentar comprender el mecanismo de adsorción/distribución de las moléculas de aminoácido en las superficies de la Mt. Esta parte del trabajo consiste en cálculos de primeros principios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (Martin, 2020), donde las ecuaciones autoconsistentes fueron desarrolladas usando el método de pseudopotenciales y ondas planas, implementado el código QuantumEspresso (Giannozzi et al., 2009). El potencial de intercambio-correlación usado es el parametrizado por Perdew-Burke- Ernzerhof según la aproximación del gradiente generalizado (Perdew et al., 1996).

Resultados preliminares encontrados mediante este estudio mostraron que en la Mt intercambiada al 100% de la CIC, el enantiómero D-Alanina sería adsorbido preferencialmente, además fue calculado un incremento en la distancia interplanar d_{001} similar al que fue observado experimentalmente.

2.4. Síntesis de compuestos HDTMA-Mt-Magnéticos (OXMtMag)

La síntesis de los materiales magnéticos soportados en montmorillonitas intercambiadas con hexadeciltrimetil amonio (HDTMA⁺), se llevó a cabo siguiendo dos procedimientos

³ Trabajo en colaboración con el doctor Arles Gil Rebas, Departamento de Física, FCE, UNLP. IFLP-CONICET.

diferentes: la hidrólisis oxidativa de Fe^{2+} en medio alcalino en presencia de nitratos descrita previamente (Bartonkova et al., 2007) y la co-precipitación de sales conteniendo Fe^{2+} y Fe^{3+} (Wang Guanghua et al., 2011). Estos procedimientos permitieron caracterizar dos productos diferentes y evaluar sus propiedades magnéticas para seleccionar el método de síntesis más apropiado para continuar con el desarrollo de este trabajo de tesis.

Los materiales magnéticos intercambiados con HDTMA^+ fueron sintetizados a través de hidrólisis oxidativa en medio alcalino de Fe^{2+} pero en lugar de utilizar Mt como soporte de las partículas magnéticas (como fue mostrado en la sección 2.2), se utilizaron las OXMt con distintas cantidades de HDTMA^+ (donde X representó el porcentaje de surfactante añadido durante la reacción de intercambio respecto de la CIC). Las condiciones de las síntesis se mantuvieron constantes e iguales a las utilizadas para la obtención de la muestra MtMag (relación solido/liquido = 5 g L^{-1} , temperatura final = $90 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = 0,3 \text{ M}$ $[\text{KNO}_3] = 0,49 \text{ M}$ y $[\text{KOH}] = 1,25 \text{ M}$). Los productos obtenidos se denominaron genéricamente como las muestras OXMt con el agregado de Mag, para indicar la presencia de nanopartículas magnéticas (O50MtMag, O100MtMag y O150MtMag). La caracterización de estos materiales y sus aplicaciones son descritas en detalle en el capítulo 3.

Por otro lado, la síntesis por co-precipitación, basada en el procedimiento de Wang Guanghua et al. (Wang Guanghua et al., 2011) fue llevada a cabo dispersando 2,0 g de Mt en 100,0 mL de agua destilada, y agregando 50,0 mL de una solución de HDTMA^+ con una concentración correspondiente al 100% de la CIC de la Mt (cantidad de HDTMA^+ elegida como punto de partida para el diseño y la puesta a punto de este método de síntesis). Posteriormente se elevó la temperatura de la mezcla hasta $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo con burbujeo constante de N_2 . Al cabo de 20 minutos se agregaron 100,0 mL de una solución conteniendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una relación molar 2/3 de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Finalmente se adicionaron por goteo 50,00 mL de NaOH 0,05 M.

El equipo utilizado para realizar la síntesis se muestra en la figura 2.13. El mismo constó de un balón de tres bocas sumergido en un baño de glicerina para lograr un calentamiento

Capítulo 2
Síntesis y caracterización de materiales soportes.
Generación de adsorbentes magnéticos.

homogéneo y estable de la dispersión (70 °C). Las bocas del balón están adaptadas al tubo de N₂ (punto A en la figura 2.13) que permitió el burbujeo constante y eliminación del O₂. El agregado de la solución de Fe²⁺/Fe³⁺ se realizó a través de una jeringa (punto B en la figura 2.13) y el NaOH se adicionó mediante el uso de una bureta (punto C de la figura 2.13).

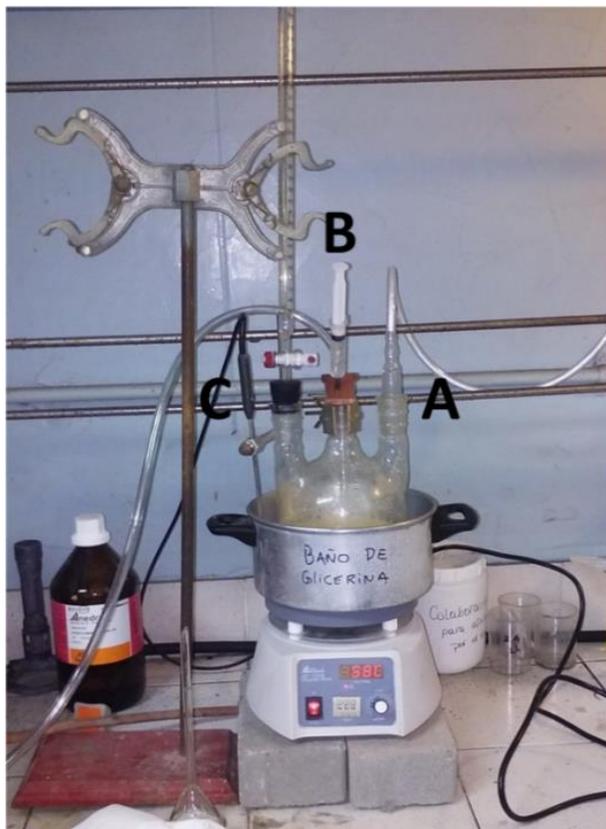


Figura 2.13. Equipamiento utilizado durante la síntesis por co-precipitación del material O100MtMag-Cp.

El producto obtenido, denominado O100MtMag-Cp, fue lavado 3 veces con agua destilada, separado de la suspensión mediante centrifugación (12000 rpm, 15 minutos) y liofilizado. El sólido fue caracterizado mediante magnetometría de muestra vibrante y espectroscopía Mössbauer a fin de determinar principalmente sus propiedades magnéticas e hiperfinas y definir la aplicabilidad de este método de síntesis para la continuación del

trabajo de tesis (capítulo 3, sección 3.3). Los detalles de estas técnicas de caracterización son indicados en el anexo II.

2.5. Conclusiones preliminares

La síntesis del composito MtMag se llevó a cabo exitosamente mediante hidrólisis oxidativa de Fe^{2+} en presencia de nitratos, luego de haber evaluado condiciones importantes para la nucleación de la fase magnética en la superficie de la Mt como son, la naturaleza de la Mt soporte y de los reactivos utilizados.

Se prepararon dos tipos de materiales soportes para la posterior nucleación de nanopartículas en sus superficies. Los soportes basados en la Mt intercambiada con diferentes cantidades de HDTMA⁺ (50, 100 y 150% respecto de la CIC) presentaron características interesantes en lo que refiere a la modificación de su estructura, su carga superficial y su comportamiento térmico respecto de la Mt natural. Todos estos cambios pudieron ser explicados desde la incorporación de surfactante tanto en el espacio interlaminar de los mismos como en sus superficies externas. Los soportes basados en la incorporación de diferentes cantidades (100, 150 y 250% respecto de la CIC) de DL-Alanina en el mineral Mt no fueron seleccionados para continuar con el proceso de generación de un adsorbente magnético debido a los menores rendimientos de estas reacciones de intercambio y al deficiente control logrado en la incorporación del aminoácido en la matriz inorgánica. Sin embargo, mediante una caracterización exhaustiva de estos sistemas y la correlación de las propiedades con cálculos teóricos en proceso se espera poder dilucidar mecanismos de intercambio preferenciales.

Los materiales HDTMA-Mt magnéticos (OXMtMag) fueron sintetizados mediante dos vías: la hidrólisis oxidativa de Fe^{2+} en presencia de nitratos y el método de co-precipitación. Este último método, utilizado para sintetizar O100MtMag-Cp, se mostró mucho más

complejo que la hidrólisis oxidativa. Por esta razón, sumada a la versatilidad que presenta, se eligió a la hidrólisis oxidativa de Fe^{2+} en presencia de nitratos como el método más adecuado para continuar con el trabajo de tesis.

2.6. Referencias

- Aquino, S.F., Stuckey, D.C.(2002). Characterization of soluble microbial products (SMP) in effluents from anaerobic reactors. *Water Science Technology*, 45, 127–132.
- Bartonkova, H., Mashlan, M., Medrik, I., Jancik, D., & Zboril, R. (2007). Magnetically modified bentonite as a possible contrast agent in MRI of gastrointestinal tract. *Chemical Papers*, 61(5), 413-416.
- Bianchi, A. E., Fernández, M., Pantanetti, M., Viña, R., Torriani, I., Sánchez, R. M. T., & Punte, G. (2013). ODTMA+ and HDTMA+ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Applied Clay Science*, 83-84, 280-285. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.032>
- Bourlinos, A. B., Karakassides, M. A., Simopoulos, A., & Petridis, D. (2000). Synthesis and Characterization of Magnetically Modified Clay Composites. *Chemistry of Materials*, 12(9), 2640-2645. <https://doi.org/10.1021/cm000137o>
- Bruce, I. J., Taylor, J., Todd, M., Davies, M. J., Borioni, E., Sangregorio, C., & Sen, T. (2004). Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 284, 145-160. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.06.032>
- Bujdák, J., & Rode, B. M. (1999). Silica, alumina and clay catalyzed peptide bond formation: enhanced efficiency of alumina catalyst. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 29(5), 451-461.
- Bujdák, J., & Rode, B. M. (1999). The effect of clay structure on peptide bond formation catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 144(1), 129-136
- Emmerich, K., Plötze, M., & Kahr, G. (2001). Reversible collapse and Mg²⁺ release of de- and rehydroxylated homoionic cis-vacant montmorillonites. *Applied Clay Science*, 19(1), 143-154. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00049-7](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00049-7)
- Fernández Solarte, A. M., Villarroel-Rocha, J., Morantes, C. F., Montes, M. L., Sapag, K., Curutchet, G., & Torres Sánchez, R. M. (2019). Insight into surface and structural changes of montmorillonite and organomontmorillonites loaded with Ag. *Comptes Rendus Chimie*, 22(2), 142-153. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.09.006>
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A., & Drits, V. A. (2005). Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90(8-9), 1358-1374. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1776>
- Flores, F. M., Undabeytia, T., Jaworski, M., Morillo, E., & Torres Sánchez, R. M. (2020). Organo-montmorillonites as adsorbent materials for thiophanate-methyl removal: Adsorption-desorption studies and technological applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103806. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103806>

Capítulo 2
Síntesis y caracterización de materiales soportes.
Generación de adsorbentes magnéticos.

- Flores, F. M., Undabeytia, T., Morillo, E., & Torres Sánchez, R. M. (2017). Technological applications of organo-montmorillonites in the removal of pyrimethanil from water: Adsorption/desorption and flocculation studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(16), 14463-14476. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9016-3>
- Galamboš, M., Paučová, V., Kufčáková, J., Roskopfová, O., Rajec, P., & Adamcová, R. (2010). Cesium sorption on bentonites and montmorillonite K10. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 284(1), 55-64. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0480-1>
- Gamba, M., Flores, F. M., Madejová, J., & Torres Sánchez, R. M. (2015). Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(5), 1529-1538. <https://doi.org/10.1021/ie5035804>
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., & Dabo, I. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
- He, H., Ding, Z., Zhu, J., Yuan, P., Xi, Y., Yang, D., & Frost, R. L. (2005). Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 53(3), 287-293. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530308>
- He, H., Frost, R. L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., & Klopogge, J. T. (2006). Changes in the morphology of organoclays with HDTMA+ surfactant loading. *Applied Clay Science*, 31(3), 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.011>
- Jiang, J. Q., & Zeng, Z. (2003). Comparison of modified montmorillonite adsorbents. *Chemosphere*, 53(1), 53-62. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00449-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00449-1)
- Jiang, J.-Q., Zeng, Z., & Pearce, P. (2004). Preparation and Use of Modified Clay Coagulants for Wastewater Treatment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 158(1), 53-65. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000044833.75579.8b>
- Kiricsi, I. (2005). Effect of heat treatment on amino acid intercalated in montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79(3), 533-535. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0575-z>
- Kollár, T., Pálinkó, I., Kónya, Z., & Kiricsi, I. (2003). Intercalating amino acid guests into montmorillonite host. *Journal of Molecular Structure*, 651-653, 335-340. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00109-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00109-1)
- Lothenbach, B., Furrer, G., Schärli, H., & Schulin, R. (1999). Immobilization of Zinc and Cadmium by Montmorillonite Compounds: Effects of Aging and Subsequent Acidification. *Environmental Science & Technology*, 33(17), 2945-2952. <https://doi.org/10.1021/es981317q>
- Luengo, C., Puccia, V., & Avena, M. (2011). Arsenate adsorption and desorption kinetics on a Fe(III)-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1713-1719. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.074>
- Magnoli, A. P., Tallone, L., Rosa, C. A. R., Dalcerro, A. M., Chiacchiera, S. M., & Torres Sanchez, R. M. (2008). Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin. *Applied Clay Science*, 40(1), 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.07.007>

Tesis doctoral Facundo Barraqué
Año 2020

- Mallakpour, S., & Dinari, M. (2011). Preparation and characterization of new organoclays using natural amino acids and Cloisite Na+. *Applied Clay Science*, 51(3), 353-359. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.028>
- Martin, R. M. (2020). Electronic structure: Basic theory and practical methods. *Cambridge university press*.
- Miller, R., Bradford, Wesley, & Peters, N. (1988). Specific conductance; theoretical considerations and application to analytical quality control. <https://doi.org/10.3133/wsp2311>
- Montes, M. L., Barraqué, F., Fuentes, A. B., Taylor, M. A., Mercader, R. C., Miehé-Brendlé, J., & Sánchez, R. T. (2020). Effect of synthetic beidellite structural characteristics on the properties of beidellite/Fe oxides magnetic composites as Sr and Cs adsorbent materials. *Materials Chemistry and Physics*, 245, 122760.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Pereira, C., Patrício, S., Silva, A. R., Magalhães, A. L., Carvalho, A. P., Pires, J., & Freire, C. (2007). Copper acetylacetonate anchored onto amine-functionalised clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), 570-579. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.053>
- Pereira, Sousa, K. S., Cavalcanti, G. R. S., Fonseca, M. G., de Souza, A. G., & Alves, A. P. M. (2013). Chitosan-montmorillonite biocomposite as an adsorbent for copper (II) cations from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 61, 471-478. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.08.017>
- Praus, P., Turicová, M., Študentová, S., & Ritz, M. (2006). Study of cetyltrimethylammonium and cetylpyridinium adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(1), 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.08.038>
- Rak, V. S., Tarasevich, Yu. I., & Zakrevskaya, L. V. (1982). Ion-exchange sorption of α -amino acids by Na-montmorillonite. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 17(5), 476-482. <https://doi.org/10.1007/BF00538163>
- Regazzoni, A. E. (1984a). Formación de Magnetita (Fe₃O₄) en Medios Acuáticos y Propiedades de la Interfaz Magnetita / Solución. *Dirección de Investigación y desarrollo*.
- Regazzoni, A. E. (1984b). Formation of magnetite (Fe₃O₄) in aqueous media and properties of the interface magnetite/solution (CNEA-NT--12/84). *Comisión Nacional de Energía Atómica*. http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:17046850
- Schampera, B., Tunega, D., Šolc, R., Woche, S. K., Mikutta, R., Wirth, R., Dultz, S., & Guggenberger, G. (2016). External surface structure of organoclays analyzed by transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy in combination with molecular dynamics simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 478, 188-200. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.06.008>
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2008). Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization. John Wiley & Sons.
- Silva, M. M. F., Oliveira, M. M., Avelino, M. C., Fonseca, M. G., Almeida, R. K. S., & Silva Filho, E. C. (2012). Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of

- the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. *Chemical Engineering Journal*, 203, 259-268. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.009>
- Sugimoto, T., & Matijević, E. (1980). Formation of uniform spherical magnetite particles by crystallization from ferrous hydroxide gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 74(1), 227-243. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90187-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90187-3)
- Varley, J. A., & Chin, P. Y. (1970). Determination of water-soluble sulphate in acidic sulphate soils by atomic-absorption spectroscopy. *Analyst*, 95(1131), 592-595. <https://doi.org/10.1039/AN9709500592>
- Wang, C.-C., Juang, L.-C., Lee, C.-K., Hsu, T.-C., Lee, J.-F., & Chao, H.-P. (2004). Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1), 27-35. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.009>
- Wang Guanghua, Chen Kun, Li Wenbing, Liu Tiejun, Liu Qi, Zhang Xiu, Zhang Yujia, Jiang Lu, Zhu Hui, Zhu Yinan, & Wang Juan. (2011). Preparation of nano magnetic modified bentonite materials for reclamation of coking wastewater. 2011 *International Conference on Materials for Renewable Energy Environment*, 1, 1027-1030. <https://doi.org/10.1109/ICMREE.2011.5930976>
- Yariv, S. (2004). The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: An overview. *Applied Clay Science*, 24(3), 225-236. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.04.002>
- Yarza, F., Morantes, C. F., Montes, M. L., Bellotti, N., Salduondo, J., Yapar, S., Cravero, F., & Torres Sánchez, R. M. (2020). Quantification of the distribution of cetylpyridinium chloride on the external and internal surfaces of montmorillonite: Relevance in antifungal activity assessment. *Materials Chemistry and Physics*, 123390. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123390>
- Zadaka, D., Radian, A., & Mishael, Y. G. (2010). Applying zeta potential measurements to characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles, or polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 352(1), 171-177. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.010>
- Zelaya Soulé, M. E., Barraqué, F., Flores, F. M., Torres Sánchez, R. M., & Fernández, M. A. (2019). Carbon/montmorillonite hybrids with different activation methods: Adsorption of norfloxacin. *Adsorption*. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00098-2>
- Zhou, Q., Frost, R. L., He, H., & Xi, Y. (2007). Changes in the surfaces of adsorbed para-nitrophenol on HDTMA organoclay—The XRD and TG study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(1), 50-55. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.11.016>

Capítulo 3. Caracterización de los materiales MtMag y HDTMA-Mt magnéticos.

3.1. Introducción

En este capítulo se presenta la caracterización del compuesto magnético MtMag y de la serie de materiales híbridos magnéticos soportados sobre Mt intercambiada con distintos contenidos de HDTMA⁺ (OXMtMag). Las propiedades de los soportes de estos materiales y el método de síntesis fueron previamente presentados en el capítulo 2. Para completar el análisis de las propiedades de los materiales y justificar algunos de los comportamientos observados fue caracterizada la muestra Mag (magnetita sintetizada en ausencia de soportes) y una mezcla de composición 80:20 de Mt:Mag (Mt + Mag). Las caracterizaciones realizadas tuvieron como principal fin evaluar las propiedades estructurales, fisicoquímicas, hiperfinas y magnéticas de los materiales obtenidos. El capítulo fue dividido en dos secciones, en la primera se muestran los resultados de la caracterización morfológica y estructural; y en la segunda sección se detallan las características magnéticas e hiperfinas de los materiales.

La determinación de la composición, las propiedades estructurales de estos materiales y la comprensión de los comportamientos electroforéticos y magnéticos resulta crucial para proponerlos como una posible solución científico-tecnológica en el campo de la adsorción de contaminantes.

3.2. Sección 1: Caracterización estructural y morfológica

3.2.1. Difracción de rayos X

En la figura 3.1 se muestran los difractogramas de las muestras Mt, MtMag y Mag. En el difractograma de la Mt natural, los picos identificados corresponden a fases de montmorillonita y de impurezas como son el feldespato, el cuarzo y el yeso (Morantes et al., 2020). El patrón de difracción de la muestra Mag revela reflexiones coincidentes a Fe_3O_4 (*magnetite oxide* pdf: 01-088-0315). En tanto que, el difractograma de la muestra MtMag muestra la presencia de Mt, indicando que la síntesis no destruyó su estructura, y pudieron también ser inferidas fases correspondientes a distintos óxidos de hierro (magnetita o maghemita). Estos óxidos no pueden ser identificados inequívocamente por esta técnica debido a la superposición de sus reflexiones (Schwertmann & Cornell, 2008). Además la muestra MtMag presenta una pérdida de cristalinidad, que puede asignarse al proceso de síntesis de las partículas magnéticas (Luengo et al., 2011).

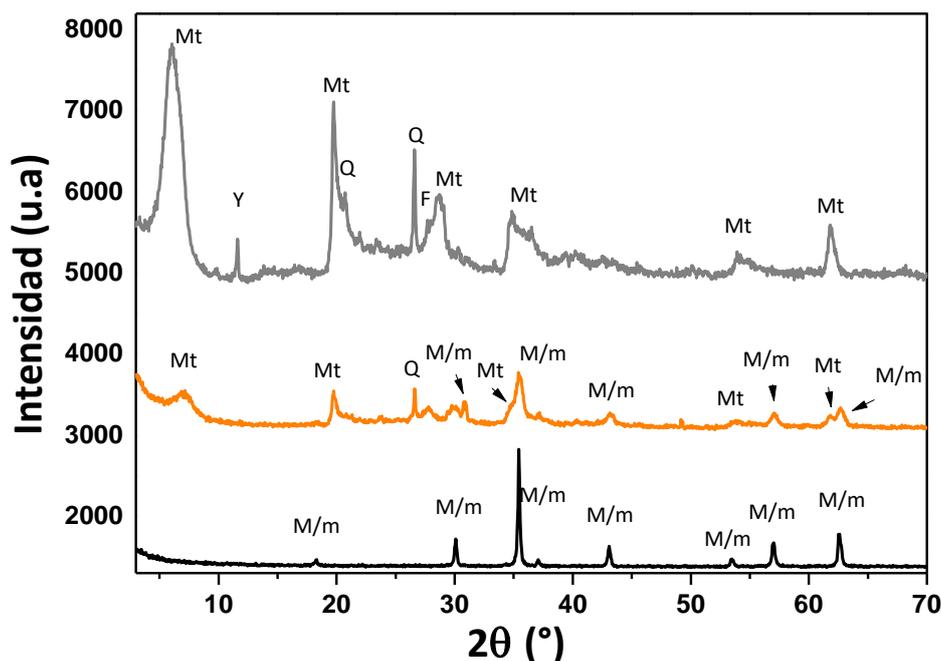


Figura 3.1. Difractogramas de las muestras: Mt (gris), MtMag (Naranja) y Mag (Negro). Las letras sobre los picos indican las fases presentes: Cuarzo (Q), Montmorillonita (Mt), Feldespato (F), Yeso (Y) y Magnetita/Maghemita (M/m).

El difractograma obtenido de la Mt natural muestra un espacio basal de 1,3 nm con un hombro en 1,4 nm (Figura 3.2A), parámetros que fueron asignados en el capítulo anterior a la presencia de Na^+ y al Ca^{2+} , respectivamente (Figura 2.11A). En particular, el pico correspondiente al plano 001 en la muestra MtMag muestra un ensanchamiento respecto del mismo pico de la Mt. El valor de su posición (1,3 nm) es coincidente con el de la muestra Mt, viéndose el hombro, antes mencionado, desplazado a 1,5 nm (Figura 3.2B). El ensanchamiento del pico 001 de la MtMag comparado con el de la muestra Mt, se asignó (como se vio en el capítulo 2) a una modificación del contenido de cationes inorgánicos originales (Na^+ , K^+ y Ca^{2+}) con sus correspondientes estados de hidratación en la intercapa, en este caso asociado al ingreso de K^+ , Fe^{2+} y Fe^{3+} , iones presentes en el proceso de síntesis del material magnético. El análisis por deconvolución del pico 001, al igual que en la muestra Mt, permitió inferir la presencia de dos picos para MtMag a 1,5 nm y 1,3 nm (Figura

3.2B). Asimismo, el resultado de la deconvolución indicó un aumento relativo del área del pico a 1,3 nm con respecto a aquella del pico a 1,5 nm. Si bien los efectos de la incorporación de especies de hierro dentro del espacio interlaminar en los difractogramas pueden ser variables, este aumento del área del pico a 1,3 nm podría estar asociado a la incorporación de especies poliméricas dentro del espacio interlaminar tal como lo evidenció Luengo et al. (Luengo et al 2011) o a la incorporación de iones Fe^{3+} con su correspondiente esfera de hidratación $[(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}]$. Si bien la esfera de hidratación del catión Fe^{3+} posee un menor radio que la esfera de hidratación del catión Na^+ originalmente en la intercapa, la introducción de este podría generar el desarreglo del espacio interlaminar y la consecuente pérdida de cristalinidad (Guz et al., 2014), sin embargo esta última posibilidad resulta menos posible de acuerdo al pH ácido donde prevalece la especie mencionada

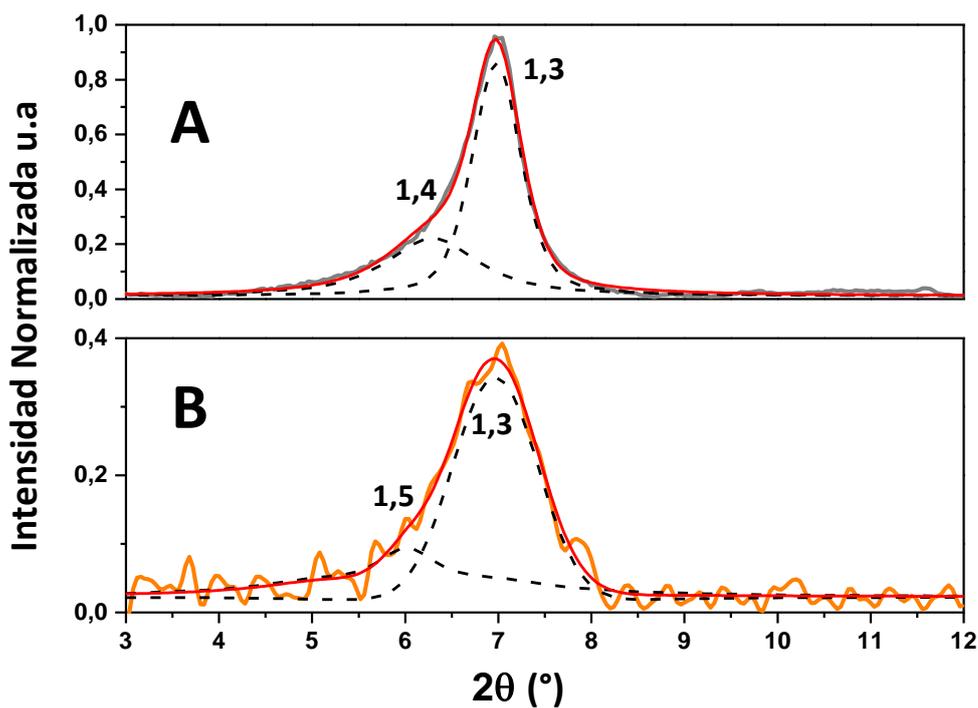


Figura 3.2. Difractogramas parciales de: Mt (A) y MtMag (B) las deconvoluciones se realizaron utilizando funciones tipo Pseudo-Voigt. Los números sobre los ajustes indican el valor d_{001} en nm.

En la figura 3.3 se muestran los difractogramas correspondientes a los materiales magnéticos intercambiados con distintas concentraciones de HDTMA⁺ (O50MtMag, O100MtMag y O150MtMag). Para una mejor comparación de estos difractogramas se incluyeron también los de las muestras MtMag y Mag.

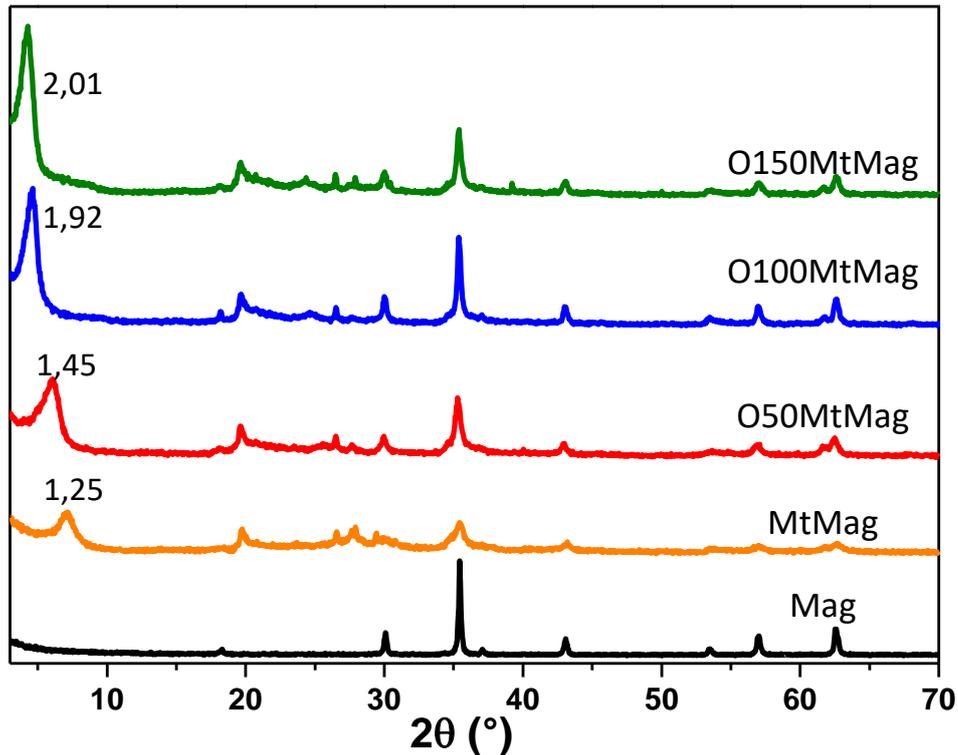


Figura 3.3. Difractogramas de las muestras orgánicas magnéticas indicadas. Los números sobre los ajustes indican el valor d001 en nm.

La incorporación de HDTMA⁺ dentro del espacio interlaminar de la Mt fue evidenciada mediante el corrimiento del pico d001 (He et al., 2006) hacia valores menores de ángulo 2θ . Lo cual se corresponde con un distinto ensanchamiento del espaciado interlaminar, que permitió asignar, dependiendo de su contenido, posibles arreglos del surfactante dentro de la intercapa (Bianchi et al., 2013; Fernández Solarte et al., 2019; He et al., 2006). La muestra O50MtMag reveló un valor del espesor de intercapa de 0,48 nm (Figura 3.3), lo cual

indica un arreglo del surfactante del tipo monocapa lateral, mientras que para las muestras O100MtMag y O150MtMag los valores obtenidos fueron de 0,95 y 1,04 nm, respectivamente, indicando que el surfactante se ubica formando una pseudotricapa. Cabe destacar que estas muestras no evidenciaron diferencias significativas en cuanto a la posición del pico de la reflexión 001 respecto de sus precursores no magnéticos (O50Mt, O100Mt y O150Mt, Figura 2.8), sin embargo, no es posible descartar la posibilidad de que la síntesis de las partículas magnéticas haya modificado los arreglos de las moléculas de surfactante en el espacio interlaminar.

3.2.2. Determinación de potencial zeta

El comportamiento electroforético de las muestras Mt y MtMag resultó similar, en el rango de pH estudiado, con valores de potencial zeta relativamente constante alrededor de -30 mV y -45 mV (Figura 3.4).

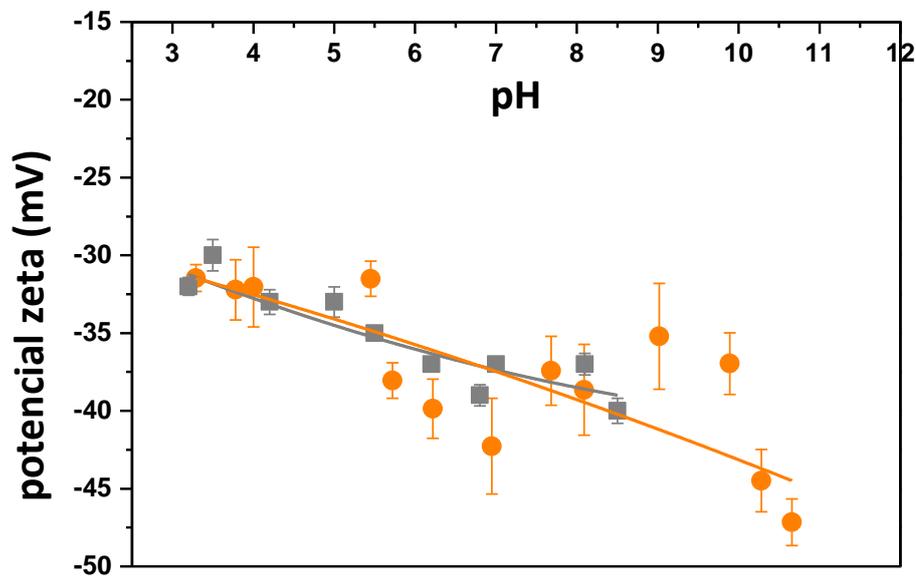


Figura 3.4. Curvas de Potencial zeta vs pH para las muestras MtMag (●) y Mt (■). Las líneas fueron colocadas para facilitar la observación de las tendencias.

Para explicar la similitud de comportamiento entre ambas muestras, fueron planteadas diversas hipótesis. Una primera aproximación podría ser que la muestra MtMag haya incluido todo el hierro proveniente de la síntesis dentro del espacio interlaminar de la Mt, habiendo desplazado así a los cationes originales. Este comportamiento no generaría un cambio en la carga eléctrica de la MtMag respecto de la Mt (Thomas et al., 1999) y en consecuencia se obtendría una curva de potencial zeta muy cercana a la de la muestra de Mt (Fernández et al., 2013). En este caso la síntesis de nanopartículas (observadas en la superficie externa de la Mt mediante microscopía electrónica) no debería haberse producido, dado que como se mencionó en el capítulo 2, el hierro localizado en el espacio interlaminar de la Mt no está disponible para generar nanopartículas. Podría también plantearse como una segunda hipótesis, que una parte del hierro proveniente de la síntesis, igual o menor a la CIC, se localizara en el espacio interlaminar de la Mt y otra parte quedara disponible en su superficie para la formación de nanopartículas. Ambas hipótesis quedan descartadas al considerar el % de Fe total calculado en base a los resultados de espectroscopía Mössbauer (indicados en g de Fe por Kg de muestra en la Tabla 3.5), corresponde a cuatro veces el valor de la CIC de la Mt. En el primer caso, además de lo ya indicado se suma la imposibilidad de ingresar en la intercapa una cantidad mayor que la equivalente a la CIC. En el segundo caso, una cantidad significativa de óxido de hierro debería estar fuera de la intercapa de Mt, recubriendo su superficie casi en su totalidad, como sucede con el recubrimiento de los óxidos de hierro en la fracción arcilla de suelos (Torres Sánchez et al., 2001). Este comportamiento llevaría a una curva de potencial zeta similar a la de la muestra Mag (nanopartículas no soportadas, Figura 3.5), lo cual no ocurre.

Debido a que ninguna de las hipótesis anteriores explica el comportamiento electroforético del sistema, se propuso que las nanopartículas magnéticas están presentes en la superficie de la Mt y el sistema se comporta como una mezcla de nanopartículas de magnetita y Mt. Este tipo de comportamiento fue evidenciado previamente para componentes de suelos por Taubaso et al. (Taubaso et al., 2004), quien utilizando el punto

de carga cero (PCC) de cada componente, la superficie específica de cada componente y la fracción del área que aporta cada componente a la superficie total, obtuvo una estimación teórica del PCC de las mezclas que constituyen los suelos analizados, de acuerdo a la ecuación 3.2:

$$PCC_{Teórico} = \sum_{i=1}^n (sup * PCC)_i \quad \text{ec. 3.2}$$

donde *sup* corresponde a la fracción del área total que aporta el componente *i* de la muestra y *PCC* es el punto de carga cero del componente *i* de la mezcla.

A través de la ecuación 3.2 es posible calcular el $PCC_{Teórico}$ del compuesto MtMag considerándolo una mezcla de Mt y Mag. Para ello se consideró un área superficial total (TSSA) de $358 \pm 6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Orta et al., 2019) determinada por adsorción de vapor de agua, y un PCC= 2,8 (Taubaso et al, 2004) para la Mt; y para el componente Mag una superficie de $14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un PCC=6,7 (Figura. 3.5) coincidente con el valor publicado por (Regazzoni et al., 1981; Sun et al., 1998). Además se supuso que todo el Fe encontrado en la muestra está en la fase magnetita.

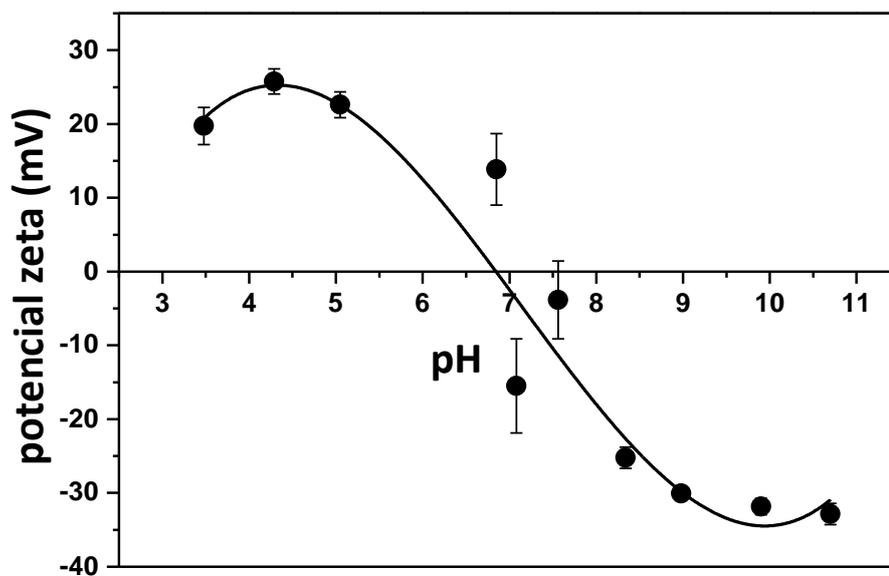


Figura 3.5. Curva de Potencial zeta vs pH para la muestra Mag. La línea fue colocada simplemente para facilitar la observación de la tendencia.

Para determinar la fracción de la superficie total que aporta cada componente en la muestra MtMag se utilizó el resultado de las áreas relativas de cada fase de Fe, determinadas por espectroscopía Mössbauer, para calcular la concentración de magnetita (g/kg muestra) según el cálculo propuesto por Montes et al. (Montes et al., 2016) (estos resultados se discutirán con más profundidad en la sección 3.3.1). La relación en masa obtenida fue 82:18 de Mt:Magnetita. Esta relación se ve modificada a 99:1 al considerar los valores de TSSA de cada componente. Por lo tanto, aplicando la ecuación 3.2 ($0,99 \cdot 2,8 + 0,01 \cdot 6,7$) el valor del $PCC_{\text{Teórico}}$ de la muestra MtMag es de 2,8 coincidente con el de la Mt (Taubaso et al., 2004). Esta hipótesis que tiene en cuenta la presencia de magnetita en la superficie de Mt sin modificar la carga eléctrica de la superficie de la misma, justificaría que los comportamientos electroforéticos de Mt y MtMag sean coincidentes.

Para confirmar esta hipótesis, se preparó una mezcla (Mt + Mag) de composición 80:20 Mt:Mag y se determinó la curva de potencial zeta de dicha mezcla (Figura. 3.6). La similitud entre las curvas de potencial zeta obtenidas para las muestras MtMag y Mt + Mag, valida el comportamiento de mezcla asignado y la coincidencia del $PCC_{\text{teórico}}$ calculado para dicha mezcla con el valor de PCC de la Mt.

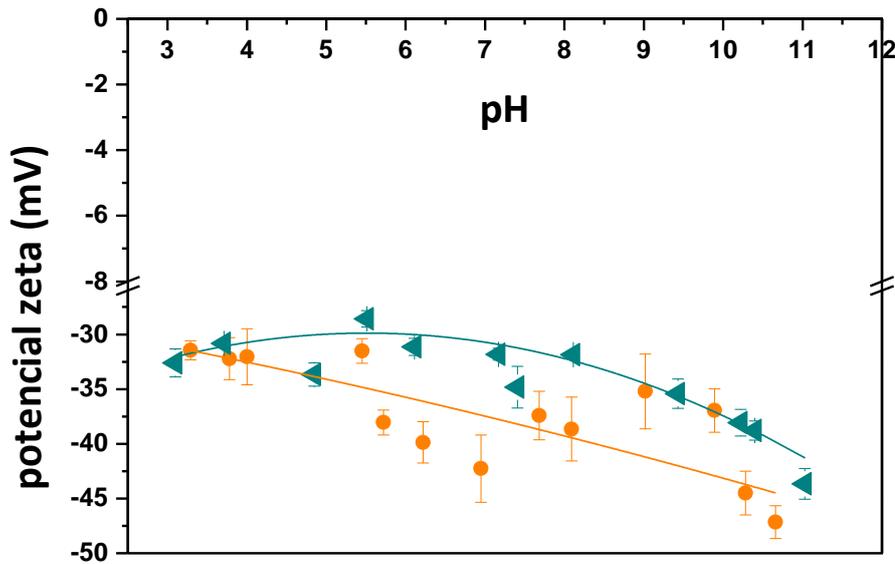


Figura 3.6. Curva de Potencial zeta vs pH para la muestra MtMag (●) y la mezcla 80:20 Mt + Mag (◄). Las líneas fueron colocadas simplemente para facilitar la observación de las tendencias.

Las curvas de potencial zeta vs pH fueron determinadas también para los materiales magnéticos intercambiados con HDTMA⁺ (Figura 3.7B). La presencia del material magnético modifica, en algunos casos, los valores de potencial zeta de dichas muestras respecto de los observados para los materiales soportes (OXMt) (Figura 3.7A). Entre las muestras O50Mt y O50MtMag no se encontró una diferencia significativa en su comportamiento electroforético a pesar de que durante la síntesis de las partículas magnéticas, es probable que una fracción de surfactante se elimine del material (como se discutirá en la sección 3.2.3) y disminuya en consecuencia el apantallamiento de la carga negativa de la Mt por moléculas de HDTMA⁺. Este comportamiento debería provocar un corrimiento de la curva de potencial zeta hacia valores ligeramente más negativos. Sin embargo, este efecto podría ser compensado por la carga positiva que poseen las partículas magnéticas en la superficie del material a pH inferiores a 6,7 (Figura 3.5).

La muestra O100MtMag generó una curva de potencial zeta con un PCC a pH 5,8. En este caso, es posible que la pérdida de surfactante situado en la superficie externa del

soporte O100Mt evidenciada mediante termogravimetría, durante el crecimiento de las partículas magnéticas, y la relativamente alta concentración final de nanopartículas en la superficie de O100MtMag contribuya a la reversión de la carga eléctrica superficial por encima del valor de PCC. Por otro lado, la carga superficial negativa del componente Mag y positiva del material soporte (O100Mt) a pH alcalino podría haber beneficiado las interacciones electrostáticas entre los componentes del producto durante su síntesis. Este hecho aumentaría la concentración de partículas magnéticas sobre la superficie de este soporte en particular (hipótesis que se discutirá con mayor precisión en la sección 3.3).

La muestra O150MtMag presenta un potencial zeta similar al de su material soporte (O150Mt) revelando que las partículas magnéticas en las concentraciones presentes en este material, al igual que en las muestras MtMag y O50MtMag, no modificaron significativamente los potenciales zeta. Este resultado sumado a que las muestras O100Mt y O150MtMag presentan el mismo contenido de HDTMA⁺ final (Ver Tabla 3.1) indicaría que las partículas magnéticas en relativamente baja concentración no afectan significativamente la carga superficial neta de los materiales, sino que la misma sigue gobernada principalmente por la presencia de HDTMA⁺.

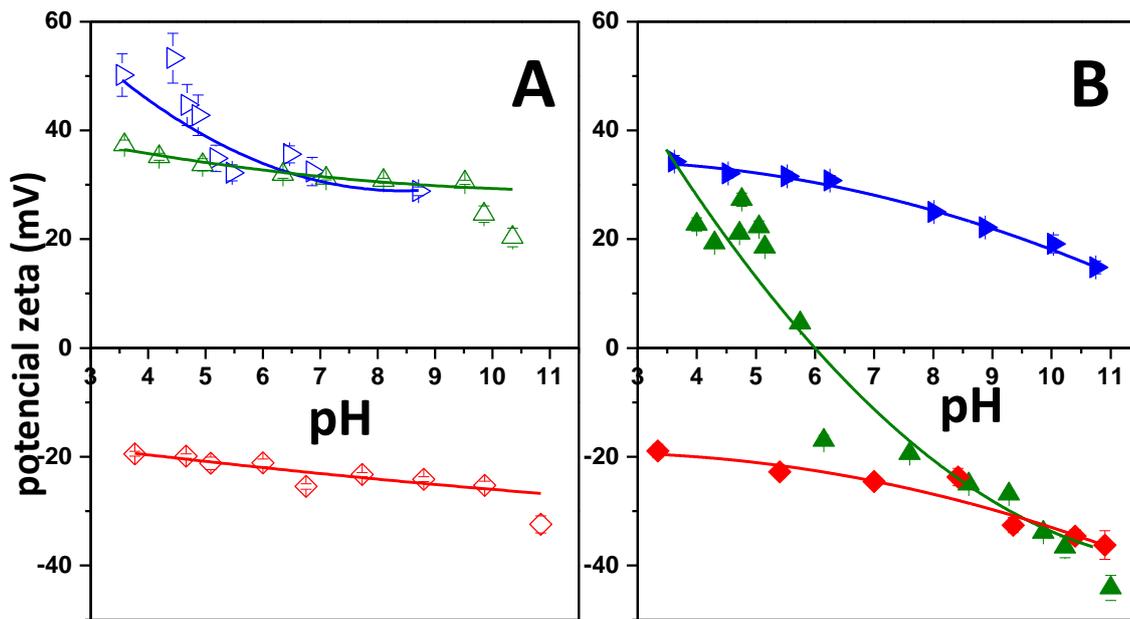


Figura 3.7. Curvas de potencial zeta vs pH de los materiales soportes (A): O50Mt (◇), O100Mt (△), O150Mt (▷). y sus contrapartes magnéticas (B) O50MtMag (◆), O100MtMag (▲), O150MtMag (▷).

3.2.3. Propiedades termogravimétricas

Para determinar el efecto que las condiciones de síntesis del material magnético puede tener sobre la liberación del surfactante intercambiado y evaluar así las propiedades del material final fue necesario determinar su cantidad previa (Tabla 2.4) y posterior a la síntesis de las partículas de óxido magnético mediante el análisis termogravimétrico. La cantidad de surfactante real, expresada como porcentaje respecto a la CIC de la Mt (% CIC real), en cada producto magnético fue calculada mediante la aplicación del procedimiento detallado en el Anexo I, sección 3 y previamente utilizado en el capítulo 2. En particular se tuvo en cuenta para este cálculo la deshidroxilación de MtMag. Los resultados son mostrados en la tabla 3.1 donde también se presenta nuevamente la CIC real de cada soporte. En dicha tabla, se puede ver que los porcentajes de CIC reales para las muestras magnéticas (O50MtMag, O100MtMag y O150MtMag) son menores (41%, 66% y 83%, respectivamente) que los porcentajes calculados para las muestras soportes (50%, 86%, 116%, Tabla 2.4).

Este comportamiento se debe a la liberación del surfactante durante la síntesis de la fase magnética, cuyas condiciones fuertemente alcalinas podrían propiciar la eliminación de Hofmann (Cope & Mehta, 2002; Liu et al., 2018).

Tabla 3.1. Porcentajes de pérdida de masa en cada rango de temperatura y cantidad de surfactante de cada muestra expresada como porcentaje respecto de la CIC para las muestras indicadas.

Muestra	Pérdida de masa (%)			CIC Real (%)	CIC Real del material soporte (%)
	Rango de Temperatura (°C)				
	25-200	200-550	550-800		
MtMag	3,4	0,9	2,2	-	-
O50MtMag	2,0*	7,1	5,5	41	50
O100MtMag	0,5	11,6	6,6	66	86
O150MtMag	2,0	15,7	6,4	83	116

*indica un aumento de masa neto en ese rango de temperatura.

La figura 3.8 muestra el análisis de la derivada primera de la pérdida de masa respecto de la temperatura (DTg) para todas las muestras magnéticas. Los datos obtenidos serán comparados con los respectivos materiales soportes (Figura 2.6, capítulo 2).

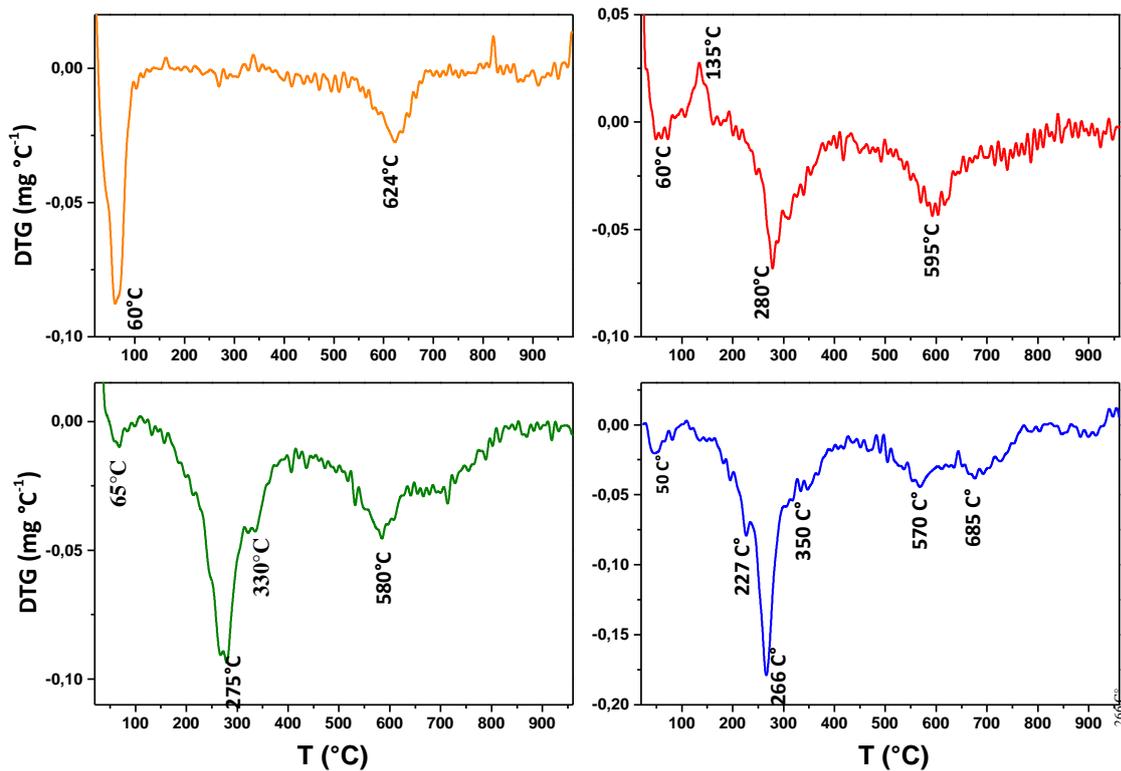


Figura 3.8. Derivada de la degradación térmica (DTg) para las muestras MtMag (Naranja), O50MtMag (rojo), O100MtMag (verde) y O150MtMag (azul) en función de la temperatura.

Para la muestra MtMag (Figura 3.8), el proceso de deshidratación fue identificado a una temperatura de 60 $^\circ\text{C}$. Este pico se encontró desplazado en -22 $^\circ\text{C}$ respecto del de la Mt (Figura 2.6) lo cual podría estar asociado a la deshidratación de las partículas de magnetita en la superficie del compuesto (Oliveira et al., 2003). Además se encontró que la pérdida de masa asociada con este proceso es marcadamente menor en MtMag (3,4%) respecto del encontrado para Mt (10,5%, Tabla 3.1 y 2.4). Esta característica podría estar relacionada con el intercambio de los cationes interlaminares originales de la Mt por iones K^+ durante la síntesis del material magnético, como fue discutido con los difractogramas (Figura 3.3). Dado que estos cationes cuentan con una capacidad de hidratación menor que los iones Na^+ y Ca^{2+} , es probable que si la Mt fue parcialmente intercambiada con dichos iones, la pérdida de masa en este rango sea menor al de la Mt (Ferrage et al., 2005; Ingram et al., 2016). La ausencia de surfactante en la muestra MtMag, genera la inexistencia de pérdida

de masa en el rango de temperatura comprendido entre 200 °C - 550 °C al igual que en Mt. El pico localizado a 624 °C que involucra una pérdida de masa de 2,2 % fue asignado a la deshidroxilación estructural de la Mt, aunque la deshidroxilación de los óxidos de hierro presentes también podría contribuir a esta señal (Przepiera & Przepiera, 2001). La pérdida de masa en este rango fue ligeramente menor que la pérdida de masa de la Mt en el mismo rango de temperatura (3,1%). Esto sugiere que la deshidroxilación de la masa de Mag que reemplazó a la Mt es menor que la masa de la Mt reemplazada.

La presencia de HDTMA⁺ en la muestra O50MtMag produjo una disminución de la intensidad del pico a 60,5 °C respecto de aquel encontrado para MtMag, correspondiente a la deshidratación. Dicho comportamiento ya fue analizado para la muestra O50Mt en relación con la Mt y fue asociado al intercambio parcial de los cationes de hidratación del espacio interlaminar por moléculas de surfactante. En este rango de temperatura fue observado un aumento neto de masa de 2%. Este hecho se debe a que la muestra O50MtMag presentó adicionalmente una señal a 135 °C, probablemente correspondiente a la oxidación de los óxidos de hierro en la superficie del material (Przepiera & Przepiera, 2001). Para confirmar esta posibilidad, se realizó el análisis termogravimétrico de la muestra Mag (Figura 3.9). Dicho análisis permitió evidenciar una señal a 50 °C correspondiente a la deshidratación del sólido con una pérdida de masa no significativa. Además presentó dos señales a 130 °C y 168 °C correspondientes a un aumento de masa de 2,2% coincidente con el comienzo de la oxidación y transformación a γ -Fe₂O₃ (maghemita), proceso que finaliza alrededor de los 250 °C (Mürbe et al., 2008) (Figura 3.9). Si bien se observó la oxidación de la magnetita en el resto de las muestras magnéticas, la señal en este caso fue mucho menos intensa. Este fenómeno puede explicarse como consecuencia del recubrimiento de las superficies con moléculas de HDTMA⁺, que actúan bloqueando la difusión del oxígeno molecular hacia las partículas de óxido (Cendrowski et al., 2017). Por otro lado, este efecto no se observó en la muestra MtMag (Figura 3.8), probablemente debido a la relativamente alta pérdida de masa esperable para muestras sin HDTMA⁺ en

este rango de temperaturas, que podría estar apantallando la señal correspondiente al proceso de oxidación. En la muestra O50MtMag probablemente ambos procesos estén ocurriendo, con prevalencia de uno de ellos.

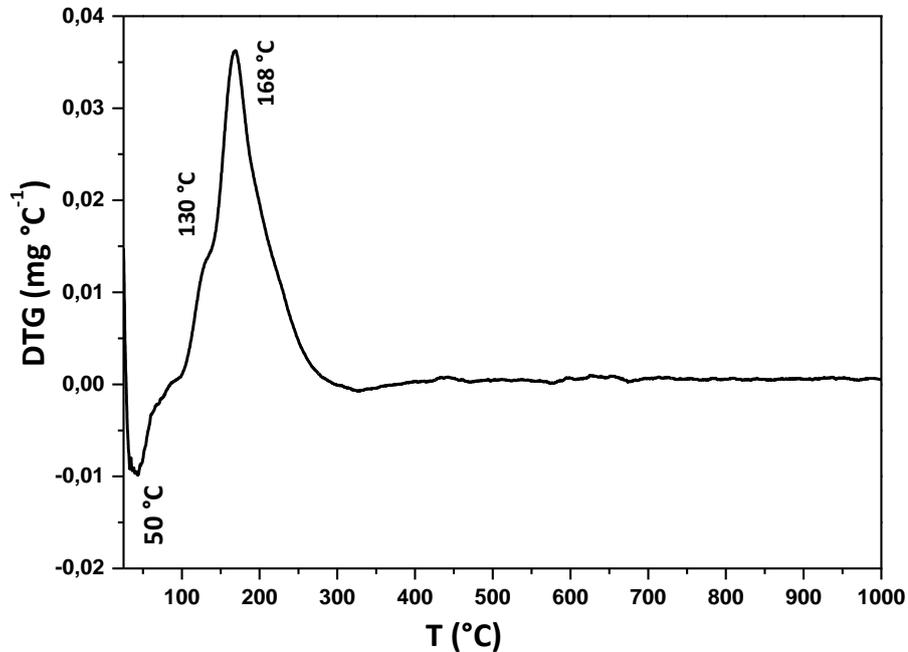


Figura 3.9. Derivada de la degradación térmica (DTg) para la muestra Mag en función de la temperatura.

La temperatura de combustión del surfactante en la muestra O50MtMag disminuyó a 280 °C respecto a la O50Mt (410 °C, Figura 2.6). Este cambio en el comportamiento térmico entre ambas muestras, en el rango de 200 °C a 550 °C, podría asignarse a modificaciones del arreglo de las moléculas de surfactante dentro del espacio interlaminar de la Mt lo cual también se evidencia por la leve modificación en el valor d_{001} (0,02 nm) entre ambas muestras (Caglar et al., 2016). Este cambio en el arreglo estructural del surfactante produce que algunas moléculas permanezcan interaccionando más débilmente con la superficie presentando un comportamiento más lábil frente a la combustión y consecuentemente la temperatura de dicho evento disminuye. El proceso de deshidroxilación para O50MtMag fue observado a 595 °C en coincidencia con lo observado para la muestra O50Mt.

La muestra O100MtMag presentó una señal a 65 °C, correspondiente a la deshidratación, significativamente menos intensa que aquella observada para O100Mt (Figura 2.6). Dicha señal también podría estar apantallada por la oxidación de las partículas de magnetita. En este caso si bien en la superficie de la O100MtMag hay una concentración de HDTMA⁺ mayor que en la muestra O50MtMag, la concentración de magnetita también es superior (resultados de magnetometría de muestra vibrante y espectroscopía Mössbauer). La pérdida de masa hallada en este rango de temperatura fue 0,5 %, notablemente menor que la pérdida de masa de su contraparte no magnética (2,7%), debido probablemente a una compensación por el aumento de masa causada por la oxidación de las nanopartículas. Los picos observados a 275 °C y 330 °C fueron asignados a la combustión del surfactante (Fernández Solarte et al., 2019). La principal diferencia encontrada en esta señal entre las muestras O100MtMag y O100Mt (picos a 260 °C y 275°C, Figura 2.6) radica en la modificación del arreglo molecular de HDTMA⁺ en el espacio interlaminar debido a la pérdida de moléculas de surfactante generada durante la síntesis del óxido de hierro magnético. Esta pérdida de surfactante es evidenciada mediante la diferencia en el porcentaje de pérdida de masa en este rango para ambas muestras (2,8%) (Ver Tabla 3.1 y Tabla 2.4). La deshidroxilación ocurre en este caso a 580 °C en lo que pareciera ser un solo evento a diferencia de lo encontrado para O100Mt en donde se evidencian dos procesos debido a la combustión de residuos de surfactante en la intercapa.

La muestra O150MtMag presentó la señal correspondiente al proceso de deshidratación a 50 °C, con una pérdida de masa de 2,0% similar a la encontrada para O150Mt. Sin embargo, no se descarta que también esté ocurriendo el proceso de oxidación de las nanopartículas. En este caso la combustión de HDTMA⁺ siguió un comportamiento similar al encontrado para O100MtMag, con múltiples señales asignadas al mismo proceso general (227 °C, 266 °C y 350 °C) (Figura 3.8). En este rango de temperaturas se alcanzó una pérdida de masa de 15,7%, menor que la observada para su contraparte no magnética O150Mt (21,4%), indicando la presencia de una menor cantidad de surfactante. Finalmente,

la deshidroxilación de esta muestra se produjo a las temperaturas de 570 °C y 685 °C en concordancia con lo encontrado para O150Mt en el tercer rango de temperatura.

3.2.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

El análisis por MEB de las muestras magnéticas se realizó, al igual que para la Mt y las OXMt (capítulo 2, sección 2.3.1), para evaluar su morfología. Además, se realizó un estudio estimativo del tamaño de las nanopartículas utilizando el programa ImageJ para el análisis de imágenes. Los detalles del procedimiento para estimar los tamaños de las nanopartículas y la confección de los histogramas se presentan en el anexo I sección 6.

En la figura 3.10 se muestra la imagen correspondiente a la muestra Mag, cuyas partículas presentan una estructura octaédrica (Zhou et al., 2012). Mediante la realización del histograma (Figura 3.11) y el ajuste del mismo con una función normal se determinó una amplia distribución de tamaños de partícula con diámetros en un rango comprendido entre 40 y 180 nm. El valor medio de la distribución de tamaño fue de 86 ± 28 nm. En la figura 3.10 se puede observar que existen partículas con tamaños menores al límite inferior del rango de tamaño determinado, las cuales no pudieron ser consideradas en el análisis estadístico debido a que los bordes difusos de las mismas no permite determinar su tamaño gráficamente.

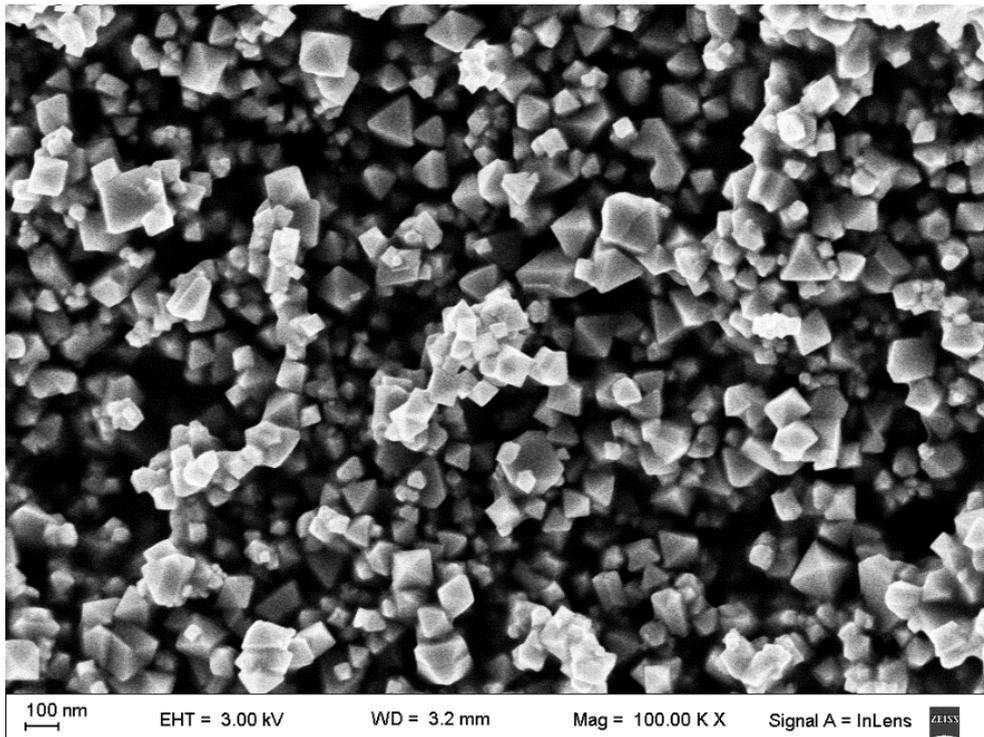


Figura 3.10. Imagen de microscopía electrónica de barrido para la muestra Mag.

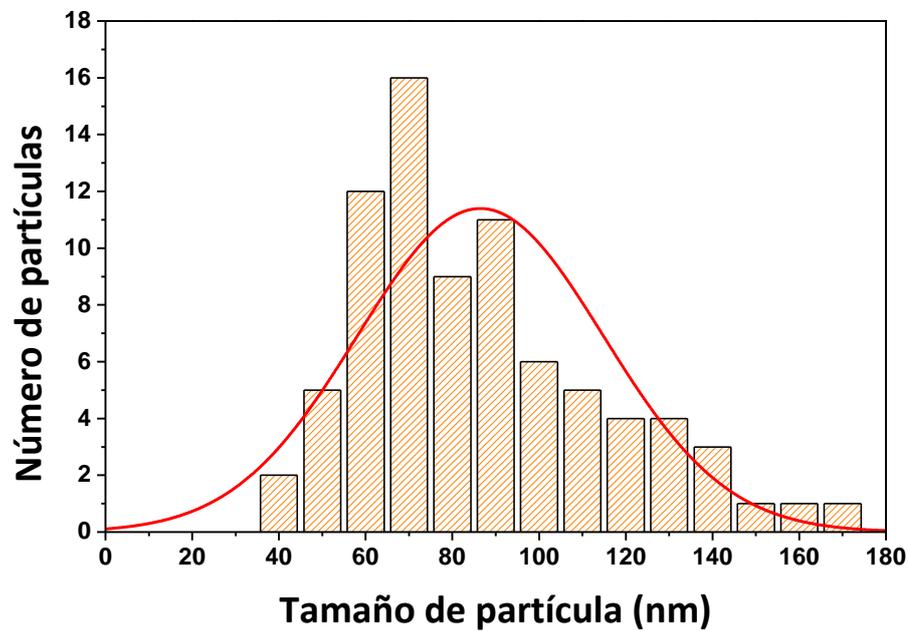


Figura 3.11. Histograma realizado a partir de los tamaños de partículas estimados para la muestra Mag.

Caracterización de los materiales MtMag y HDTMA-Mt magnéticos.

En la figura 3.12 se muestra la morfología del compuesto MtMag y de las muestras magnéticas intercambiadas previamente con HDTMA⁺. En las imágenes se puede observar que las nanopartículas magnéticas cubren parcialmente y de manera no homogénea la superficie de los materiales soporte generando agregados de nanopartículas en algunas zonas. En todos los casos se observó una cantidad importante de nanopartículas en relación al área superficial de los soportes.

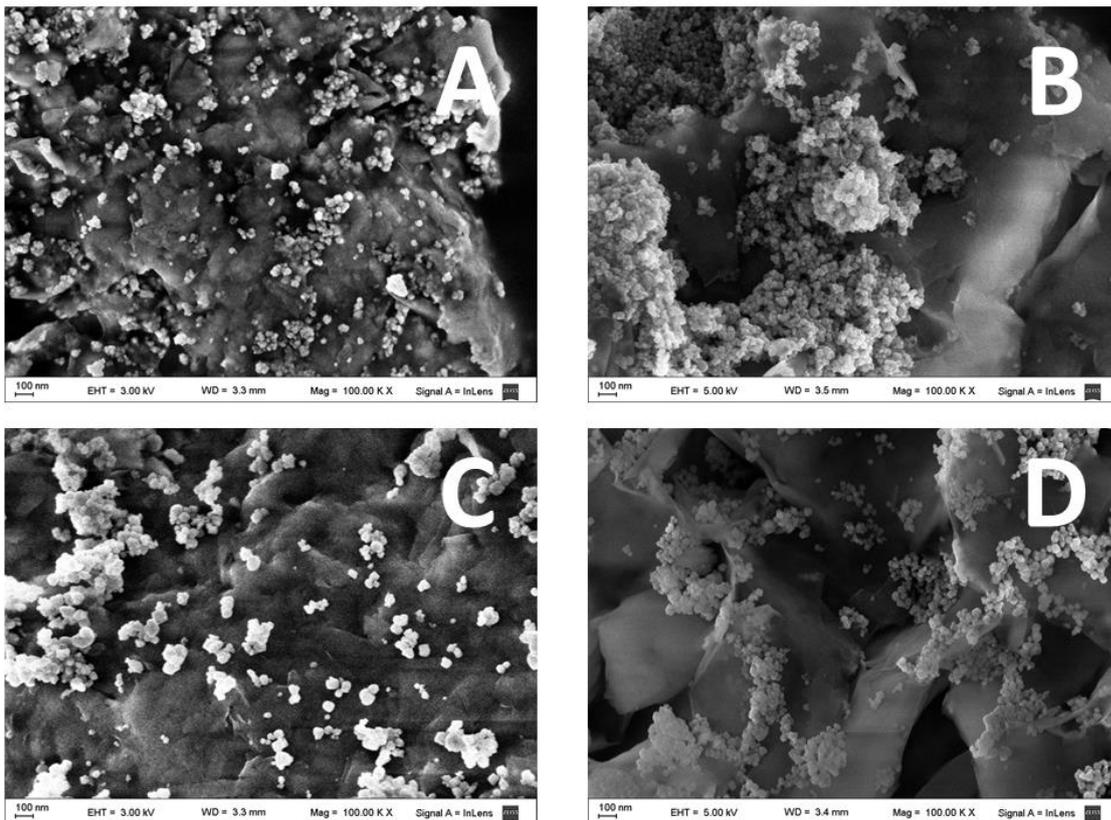


Figura 3.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras: A) MtMag, B) O50MtMag, C) O100MtMag y D) O150MtMag.

Los histogramas presentes en la figura 3.13 muestran la distribución de tamaños de nanopartículas de las muestras MtMag, O50MtMag, O100MtMag y O150MtMag. Los mismos fueron realizados a partir de contabilizar y registrar el tamaño de 80 partículas por imagen. Estos histogramas fueron ajustados con una distribución normal, mostrada en el gráfico con una línea roja. Se puede observar una amplia dispersión de tamaños de

partículas, la cual es más evidente en las muestras MtMag y O100MtMag. Mientras que las muestras O50MtMag y O150MtMag mostraron una más pequeña dispersión de tamaños de partícula.

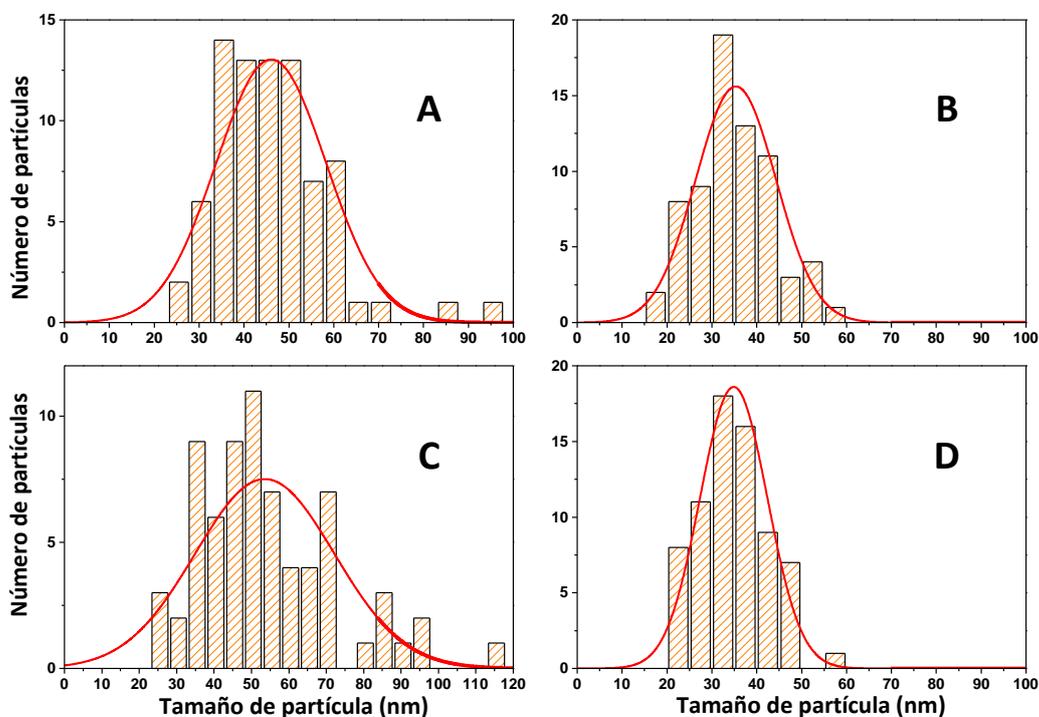


Figura 3.13. Histogramas construidos a partir de la estimación del tamaño de las nanopartículas en las muestras: A) MtMag, B) O50MtMag, C) O100MtMag y D) O150MtMag.

En la tabla 3.2 se resumen los rangos de tamaño y los valores medios de los tamaños de partículas magnéticas sintetizadas sobre los diferentes materiales soporte, obtenidos mediante el análisis de las distribuciones. En todos los casos el tamaño medio de las partículas magnéticas soportadas en cualquiera de los materiales (Mt, u OXMt) fue menor que el obtenido para la muestra Mag (86 ± 28 nm) en ausencia de soportes. Esto indicaría que en presencia del soporte las partículas magnéticas nuclean sobre la superficie de las láminas y también podría relacionarse con la presencia de más polvo en la solución, procedente de la arcilla dispersa en el agua. Este polvo actuaría como sitio de nucleación, generando más partículas que en el caso homogéneo, y por lo tanto más pequeñas.

Tabla 3.2. Valores medios y rangos de tamaño de partículas magnéticas para las muestras indicadas.

Muestra	Rango de tamaño (nm)	Valor medio del tamaño de partícula (nm)
MtMag	20 - 100	46 ± 12
O50MtMag	20 - 60	35 ± 9
O100MtMag	20 - 120	54 ± 19
O150MtMag	20 - 60	35 ± 8
Mag	50 - 180	86 ± 28

3.3. Sección 2: Caracterización magnética e hiperfina

3.3.1. Análisis por Espectroscopia Mössbauer

El análisis por Espectroscopia Mössbauer permite identificar los distintos entornos de Fe presente en cada muestra. Además del ajuste de los espectros, se puede obtener el corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar de cada entorno. El corrimiento isomérico permite determinar el estado de oxidación del Fe en ese entorno. A su vez es posible realizar un estudio semi-cuantitativo a partir de la medida del área relativa del espectro de cada fase encontrada. Los detalles experimentales y los procedimientos que involucran esta técnica se describen precisamente en el anexo II, sección 1.

En la figura 3.14 se pueden observar los espectros Mössbauer para las muestras Mt y Mag. En la tabla 3.3 se presentan los parámetros hiperfinos obtenidos y el área espectral relativa para cada sitio de Fe identificado. El ajuste del espectro de Mt requirió cuatro sitios

de Fe, tres de ellos correspondientes a dobletes de Fe^{3+} (I, II y III) y un sitio adicional de relajación paramagnética. Este último efecto es muy común en arcillas con relativamente bajo contenido de hierro (Murad & Cashion, 2011). Los sitios $\text{Fe}^{+3}(\text{I})$ y $\text{Fe}^{+3}(\text{II})$ fueron asignados a coordinaciones octaédricas; y el sitio $\text{Fe}^{+3}(\text{III})$ a una coordinación tetraédrica, respectivamente (Johnston, 1987). Este último sitio podría no ser incluido dada la relativa baja área espectral, sin embargo, está presente en las montmorillonitas de referencia.

El espectro Mössbauer de la muestra Mag fue ajustado con dos sitios magnéticos, con parámetros hiperfinos correspondientes a Magnetita (Vandenberghe et al., 1990). Considerando las fracciones relativas de cada uno de los sitios de magnetita determinados, se puede determinar el grado de oxidación de la magnetita formada, $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, determinando X de la ecuación 3.3 (Robert E. Vandenberghe & De Grave, 2013):

$$X = \frac{1,8-R}{5,4+5R} \quad \text{ec. 3.3}$$

donde R es el cociente entre el área espectral relativa (AER) de los sitios B y A ($\text{AER}(\text{B})/\text{AER}(\text{A})$), que para una magnetita ideal es de 1,8. Así, el valor de R determinado es de 1,33, lo que da un valor de X igual a 0,04, indicando que la magnetita formada presentó un muy bajo grado de oxidación ($\text{Fe}_{2,96}\text{O}_4$). En los casos en los que se sintetizó la magnetita en presencia de Mt o cualquiera de los demás soportes (OXMt), el grado de oxidación de las nanopartículas generadas fue similar (Tabla 3.4), indicando que la presencia de los soportes con diferentes cantidades de surfactante no influyó significativamente en el grado de oxidación de la magnetita formada.

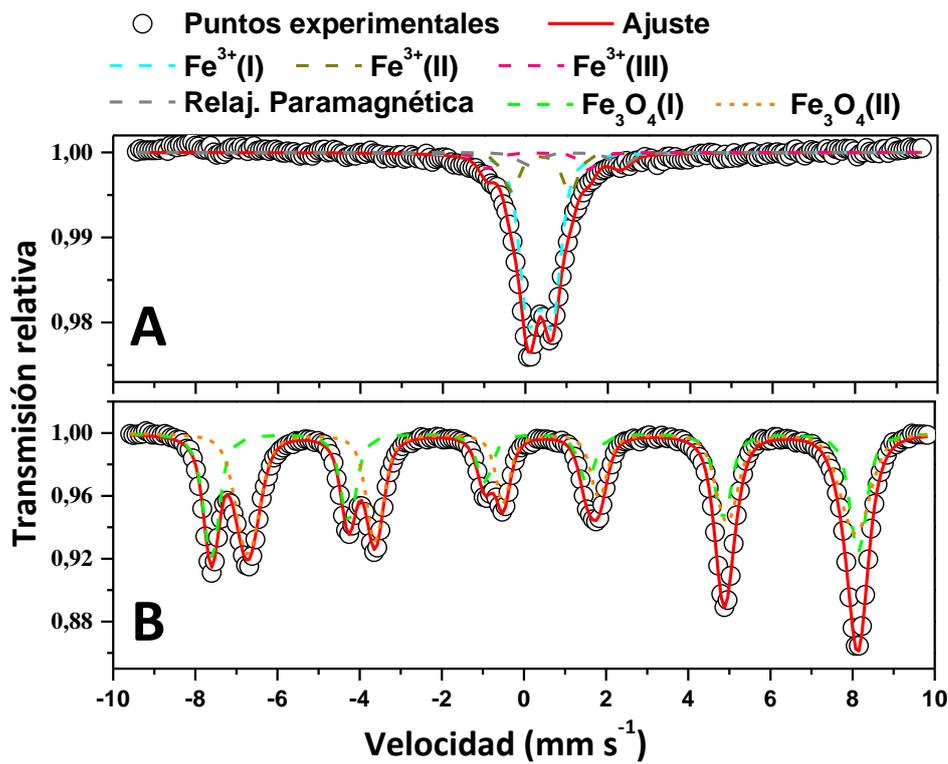


Figura 3.14. Espectro Mössbauer de A) Mt y B) Mag.

Tabla 3.3. Parámetros hiperfinos y área espectral relativa para cada fase de Fe propuesta en las muestras Mt y Magnetita. δ y Δ representan el corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar en mm S^{-1} . H representa el campo magnético en Tesla.

Entornos Paramagnéticos												
Muestra	Fe^{3+} (I)			Fe^{3+} (II)			Fe^{3+} (III)			Relajación Paramagnética		
	δ	Δ	AER	δ	Δ	AER	δ	Δ	AE R	δ	Δ	AE R
Mt	0,3	0,5	53±	0,3	1,1	22±	0,09	0,0	3±1	0,4	0,01	22±
	6	1	3	7	5	2	5	1		5	8	2
Mag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Entornos magnéticos												
Muestra	Magnetita (A) - Fe^{3+}						Magnetita (B) - $\text{Fe}^{2.5+}$					
	δ	H	AER	δ	H	AER	δ	H	AER	δ	H	AER
Mt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Mag	0,28	48,8	43 ± 4	0,66	45,9	57 ± 5
-----	------	------	------------	------	------	------------

En la figura 3.15 pueden observarse los espectros Mössbauer de las muestras MtMag, O50MtMag, O100MtMag y O150MtMag (obtenidas mediante hidrólisis oxidativa de Fe^{2+}). Todas las muestras presentaron, además de los cuatro sitios no magnéticos propuestos para Mt, tres sitios magnéticos. Los parámetros de dos de los sitios magnéticos son coincidentes con los sitios de la magnetita (Vandenberghé et al., 1990) y los del tercer sitio magnético corresponden con los de la goethita (Murad, 2010). En la muestra MtMag se observó también la presencia de un sitio de Fe^{2+} , probablemente incorporado en la estructura de la Mt mediante la introducción de la sal de Fe^{2+} durante la síntesis de la fase magnética. Esta posibilidad de entrada de Fe^{2+} en la estructura del mineral fue evidenciada también en algunas Mt naturales por Yarza et al. (Yarza et al., 2020). La tabla 3.4 presenta los parámetros hiperfinos determinados para estas muestras. Particularmente, los valores del parámetro corrimiento isomérico encontrados para las fases paramagnéticas de los materiales magnéticos son más bajos que lo esperado ($\sim 0,35$), sin embargo, su distribución (no mostrada) indicó que las diferencias respecto de este valor ideal podrían no ser significativas.

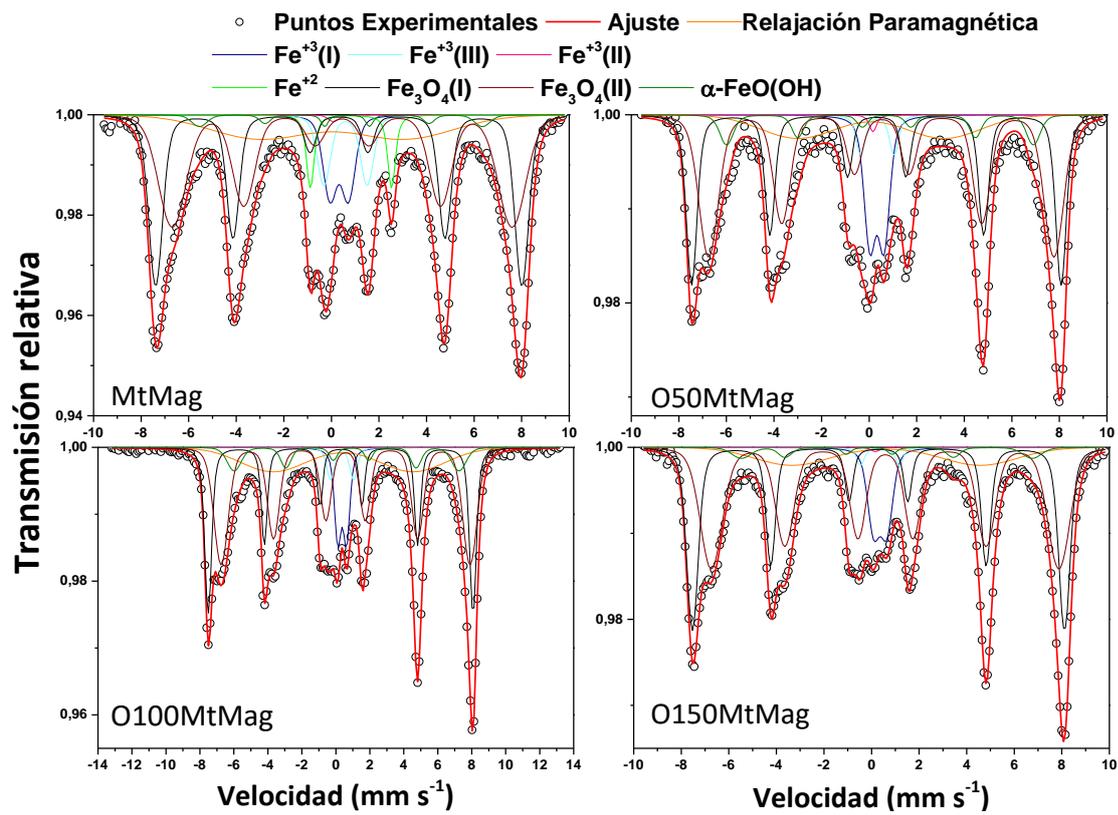


Figura 3.15. Espectros Mössbauer de las muestras MtMag y las orgánicas-magnéticas (OXMtMag).

Tabla 3.4. Parámetros hiperfinos y área espectral relativa para cada fase de Fe en las muestras indicadas. δ y Δ representan el corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar en mm s^{-1} . ϵ representa el corrimiento cuadrupolar y H el campo magnético (T). El grado de oxidación de la magnetita formada en cada caso también es presentado.

Entornos Paramagnéticos																
Muestra	Fe ³⁺ (I)			Fe ³⁺ (II)			Fe ³⁺ (III)			Relajación Paramagnética			Fe ²⁺			
	δ	Δ	RSA	δ	Δ	RSA	δ	Δ	RSA	δ	Δ	RSA	δ	Δ	RSA	
MtMag	0,33	0,78	8±1	0,59	1,82	6±1	0,095	0,01	<1	0,03	6,06	14±2	0,82	3,41	4±1	
O50MtMag	0,33	0,60	11±2	0,35	1,40	3±2	0,16	0,11	<1	0,08	6,2	11±2				
O100MtMag	0,37	0,52	8±1	0,37	1,36	3±1	0,13	0,01	<1	0,43	8,24	16±2				
O150MtMag	0,36	0,55	8±1	0,35	1,62	1±1	0,16	0,11	<1	0,61	7,93	10±2				

Entornos Magnéticos												
Muestra	Magnetita (A) – Fe ³⁺			Magnetita (B) – Fe ^{2,5+}			Goethita			Grado de oxidación		
	δ	H	AER	δ	H	AER	δ	ϵ	H		AER	
MtMag	0,32	47,7	30±3	0,45	44,3	35±3	0,53	-0,13	36,9	3±1	0,06	
O50MtMag	0,31	48,2	28±3	0,52	45,0	40±3	0,59	-0,14	40,1	6±2	0,03	
O100MtMag	0,29	48,3	26±3	0,57	45,4	40±5	0,76	-0,13	41	7±1	0,02	
O150MtMag	0,29	48,5	32±2	0,58	45,3	46±2	0,27	-0,1	37,9	3±1	0,03	

La concentración de Fe en cada muestra fue calculada siguiendo el procedimiento descrito en Montes et al. (Montes et al., 2016) (El procedimiento se detalla en el anexo II, sección 1.2) y la concentración de magnetita en cada muestra fue obtenida considerando el área espectral relativa (AER), obtenida de los ajustes de los espectros Mössbauer. Para la muestra Mt fue calculado un contenido de Fe de $26 \pm 7 \text{ g kg}^{-1}$ utilizando la misma metodología. Los resultados se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Concentraciones de Fe total y de magnetita en cada muestra. Los valores fueron obtenidos de acuerdo a la metodología propuesta por Montes et. al.

Muestra	Concentración total de Fe (g kg⁻¹)	Concentración de Magnetita (g kg⁻¹)
MtMag	185±10	120±10
O50MtMag	197±14	134±12
O100MtMag	230±11	152±15
O150MtMag	168±11	131±11

Como se puede observar en la tabla 3.5, tanto la concentración total de Fe como la de magnetita, aumentan con el incremento del contenido orgánico del material soporte, con excepción de la muestra O150MtMag. La distribución espacial de HDTMA⁺ en las partículas de Mt juega un rol importante en la distribución y cantidad de magnetita en las muestras de la serie OXMtMag. Este fenómeno se discutirá con detalle en la sección siguiente.

Particularmente, el espectro Mössbauer de la muestra O100MtMag-Cp (Figura 3.16) (sintetizada mediante co-precipitación) fue ajustado con cuatro sitios de Fe en entornos paramagnéticos, tres de ellos fueron correspondientes al hierro presente en la estructura de la montmorillonita en diferentes entornos y un cuarto sitio correspondiente a la relajación paramagnética. Esta sección del análisis es similar al realizado para las muestras magnéticas sintetizadas mediante hidrólisis oxidativa de Fe⁺². A su vez, la muestra O100MtMag-Cp presentó dos sitios de Fe con entornos correspondientes a fases magnéticas asociados, al igual que los

materiales híbridos sintetizados mediante hidrólisis oxidativa, a la presencia de magnetita y un entorno adicional cuyos parámetros no pudieron ser asociados a ninguna fase en particular. Se determinó para esta muestra una fracción relativa de magnetita de 12 %.

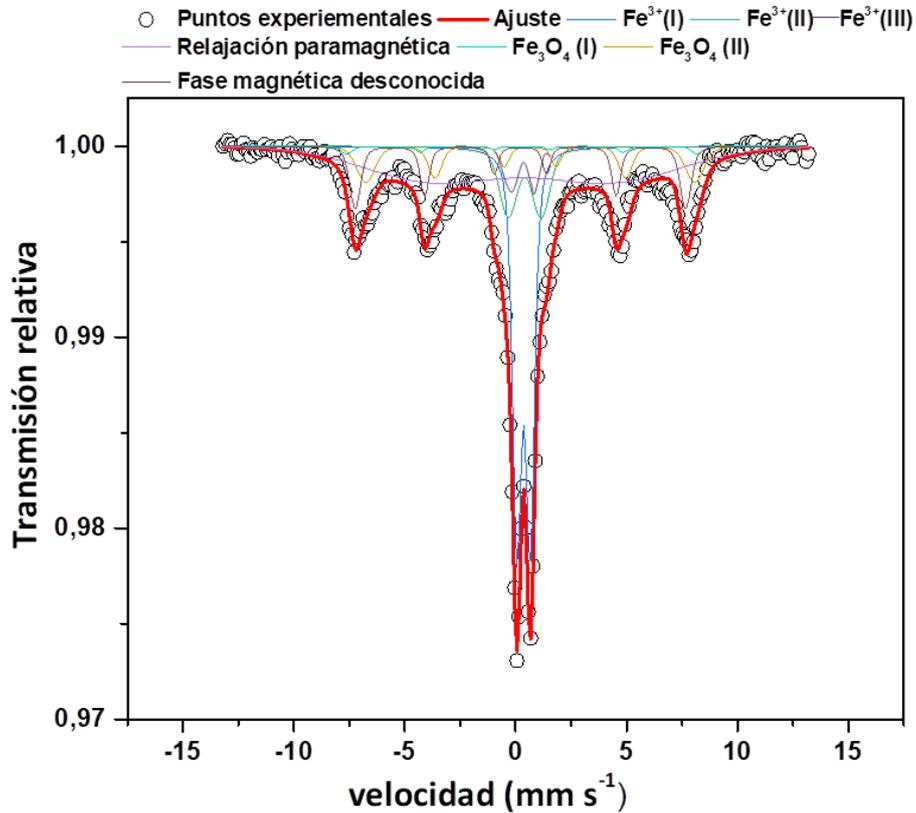


Figura 3.16. Espectro Mössbauer de la muestra O100MtMag-Cp.

3.3.2. Análisis por magnetometría de muestra vibrante (VSM por sus siglas en inglés)

El magnetómetro de muestra vibrante es un instrumento muy versátil y sensible para la determinación de la magnetización de muestras magnéticamente débiles o fuertes indistintamente, los detalles de la técnica se describen en el anexo II, sección 2.

En la figura 3.17 se presenta el ciclo magnetización para la muestra Mag. Se puede observar que este material posee un comportamiento con histéresis (ver recuadro en Figura 3.17) y una apreciable magnetización de saturación (M_s). El valor de M_s obtenido ($76,5 \pm 0,1 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$) es comparable con aquellos informados por Ma et. al. y Zhou et. al. (Ma et al., 2014; Zhou et al.,

2012) para magnetitas sintetizadas mediante un proceso hidrotérmico y un mecanismo de co-precipitación, respectivamente. El resultado obtenido es un poco más bajo que el esperado para una magnetita ideal debido al pequeño grado de oxidación que presentó el producto.

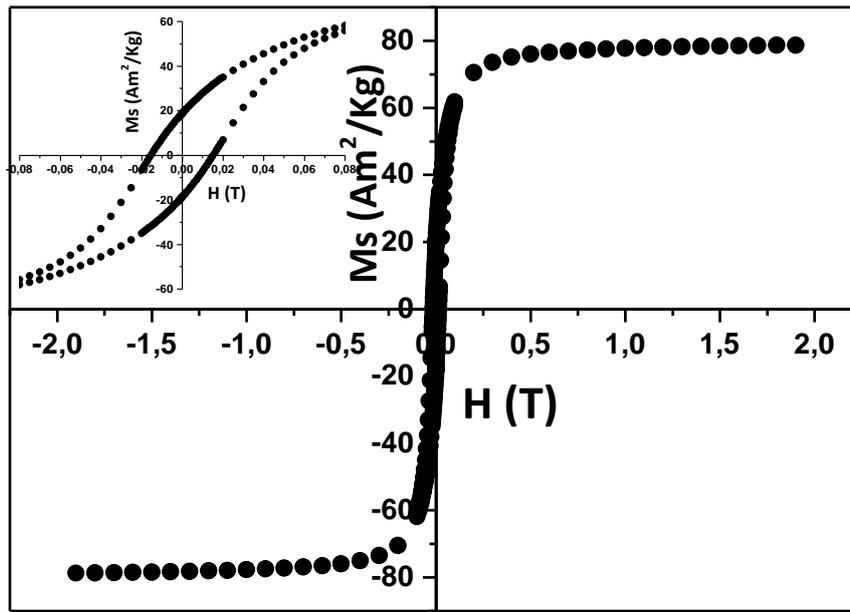


Figura 3.17. Ciclo de histéresis de la magnetita pura. En el recuadro se realizó un zoom de la zona central del ciclo con el fin de evidenciar el comportamiento de histéresis del material.

La figura 3.18 exhibe los ciclos de histéresis obtenidos para las muestras Mt, MtMag, O50MtMag, O100MtMag y O150MtMag. Los valores de los parámetros determinados a partir de los mismos se presentan en la tabla 3.6. Todos los productos magnéticos mostraron valores de campo coercitivo (H_c) y magnetización de remanencia (M_r) distintos de cero, presentando un comportamiento con histéresis, como puede observarse en el recuadro de la figura 3.18. La muestra O100MtMag presentó el mayor valor de H_c , propiedad fuertemente dependiente del tamaño de las partículas (Dunlop, 1973). Este campo coercitivo aumenta o disminuye con el tamaño de las nanopartículas si estas representan monodominios magnéticos o partículas multidominios respectivamente. Además, existe un tamaño crítico para partículas de magnetita

(~50 nm) (Verges 2008) por encima del cual se considera que no existe la posibilidad de contener partículas que conformen un monodominio magnético. La muestra O100MtMag, al igual que todos los demás materiales, poseen una distribución de tamaño que indica que podrían existir nanopartículas conformando tanto monodominios magnéticos como multidominios magnéticos (Tabla 3.2), sin embargo, el valor de H_c observado no está relacionado directamente con la fracción numérica de nanopartículas con cierto tamaño sino con la fracción volumétrica o el volumen total de la muestra que ocupan las nanopartículas con cierto tamaño.

Es conocido que la magnetita con tamaños de partículas mayores a 36 nm presenta un comportamiento ferrimagnético evidenciado por la alta magnetización de saturación y la presencia de histéresis en su ciclo. Sin embargo cuando el material presenta menores tamaños de partícula se espera un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, evidenciado en el valor de susceptibilidad de alto campo. El comportamiento paramagnético es observado a altos campos magnéticos, debido a que el valor de magnetización no alcanza una saturación, presentando un aumento lineal con el campo magnético aplicado. La coexistencia de comportamientos ferrimagnéticos y superparamagnéticos indica la coexistencia de partículas de magnetita con tamaños mayores y menores a 36 nm, como fue determinado por MEB. Por otro lado, el aporte paramagnético también se debe a las especies de Fe^{3+} existentes en los espacios interlaminares

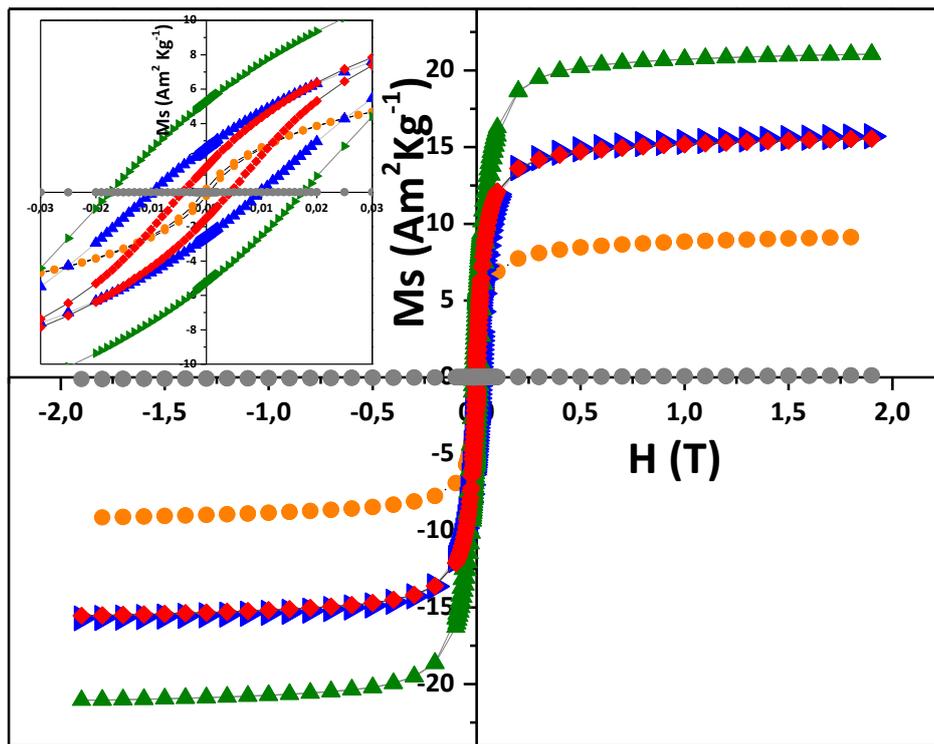


Figura 3.18. Ciclos de histéresis para las muestras: Mt (negro), MtMag (naranja), O50MtMag (rojo), O100MtMag (verde) y O150MtMag (azul). En el recuadro se puede ver la ampliación de la central de los ciclos para visualizar mejor el comportamiento de histéresis de los materiales.

Tabla 3.6. Valores de los parámetros extraídos de los ciclos de histéresis para las muestras indicadas, Hc indica el campo coercitivo, Mr la magnetización de remanencia, Ms la magnetización de saturación y χ_{hf} la susceptibilidad magnética.

	Hc	Mr	Ms	χ_{hf}
Muestra	(mT)	(Am ² kg ⁻¹)	(Am ² kg ⁻¹)	(10 ⁻⁸ m ³ kg ⁻¹)
Mt	-10±2	0,0003 ± 0,0001	0,0018 ± 0,0001	7,78 ± 0,02
MtMag	-1,3 ± 0,5	0,21 ± 0,02	8,5 ± 0,5	54 ± 3
O50MtMag	-4,5±0,5	1,48±0,07	14,8 ± 0,5	53 ± 4
O100MtMag	-17,5 ± 0,5	5,2 ± 0,5	20,3 ± 0,5	54 ± 3

O150MtMag	-9,5 ± 0,5	2,6 ± 0,2	14,9 ± 0,5	51±3
Magnetita	-15±2	18,8 ± 0,5	76,5 ± 0,1	150 ± 9

Como se puede observar en la tabla 3.6, el valor de Ms aumentó para las muestras con mayor cantidad de HDTMA⁺ respecto de la CIC (la muestra Mt mostró un valor de Ms despreciable respecto del resto de las muestras, ya que no posee componentes con alta respuesta magnética), excepto para la muestra O150MtMag. Para analizar este comportamiento, se presenta en la figura 3.19 la relación entre la Ms y el contenido real de surfactante en las muestras, en esta figura también se presenta la concentración de magnetita calculada para cada material (Tabla 3.5). En la figura 3.19 se puede ver un incremento del parámetro Ms relativamente lineal con el contenido real de HDTMA⁺ hasta un 66% de la CIC real, luego este valor disminuye. Para explicar este comportamiento se propone que las moléculas de HDTMA⁺ localizadas en el espacio interlaminar de las muestras O50Mt, O100Mt y O150Mt podrían inhibir la entrada de iones Fe²⁺. En tal caso, una mayor cantidad de iones Fe²⁺ estaría disponible en la superficie externa de los soportes para ser oxidados durante la síntesis de magnetita. Este hecho produciría entonces, un rendimiento mayor en la formación de magnetita sobre aquellos soportes que contienen surfactante respecto de la Mt natural, lo que explicaría el mayor valor de Ms para las muestras intercambiadas respecto de MtMag. Sin embargo, si se acepta este mecanismo como válido, la superficie externa disponible de cada material soporte juega ahora un papel importante en la nucleación de las nanopartículas de magnetita. En este sentido el valor de Ms para la muestra O50MtMag es menor en comparación con las demás muestras intercambiadas a pesar de poseer gran parte de su superficie externa disponible. Esto puede explicarse porque este material soporte no posee una ocupación completa del espacio interlaminar (Tabla 2.4) permitiendo en cierta medida la entrada de iones de Fe²⁺/Fe³⁺ durante la síntesis de magnetita, disminuyendo de esta manera su rendimiento. Al incrementar el contenido orgánico en los materiales soportes se alcanzó el mayor valor de Ms para la muestra O100MtMag. La mejora del rendimiento obtenido en la síntesis de nanopartículas sobre este

soporte tiene su explicación en una combinación de efectos, por un lado, el soporte O100Mt posee su espacio interlaminar relativamente completo, lo cual impediría la entrada de los iones Fe^{2+} a este sitio, por otro lado, la superficie de este soporte está parcialmente libre de moléculas de surfactante dejando así sitios libres sobre la superficie de la Mt que favorecería la nucleación de la magnetita durante el proceso. Estos factores, sumados a la presencia de carga positiva del material (O100Mt) y negativa de las nanopartículas (a pH alcalino) formadas durante la síntesis podrían producir que estas se vean atraídas por el soporte. Finalmente, una desviación del comportamiento lineal observado en la figura 3.19 se evidencia en el valor de M_s alcanzado por la muestra O150MtMag. Este efecto es producido porque, si bien el Fe^{2+} es posible que no ingrese en el espacio interlaminar por estar totalmente ocupado con moléculas de surfactante, en la superficie externa del soporte O150Mt la cantidad de sitios superficiales para la nucleación de la magnetita durante la síntesis es considerablemente inferior que en el resto de los materiales soportes, debido a que esta muestra tiene una importante cantidad de HDTMA⁺ en su superficie externa, evidenciada anteriormente mediante termogravimetría y las medidas del potencial zeta (tabla 2.4 y Figura 2.7), lo cual deriva finalmente en una concentración de magnetita relativamente más baja que para la muestra O100MtMag.

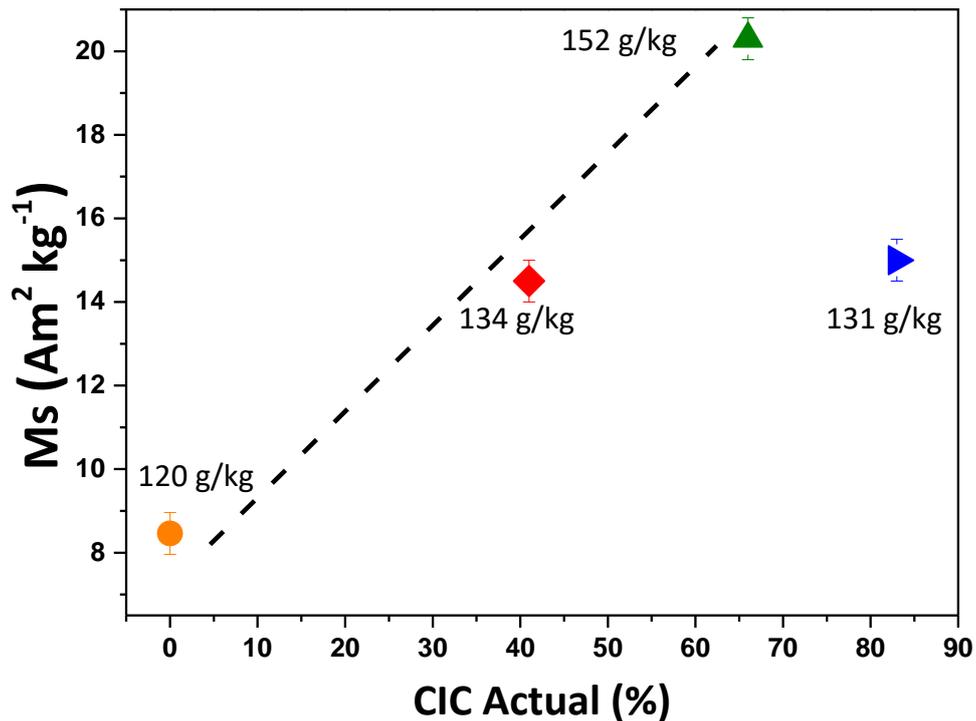


Figura 3.19. Relación entre M_s y el porcentaje real de surfactante en cada muestra luego de la síntesis del material magnético. La línea punteada se colocó para una mejor visualización de la tendencia. Los valores dentro del gráfico indican el contenido de magnetita en cada muestra.

Por su parte, el valor de magnetización de saturación (M_s) extraído del ciclo de histéresis de la muestra O100MtMag-Cp sintetizada por el método de co-precipitación fue de $5,4 \pm 0,5 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ (Figura 3.20). Dicho valor resultó considerablemente menor que el observado para la muestra O100MtMag ($20,3 \pm 0,5 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$) sintetizada mediante hidrólisis oxidativa de Fe^{2+} en medio alcalino. Además, la muestra O100MtMag-Cp presentó el valor de M_s más bajo entre todos los materiales magnéticos sintetizados, lo cual reviste importancia teniendo en cuenta la complejidad de la síntesis de co-precipitación.

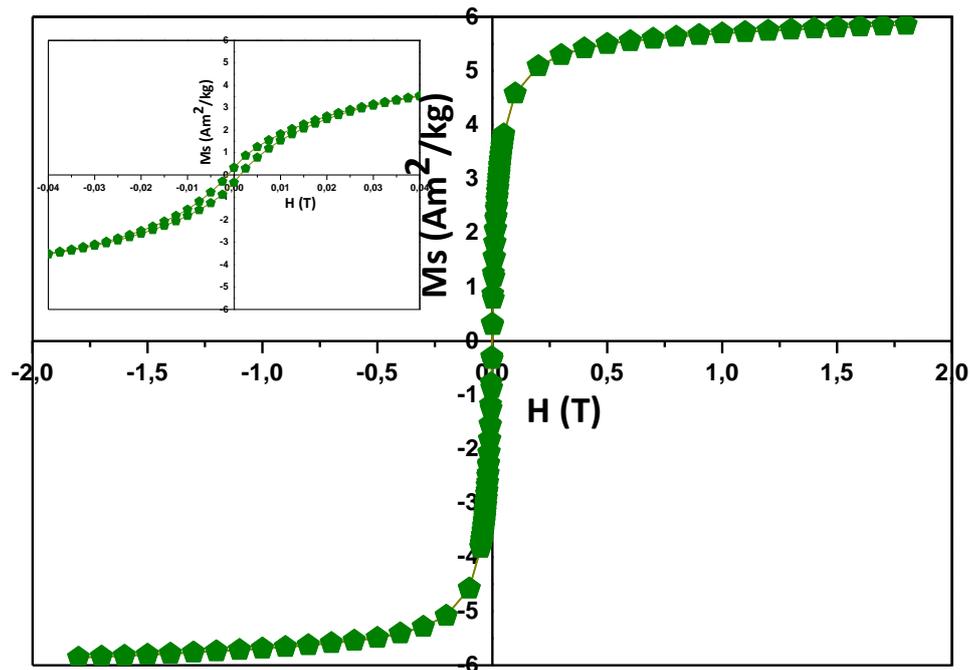


Figura 3.20. Ciclo de histéresis de la muestra O100MtMag-Cp. En el recuadro se puede ver la ampliación de la zona central del ciclo para visualizar mejor el comportamiento de histéresis de la muestra.

Es importante mencionar que todas las muestras sintetizadas por hidrólisis oxidativa de Fe^{2+} presentaron una magnetización de saturación que les permite ser manipuladas por aplicación de un campo magnético externo. Para demostrar este hecho, se llevó a cabo un test de separación en los cuales una suspensión acuosa de cada material se mantuvo en agitación durante media hora y luego se colocó un imán de neodimio en la pared del vaso de vidrio para evaluar cuanto tiempo tardaba el sólido en ser atraído por el campo externo. Luego de 50 segundos de colocado el imán se tomó una fotografía, el resultado se muestra en la figura 3.21. Este test confirma que las muestras con mayor cantidad de magnetita son más eficientemente atraídas por el campo magnético y que, efectivamente, la muestra O100MtMag posee las mejores propiedades desde el punto de vista de su recuperación desde una suspensión acuosa.

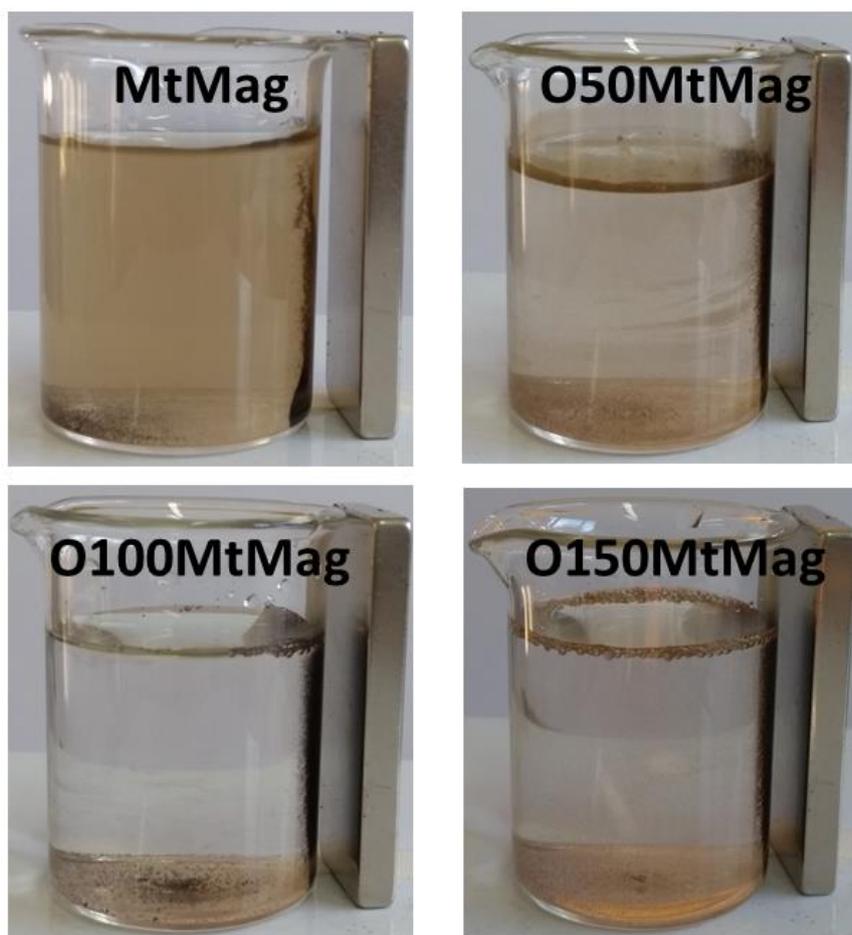


Figura 3.21. Fotografías del test de separación para las muestras indicadas.

3.4. Conclusiones preliminares

Las propiedades de carga superficial, termogravimétricas, estructurales, morfológicas, magnéticas e hiperfinas de todas las muestras sintetizadas fueron evaluadas durante el presente capítulo a fin de caracterizarlas de acuerdo a los objetivos planteados.

Mediante difracción de rayos X se pudo evidenciar que la generación del compuesto MtMag, si bien provocó un desarreglo de los cationes interlaminares de la Mt, no indujo una pérdida de la estructura de la Mt significativa. Mediante esta técnica fue posible identificar la presencia de óxidos

de hierro en los materiales pero no fue factible identificar las diferentes fases presentes, pues estas poseen reflexiones en posiciones (valores de ángulo 2θ) similares.

El análisis termogravimétrico de los productos sintetizados permitió determinar que las condiciones de la síntesis de la fase magnética produjeron la liberación de cierta cantidad de surfactante, obteniéndose finalmente productos con cantidades de HDTMA⁺ (41% 66% y 83% de la CIC para O50MtMag, O100MtMag y O150MtMag, respectivamente) menores que la de los soportes utilizados (50%, 86% y 116% para O50Mt, O100Mt y O150Mt respectivamente).

La magnetita sintetizada en las superficies de las diferentes OXMt presentó en todos los casos forma octaédrica, pero su tamaño medio y las distribuciones de tamaño de partícula fueron variables de acuerdo al material en el que fueron soportadas las nanopartículas, evidenciando la influencia del material soporte en la nucleación de esta fase magnética. Por otro lado, la magnetita sintetizada en ausencia de soportes mostró un tamaño considerablemente mayor que aquella sintetizada en presencia de los mismos.

La presencia de nanopartículas magnéticas no provocó cambios significativos en el comportamiento electroforético de los productos magnéticos respecto de los soportes, excepto para el caso de O100MtMag en donde la concentración relativamente elevada de nanopartículas lo modificó de forma tal de presentar un punto de cero carga a pH 5,8. La presencia de un punto de carga cero también fue evidenciada para la magnetita no soportada a pH 6,7.

Mediante Espectroscopia Mössbauer se determinó que la fase magnética predominante en cada adsorbente fue magnetita. La concentración de esta fase presentó variaciones en cada material soporte utilizado, tomando valores de $120 \pm 10 \text{ g kg}^{-1}$, $134 \pm 12 \text{ g kg}^{-1}$, $152 \pm 15 \text{ g kg}^{-1}$ y $131 \pm 11 \text{ g kg}^{-1}$ para MtMag, O50MtMag, O100MtMag y O150MtMag respectivamente.

Todas las muestras presentaron respuesta magnética pero la muestra O100MtMag reveló, de acuerdo con la magnetización de saturación ($M_s = 20,3 \pm 0,5 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$), una mejor respuesta ante un campo magnético externo. Lo cual la posiciona como el adsorbente más conveniente para utilizar desde el punto de vista de sus propiedades magnéticas, en futuras aplicaciones

tecnológicas. Esta muestra exhibió, por un lado, una magnetización de saturación cuatro veces mayor que aquella sintetizada mediante el procedimiento de co-precipitación (O100MtMag-Cp), la cual presentó la M_s más baja entre todos los materiales sintetizados. Por otro lado, la muestra O100MtMag presentó una magnetización de saturación mayor a aquella determinada para compositos similares basados en montmorillonitas con Fe_3O_4 , sintetizados por Szabó et. al ($8,56 \text{ Am}^2 \text{ Kg}^{-1}$) (Szabó et al., 2007), Ai et al. ($9.10 \text{ Am}^2 \text{ Kg}^{-1}$) (Ai et al., 2011) y Wu et al ($14 \text{ Am}^2 \text{ Kg}^{-1}$) (Wu et al., 2012).

Dado que la muestra O100MtMag presentó las mejores propiedades magnéticas fue escogida para, principalmente, ensayos posteriores de adsorción de contaminantes. La muestra MtMag también será utilizada en gran medida en futuros ensayos de adsorción debido a que su obtención es relativamente simple. Además, al no involucrar la presencia de ninguna sustancia orgánica en el espacio interlaminar, cuenta con la posibilidad de considerar este espacio adicional como sitio disponible para la adsorción de contaminantes. Sumado a esto, según su valor de magnetización de saturación ($M_s = 8,5 \pm 0,5 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$) y los test realizados, esta muestra también podría ser retirada de una suspensión acuosa por aplicación de un campo magnético externo.

3.5. Referencias

- Ai, L., Zhou, Y., & Jiang, J. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance. *Desalination*, 266(1), 72-77.
- Bianchi, A. E., Fernández, M., Pantanetti, M., Viña, R., Torriani, I., Sánchez, R. M. T., & Punte, G. (2013). ODTMA+ and HDTMA+ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Applied Clay Science*, 83-84, 280-285. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.032>
- Caglar, B., Topcu, C., Coldur, F., Sarp, G., Caglar, S., Tabak, A., & Sahin, E. (2016). Structural, thermal, morphological and surface charge properties of dodecyltrimethylammonium-smectite composites. *Journal of Molecular Structure*, 1105, 70-79. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.10.017>
- Cendrowski, K., Sikora, P., Zielinska, B., Horszczaruk, E., & Mijowska, E. (2017). Chemical and thermal stability of core-shelled magnetite nanoparticles and solid silica. *Applied Surface Science*, 407, 391-397. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.118>
- Cope, A. C., & Mehta, A. S. (2002, mayo 1). Mechanism of the Hofmann Elimination Reaction: An Ylide Intermediate in the Pyrolysis of a Highly Branched Quaternary Hydroxide (world). *American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/ja00896a012>
- Dunlop, D. J. (1973). Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite. *Journal of Geophysical Research*, 78(11), 1780-1793. <https://doi.org/10.1029/JB078i011p01780>
- Fernández, M., Alba, M. D., & Torres Sánchez, R. M. (2013). Effects of thermal and mechanical treatments on montmorillonite homoionized with mono- and polyvalent cations: Insight into the surface and structural changes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 423, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.040>
- Fernández Solarte, A. M., Villarroel-Rocha, J., Morantes, C. F., Montes, M. L., Sapag, K., Curutchet, G., & Torres Sánchez, R. M. (2019). Insight into surface and structural changes of montmorillonite and organomontmorillonites loaded with Ag. *Comptes Rendus Chimie*, 22(2), 142-153. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.09.006>
- Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A., & Drits, V. A. (2005). Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90(8-9), 1358-1374. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1776>
- Guz, L., Curutchet, G., Sánchez, R. T., & Candal, R. (2014). Adsorption of crystal violet on montmorillonite (or iron modified montmorillonite) followed by degradation through Fenton or photo-Fenton type reactions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(4), 2344-2351.
- He, H., Frost, R. L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., & Klopogge, J. T. (2006). Changes in the morphology of organoclays with HDTMA+ surfactant loading. *Applied Clay Science*, 31(3), 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.011>
- Ingram, A. L., Nickels, T. M., Maraoulaite, D. K., & White, R. L. (2016). Thermogravimetry–mass spectrometry investigations of montmorillonite interlayer water perturbations caused by aromatic acid adsorbates.

Tesis doctoral Facundo Barraqué
Año 2020

- Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126(3), 1157-1166. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5661-x>
- Johnston, J. H. (1987). Iron Substitution in Montmorillonite, Illite, and Glauconite by ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 35(3), 170-176. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1987.0350302>
- Liu, H., Yuan, P., Liu, D., Bu, H., Song, H., Qin, Z., & He, H. (2018). Pyrolysis behaviors of organic matter (OM) with the same alkyl main chain but different functional groups in the presence of clay minerals. *Applied Clay Science*, 153, 205-216. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.028>
- Luengo, C., Puccia, V., & Avena, M. (2011). Arsenate adsorption and desorption kinetics on a Fe(III)-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1713-1719. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.074>
- Ma, J., Wang, L., Wu, Y., Dong, X., Ma, Q., Qiao, C., Zhang, Q., & Zhang, J. (2014). Facile Synthesis of Fe_3O_4 Nanoparticles with a High Specific Surface Area. *Materials Transactions*, adpub. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014184>
- Montes, M. L., Rivas, P. C., Taylor, M. A., & Mercader, R. C. (2016). 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. *Journal of Environmental Radioactivity*, 162-163, 113-117. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.05.016>
- Morantes, C. F., Yarza, F., Montes, M. L., Mercader, R. C., Curutchet, G., & Torres Sánchez, R. M. (2020). Sorbent Materials Characterization Based on Mechanical or Thermal Pretreated Montmorillonite Modified by Surfactant Loading for Improved Chromium Retention. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(1), 29. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-4403-7>
- Murad, E. (2010). Mössbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents. *Clay Minerals*, 45(4), 413-430. <https://doi.org/10.1180/claymin.2010.045.4.413>
- Murad, Enver, & Cashion, J. (2011). *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Industrial Utilization*. Springer Science & Business Media.
- Mürbe, J., Rechtenbach, A., & Töpfer, J. (2008). Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 110(2), 426-433. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.02.037>
- Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Fabris, J. D., Sapag, K., Garg, V. K., & Lago, R. M. (2003). Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science*, 22(4), 169-177. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00156-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00156-4)
- Orta, M. del M., Flores, F. M., Morantes, C. F., Curutchet, G., & Torres Sánchez, R. M. (2019). 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. *Materials Chemistry and Physics*, 223, 325-335. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.059>
- Przepiera, K., & Przepiera, A. (2001). Kinetics of Thermal Transformations of Precipitated Magnetite and Goethite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65(2), 497-503. <https://doi.org/10.1023/A:1012441421955>

- Regazzoni, A. E., Urrutia, G. A., Blesa, M. A., & Maroto, A. J. G. (1981). Some observations on the composition and morphology of synthetic magnetites obtained by different routes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43(7), 1489-1493. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(81\)80322-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(81)80322-3)
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2008). *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. John Wiley & Sons.
- Sun, Z.-X., Su, F.-W., Forsling, W., & Samskog, P.-O. (1998). Surface Characteristics of Magnetite in Aqueous Suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 197(1), 151-159. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5239>
- Szabó, T., Bakandritsos, A., Tzitzios, V., Papp, S., Korösi, L., Galbács, G., Musabekov, K., Bolatova, D., Petridis, D., & Dékány, I. (2007). Magnetic iron oxide/clay composites: Effect of the layer silicate support on the microstructure and phase formation of magnetic nanoparticles. *Nanotechnology*, 18(28), 285602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/28/285602>
- Taubaso, C., Dos Santos Afonso, M., & Torres Sánchez, R. M. (2004). Modelling soil surface charge density using mineral composition. *Geoderma*, 121(1), 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.11.005>
- Thomas, F., Michot, L. J., Vantelon, D., Montargès, E., Prélot, B., Cruchaudet, M., & Delon, J. F. (1999). Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159(2), 351-358. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00291-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00291-5)
- Torres Sánchez, R. M., Okumura, M., & Mercader, R. C. (2001). Charge properties of red Argentine soils as an indicator of iron oxide/clay associations. *Soil Research*, 39(2), 423-434. <https://doi.org/10.1071/sr98022>
- Vandenberghé, R. E., De Grave, E., Landuydt, C., & Bowen, L. H. (1990). Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays. *Hyperfine Interactions*, 53(1), 175-195. <https://doi.org/10.1007/BF02101046>
- Vandenberghé, Robert E., & De Grave, E. (2013). Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences. En Y. Yoshida & G. Langouche (Eds.), *Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book* (pp. 91-185). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32220-4_3.
- Vergés, M. A., Costo, R., Roca, A. G., Marco, J. F., Goya, G. F., Serna, C. J., & Morales, M. P. (2008). Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain-multidomain limit. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(13), 134003.
- Wu, D., Zhu, C., Chen, Y., Zhu, B., Yang, Y., Wang, Q., & Ye, W. (2012). Preparation, characterization and adsorptive study of rare earth ions using magnetic GMZ bentonite. *Applied Clay Science*, 62-63, 87-93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.04.015>
- Yarza, F., Morantes, C. F., Montes, M. L., Bellotti, N., Salduondo, J., Yapar, S., Cravero, F., & Torres Sánchez, R. M. (2020). Quantification of the distribution of cetylpyridinium chloride on the external and internal surfaces of montmorillonite: Relevance in antifungal activity assessment. *Materials Chemistry and Physics*, 123390. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123390>
- Zhou, X., Shi, Y., Ren, L., Bao, S., Han, Y., Wu, S., Zhang, H., Zhong, L., & Zhang, Q. (2012). Controllable synthesis, magnetic and biocompatible properties of Fe₃O₄ and α -Fe₂O₃ nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 196, 138-144. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.025>

Capítulo 4. Adsorción de Albúmina sérica bovina.

4.1. Introducción

Los efluentes generados por la industria láctea, principalmente durante los procesos de lavado de tanques y cañerías por las que circula la materia prima y/o subproductos, en general contienen una gran proporción de suero de leche con alto contenido proteico (del orden de $5,4 \text{ g.L}^{-1}$). Entre las proteínas que se pueden encontrar en este tipo de efluentes están la β -Lactoglobulina y la α -Lactoalbúmina con un alto valor nutricional, pero que eliminadas en los cursos de agua favorecen el crecimiento de colonias bacterianas (Duarte-Silva et al., 2014) lo cual provoca un aumento de la demanda bioquímica y química de oxígeno (DBO y DQO) y el consecuente riesgo ambiental.

Una posible solución a este problema es el empleo de la técnica de adsorción para tratar los efluentes generados en los diferentes procesos de lavado necesarios en la industria láctea, antes de su disposición en los cuerpos de agua. Debido a que el proceso de adsorción, está relacionado con la superficie del adsorbente empleado, el uso de sistemas coloidales (con gran superficie debida a su pequeño tamaño de partícula) han sido priorizados, generando la necesidad de utilizar posteriores procesos de recuperación del sólido con el adsorbato retenido (centrifugación, filtración, floculación, etc.) que inciden en el costo del tratamiento final. En este sentido se ha planteado el uso de materiales adsorbentes que cumplan con los requerimientos de bajo costo y efectividad como las arcillas. Estas podrían ayudar a reducir la contaminación del efluente a través de la retención de las proteínas, sin embargo, su uso podría anular la posibilidad de recuperación/desorción de las mismas.

La retención de albúmina sérica bovina (ASB) mediante el uso de arcillas ha sido abordada, a lo largo de los años, en el intento de explicar el mecanismo de adsorción en distintas superficies. En el año 1990 Arai y Norde (Arai & Norde, 1990) utilizando distintas proteínas, entre ellas la α -

Lactoalbúmina, se indicó que su adsorción en óxidos de hierro o polímeros como el poliestireno, depende de la estabilidad de la estructura de la proteína y de la hidrofiliidad/hidrofobidad de la superficie. En 1991 Staunton y Quiquampoix (Staunton & Quiquampoix, 1991) para poner en evidencia la importancia de las interacciones hidrofóbicas, trabajaron con ASB metilada y evidenciaron su adsorción preferencial frente a la ASB sin metilar, en montmorillonita. Posteriormente, en el año 1994 estos mismos autores evidenciaron los cambios conformacionales que experimentaba la ASB al adsorberse en montmorillonita (Staunton & Quiquampoix, 1994). En el año 2000, análisis de FTIR permitieron concluir que los cambios conformacionales de la ASB adsorbida en talco (hidrofóbico) o montmorillonita (hidrofílica) están regidos por interacciones electrostáticas, hidrofóbicas, o hidrofílicas según la naturaleza del adsorbente (Servagent-Noinville et al., 2000). Posteriormente, en el año 2012, la utilización del microscopio de fuerza atómica permitió evidenciar que la fuerza de adhesión de la ASB con la montmorillonita es dependiente del pH (Tran & James, 2012). En el año 2014, se realizó un estudio focalizado de la influencia de la carga del catión interlaminaar presente en la montmorillonita en la adsorción de ASB, concluyendo la preponderancia de intercambio de ASB con cationes divalentes respecto a los monovalentes (Lepoitevin et al., 2014). Recientemente, a través de técnicas espectroscópicas, como el dicroísmo circular y ensayos del decaimiento de la fluorescencia, fue posible evaluar la desnaturalización y las modificaciones de la estructura secundaria de la ASB al adsorberse en superficies como la de la Mt (Kim & Oh, 2019).

Todos estos trabajos postulan a los minerales arcillosos, particularmente la montmorillonita, como potenciales adsorbentes de proteínas cumpliendo con las premisas de bajo costo, efectividad y compatibilidad ambiental. Sin embargo, debido a sus características coloidales, la montmorillonita flocula con mucha dificultad, complicando la separación de la proteína y por lo tanto su aplicación tecnológica (Flores et al., 2017). Para salvar este obstáculo se ha propuesto la utilización de óxidos de hierro con respuesta a un campo magnético externo, como materiales adsorbentes (Alkan et al., 2006; Rahdar et al., 2019; Shah & Alveroglu, 2017). Pero el uso de estos óxidos no soportados, como adsorbentes, trae aparejado un problema adicional basado en la

inestabilidad de los mismos en medios acuosos y su relativa facilidad de oxidación. Si bien se ha propuesto la generación de algunos compositos conteniéndolos, como alternativas (Liang et al., 2007; Yu et al., 2009) la complejidad de las rutas de su síntesis y su costo dificulta su producción en escala tecnológica. Para disminuir el costo de recuperación del sólido con el adsorbato retenido se planteó en esta tesis el diseño y la síntesis de adsorbentes que permitan su remoción de la suspensión mediante la aplicación de campos magnéticos en procesos tecnológicos.

Alcanzar los objetivos mencionados conlleva una tarea previa que consiste en entender y conocer los parámetros y variables que afectan el proceso de adsorción del sistema en estudio. Para esto es necesario focalizar los estudios básicos utilizando una proteína modelo y luego extender el conocimiento de los comportamientos obtenidos a otras proteínas similares. Asimismo, la utilización de nuevos materiales adsorbentes, mediante el estudio de los mecanismos de adsorción de proteínas, aportará nueva información al conocimiento existente, originando caminos alternativos que permitan resolver los problemas planteados por la utilización de óxidos de hierro y arcillas en forma independiente.

En este capítulo se presenta un estudio de adsorción de albúmina sérica bovina, utilizada como proteína modelo, por el material MtMag cuya síntesis y caracterización fue desarrollada en los capítulos 2 y 3, respectivamente, siendo este un material híbrido inorgánico en el cuál la montmorillonita actúa como soporte de las nanopartículas de Fe_3O_4 . Los efectos de la fuerza iónica, el pH y la temperatura en la adsorción de ASB sobre MtMag fueron evaluados mediante el análisis de las isothermas de adsorción, las cuáles fueron ajustadas con los modelos matemáticos de adsorción Langmuir, Freundlich y Langmuir - Freundlich. La información obtenida desde las isothermas de adsorción a diferentes temperaturas permitió calcular el calor isostérico de adsorción (ΔH_{isost}), dicha función permite caracterizar y optimizar termodinámicamente el proceso de adsorción (Chowdhury et al., 2011). A su vez, la información cinética experimental de la adsorción aporta información sobre el mecanismo por el cual la ASB es adsorbida sobre el composito magnético mediante su ajuste a los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Elovich y de difusión intrapartícula.

4.2. Adsorción de ASB en MtMag.

4.2.1. Consideraciones generales

La albúmina sérica bovina utilizada para los ensayos de adsorción fue provista por Sigma Aldrich (A6003), posee un peso Molecular de 66267 Da (Reed et al., 1980) y un punto isoeléctrico (PI) a pH= 4,7 (Hu et al., 2005; Tsai et al., 2015). Las isothermas de adsorción fueron realizadas por duplicado en sistemas tipo *batch*, para lo cual se puso en contacto 5 mg de MtMag con 8 mL de solución de ASB en un rango de concentraciones comprendido entre $1,5 \cdot 10^{-6}$ y $7,5 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹. El pH fue ajustado por agregado de gotas de HCl y la fuerza iónica fue regulada con KCl. La temperatura fue ajustada y mantenida en 25 °C de acuerdo con los requerimientos de los experimentos (ver sección 4.2.4). El tiempo de contacto fue en todos los casos 24 horas, dado que en ese período se alcanza el equilibrio de adsorción como se indica en la sección 4.2.5 y en acuerdo con los resultados de otros autores (Wang et al., 2013; Wu et al., 2015). Los sobrenadantes fueron obtenidos por centrifugación (12000 rpm, 15 minutos) y la concentración de equilibrio (C_{eq} , mol L⁻¹) fue determinada utilizando la técnica HPLC-UV ($\lambda = 280$ nm), los detalles del método cromatográfico se presentan en el anexo III sección 1. La cantidad adsorbida por gramo de adsorbente (Q , mol g⁻¹) fue calculada utilizando la ecuación 4.1:

$$Q = \frac{(C_i - C_{eq})V}{m} \quad \text{ec. 4.1}$$

donde C_i es la concentración inicial (mol L⁻¹), V es el volumen del *batch* (L) y m es la masa del adsorbente (g).

Las isothermas fueron ajustadas con los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich, a partir de los cuales se estiman dos parámetros y el modelo de Langmuir-Freundlich, que es tri-paramétrico.

El modelo de Langmuir fue originalmente desarrollado para describir la adsorción en sistemas sólido-gas, extendiéndose habitualmente a sistemas sólido-solución. El modelo se caracteriza por predecir gráficamente la presencia de un *plateau* que indica una cantidad máxima adsorbida

correspondiente a la formación de una monocapa de adsorbente en la superficie del adsorbato, en donde cada molécula de adsorbato ocupa un sitio de adsorción. Dentro de las hipótesis planteadas por este modelo se encuentran: la adsorción en monocapa, y adsorbatos que interaccionan con sitios fijos, definidos y energéticamente equivalentes en las superficies de los adsorbentes. El modelo no considera la posibilidad de que el adsorbato interaccione lateralmente con moléculas del mismo tipo ni la migración del mismo en la superficie (Adamson & Gast, 1967; Foo & Hameed, 2010; Hiemenz & Rajagopalan, 2016). La ecuación 4.2 representa el modelo matemático de Langmuir.

$$Q = \frac{Q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{ec. 4.2}$$

donde Q_{max} representa la cantidad máxima adsorbida correspondiente a la formación de una monocapa expresada en mol g⁻¹, K_L es la constante de Langmuir (L mol⁻¹) que representa la afinidad del adsorbato por el adsorbente. En algunas ocasiones, cuando las concentraciones consideradas son relativamente bajas se utiliza el producto $Q_{max} K_L$ como coeficiente de distribución K_d o coeficiente de partición K_p que se obtiene de la pendiente inicial de la isoterma (Limousin et al., 2007). Este coeficiente hace referencia a la constante de proporcionalidad que mantiene la relación de concentración del adsorbato en solución y adsorbido en la superficie del adsorbente.

El modelo de Freundlich, a diferencia del de Langmuir, no restringe la adsorción a la formación de una monocapa. Es un modelo empírico que puede ser aplicado a la adsorción en multicapas, sobre sitios de adsorción energéticamente no uniformes y en superficies heterogéneas. Este modelo ha sido efectivo para representar la adsorción de moléculas orgánicas sobre superficies heterogéneas (Flores et al., 2017; Gamba et al., 2015; Marco-Brown et al., 2012). Sin embargo, el modelo no predice un comportamiento lineal a bajas concentraciones y tampoco una saturación del adsorbente. La expresión que lo representa es:

$$Q = K_f C_{eq}^{1/n} \quad \text{ec. 4.3}$$

donde K_f ($\text{mol}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) y n (con $n > 1$) son constantes relacionadas con la afinidad del adsorbato por el adsorbente y con el índice de heterogeneidad de la superficie respectivamente (Adamson & Gast, 1967; Hiemenz & Rajagopalan, 2016).

Finalmente, el modelo de Langmuir- Freundlich (L-F) está representado por la ec 4.4 (Hamdaoui & Naffrechoux, 2007) :

$$Q = \frac{N (A C_{eq})^m}{1+(A C_{eq})^m} \quad \text{ec. 4.4}$$

El modelo posee tres parámetros (N , A y m) y permite describir procesos de adsorción del tipo Langmuir y del tipo Freundlich (Jeppu & Clement, 2012; Umpleby et al., 2001). El parámetro N representa el número total de sitios de adsorción por gramo de adsorbente y su significado es análogo a la capacidad máxima de adsorción del material (mol g^{-1}), el parámetro A está directamente relacionado con la constante de afinidad entre el adsorbato y el adsorbente a través de $K_0 = A^{(m)}$ y tiene unidades de L mol^{-1} . En esta ecuación m es un índice que indica el grado de cooperatividad en la adsorción.

El análisis del modelo de Langmuir-Freundlich permite demostrar que cuando el valor de m es igual a la unidad, la ecuación 4.4 se reduce a la ecuación 4.2 para adsorciones del tipo Langmuir indicando un grado nulo de interacción entre moléculas adsorbidas, en este caso el parámetro A corresponde directamente a K_L (constante de afinidad de Langmuir). Cuando $m > 1$ el modelo revela que existe un cooperativismo positivo y con $m < 1$ el cooperativismo es negativo (Sharma & Agarwal, 2001). Cuando la concentración de equilibrio o el parámetro A se aproximan a cero el denominador de la ecuación tiende a la unidad y la ecuación se reduce a una isoterma del tipo Freundlich (Jeppu & Clement, 2012). De esta manera este modelo es capaz de predecir adsorciones en superficies tanto homogéneas como heterogéneas dependiendo de la concentración del adsorbato (Umpleby et al., 2001).

Para demostrar la bondad de los ajustes, es decir, las diferencias entre Q determinado a partir de los datos experimentales (Q_{exp}) y el valor de Q calculado a partir de los ajustes matemáticos

empleados (Q_{calc}) se utilizó, por un lado, la desviación estándar normalizada (ΔQ) definida en la ecuación 4.5 (Manohar et al., 2006).

$$\Delta Q(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum(Q_{exp}-Q_{calc}/Q_{exp})^2}{N_{exp}-1}} \quad \text{ec. 4.5}$$

donde Q_{exp} y Q_{calc} son las cantidades adsorbidas determinadas experimentalmente y predichas por cada modelo, respectivamente, mientras que N_{exp} es el número de datos experimentales considerados. Por otro lado, también fue utilizado como criterio de la bondad de los ajustes el coeficiente de regresión R^2 , dado que es una medida de la proporción de la variabilidad que es explicada por cada modelo ajustado.

4.2.2. Efecto de la Fuerza iónica

Para evaluar el efecto de la fuerza iónica (FI) en la adsorción de ASB en MtMag, se utilizó KCl con concentración $1 \cdot 10^{-1}$ M, $1 \cdot 10^{-2}$ M ó $1 \cdot 10^{-3}$ M, manteniendo el pH =4,5 y la temperatura 25,0 °C. La figura 4.1 contiene las isothermas a distintas FI con los tres ajustes matemáticos realizados. En la misma se puede ver que el aumento de la fuerza iónica de la solución disminuye la adsorción de la proteína. La tabla 4.1 contiene los parámetros obtenidos de los ajustes realizados para las tres isothermas y el valor de ΔQ calculado en cada caso.

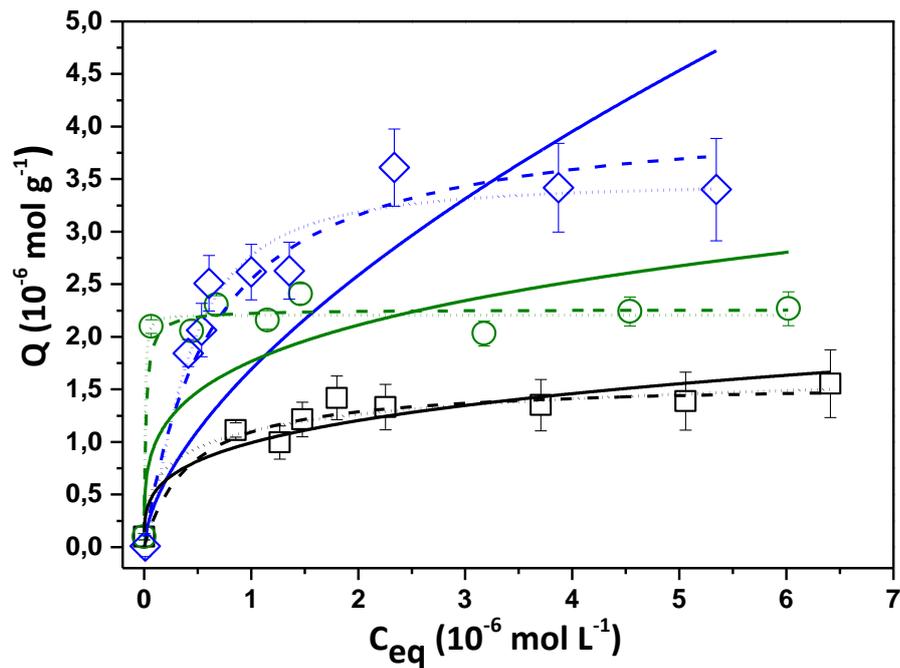


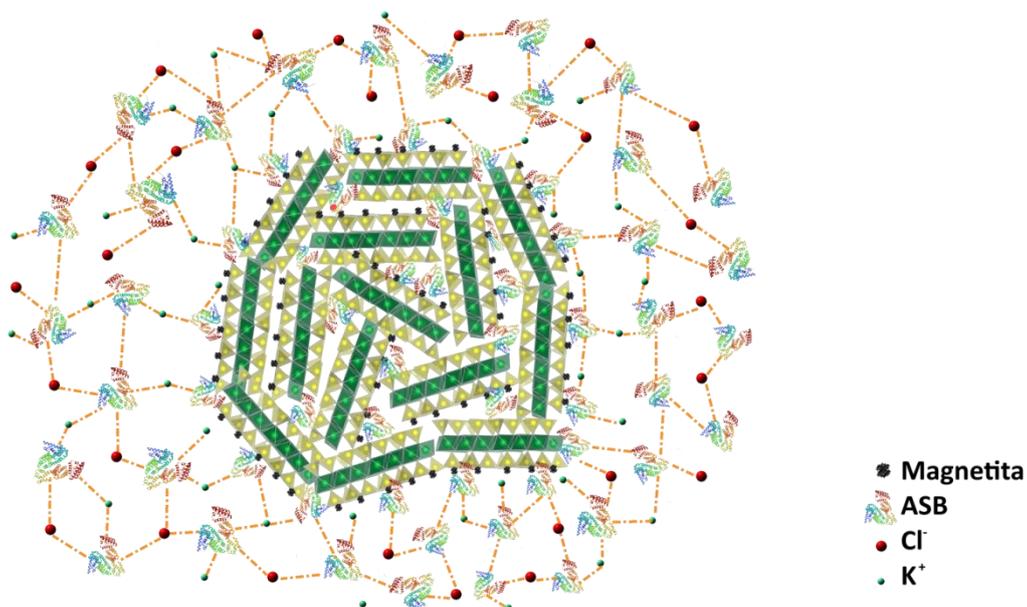
Figura 4.1. Isotermas de adsorción de ASB en MtMag a FI: 10^{-1} M (\square), 10^{-2} M (\circ) y 10^{-3} M (\diamond). Las líneas indican los ajustes al modelo de Freundlich (sólida), Langmuir (discontinua) y Langmuir-Freundlich (punteada).

Tabla 4.1. Parámetros obtenidos de los ajustes matemáticos para las isotermas de adsorción de ASB en MtMag realizadas a distintas fuerzas iónicas.

Modelo	Parámetros	Fuerza iónica (mol L^{-1})		
		$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Langmuir	Q_{\max_1} (mol g^{-1})	$(1,5 \pm 0,2)10^{-6}$	$(2,26 \pm 0,07)10^{-6}$	$(4,2 \pm 0,5)10^{-6}$
	K_L (L mol^{-1})	$(0,2 \pm 0,1)10^7$	$(6 \pm 2)10^7$	$(0,16 \pm 0,05)10^7$
	R^2	0,968	0,991	0,973
	ΔQ (%)	11	60	10
Freundlich	K_f ($\text{mol}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	$(5 \pm 2)10^{-5}$	$(6 \pm 5)10^{-5}$	$(1 \pm 1)10^{-2}$
	$1/n$	$0,28 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,06$	$0,6 \pm 0,1$
	R^2	0,971	0,816	0,814
	ΔQ (%)	12	31	49
Langmuir-Freundlich	N (mol g^{-1})	$(2,1 \pm 0,5)10^{-6}$	$(2,21 \pm 0,05)10^{-6}$	$(3,5 \pm 0,2)10^{-6}$
	A (L mol^{-1})	$(0,1 \pm 0,2)10^7$	$(11 \pm 6)10^7$	$(0,25 \pm 0,03)10^7$

m	0,045 ± 0,008	1,4 ± 0,3	1,5 ± 0,2
R ²	0,985	0,994	0,992
ΔQ (%)	9	6	8

Los valores de R² y ΔQ obtenidos en la tabla 4.1 muestran que el modelo matemático que mejor se ajusta a los datos experimentales en comparación al resto es el de Langmuir-Freundlich. Comparando los valores de N (análogo a Q_{max}) que predice este modelo, se evidencia que la menor FI utilizada favorece el proceso de adsorción. Este hecho es indicativo de la presencia de interacciones débiles adsorbente- adsorbato tales como las de complejo de esfera externa (Hwang et al., 2007). Cuando se utilizan FI altas, las moléculas de proteína tienen mayor probabilidad de interactuar con los iones del electrolito utilizado, formando complejos del tipo proteína-sal impidiendo así la interacción con el adsorbente, ya sea por competencia por los sitios de adsorción o por impedimentos estéricos (Fu et al., 2008). Este comportamiento es representado en el esquema 4.1. Además, el aumento de la FI podría generar un cambio conformacional de la proteína que involucre un aumento del tamaño de las moléculas originalmente de 140 x 40 x 40 Å³ en su estado nativo con forma elipsoidal (Lepoitevin et al., 2014; Urano & Fukuzaki, 2000), por lo tanto, se requeriría menos moléculas de la proteína para cubrir la misma área superficial de adsorbente.



Esquema 4.1. Representación de la adsorción de ASB sobre MtMag impedida o dificultada por los iones presentes.

4.2.3. Efecto del pH

Para evaluar el efecto que el pH tiene en la adsorción de la ASB sobre MtMag se realizaron isotermas de adsorción a pH 3,4; 4,5 y 7,0 (Figura 4.2). La fuerza iónica utilizada, teniendo en cuenta los resultados de la sección 4.2.2, fue 10^{-3} M KCl y la temperatura fue mantenida y controlada en 25,0 °C. La tabla 4.2 muestra los parámetros obtenidos, para los tres pH, mediante los diferentes ajustes matemáticos realizados.

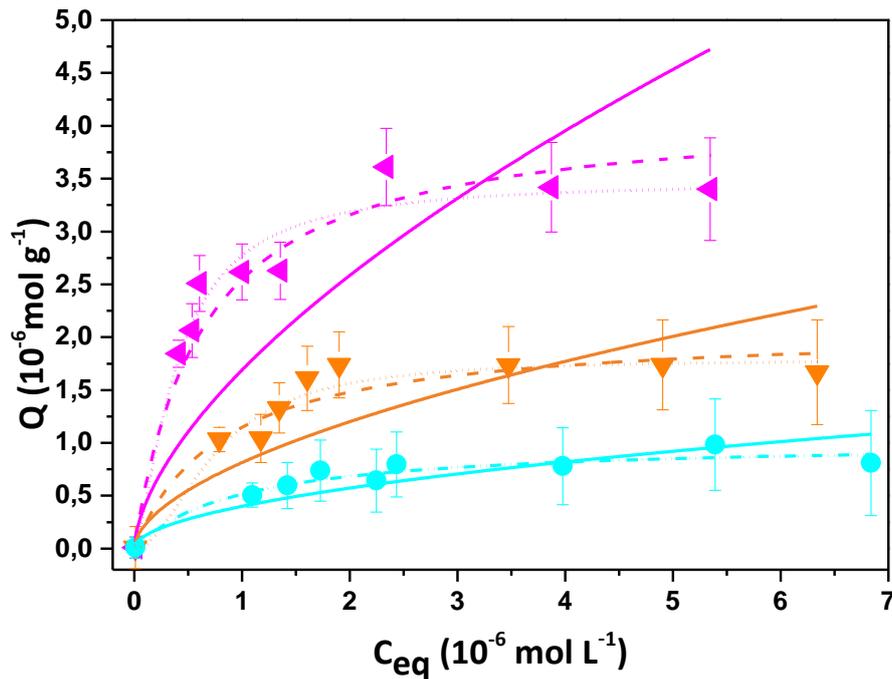


Figura 4.2. Isotermas de adsorción de ASB sobre MtMag a pH: 3,4 (▼), 4,5(◄) y 7,0 (●).Las líneas indican los ajustes al modelo de Freundlich (sólida), Langmuir (discontinua) y Langmuir-Freundlich (punteada).

En la Figura 4.2 se muestra que la adsorción es mayor a pH 4,5 y se reduce drásticamente cuando el pH es modificado tanto hacia valores mayores como menores. Esta tendencia está de acuerdo con los resultados encontrados para la adsorción de ASB sobre una muestra de Mt (Quiquampoix et al., 1995), lo cual evidencia que la presencia de magnetita, tampoco modifica sustancialmente la adsorción de ASB por MtMag. La coincidencia, de la máxima capacidad de adsorción de ASB en caolinita y en polímeros recubiertos de nanopartículas magnéticas, evidencia la importancia de la neutralidad de la molécula de ASB a pH cercanos a su punto isoeléctrico (PI=4,7) (Barral et al., 2008; Shamim et al., 2006). Durante la adsorción a pH 4,5 la proteína se encuentra sin carga neta lo que minimiza las repulsiones electrostáticas entre moléculas y optimiza el proceso de adsorción por interacciones de Van der Waals y puentes de hidrógeno. A este pH se despliegan los dominios alfa hélices externos e internos y se ven favorecidas las interacciones hidrofóbicas con el adsorbente y entre moléculas de ASB (Barral et al., 2008; Jaber et al., 2018).

La menor cantidad de ASB adsorbida a pH 3,4 respecto de la alcanzada a pH 4,5; pudo haberse originado debido a que a valores de pH inferiores al PI, la proteína se encuentra parcialmente desplegada. En este estado predominan densidades de cargas positivas que mantienen parte de la estructura terciaria plegada y, por lo tanto las interacciones débiles con el adsorbente disminuyen. No obstante, la carga que tiene la proteína a este pH podría favorecer tanto las atracciones electrostáticas como el proceso de intercambio catiónico a través de residuos de aminoácidos cargados positivamente, permitiendo mantener la capacidad de adsorción en valores cercanos al 50 % de los obtenidos a pH 4,5.

A pH 7,0 se observó la menor capacidad de adsorción, debido a que a este pH tanto el adsorbato como el adsorbente poseen carga negativa, lo que podría indicar una interacción electrostática repulsiva. No obstante, la leve adsorción podría generarse por interacciones débiles favorecidas por el despliegue parcial de los dominios alfa hélices externos (Jaber et al., 2018).

Tabla 4.2. Parámetros obtenidos de los ajustes matemáticos para las isotermas de adsorción de ASB en MtMag realizadas a los pH indicados.

Modelo	Parámetros	pH		
		3,4	4,5	7,0
Langmuir	Q_{\max} (mol g ⁻¹)	$(2,1 \pm 0,2)10^{-6}$	$(4,2 \pm 0,5)10^{-6}$	$(1,02 \pm 0,09)10^{-6}$
	K_L (L mol ⁻¹)	$(12 \pm 4)10^5$	$(16 \pm 5)10^5$	$(10 \pm 3)10^5$
	R^2	0,984	0,973	0,989
	ΔQ (%)	12	10	10
Freundlich	K_f (mol ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	$(2 \pm 2)10^{-3}$	$0,01 \pm 0,01$	$(5 \pm 5)10^{-4}$
	1/n	$0,6 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,52 \pm 0,08$
	R^2	0,883	0,814	0,934
	ΔQ (%)	90	49	22
Langmuir-Freundlich	N (mol g ⁻¹)	$(1,8 \pm 0,2)10^{-6}$	$(3,5 \pm 0,2)10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,1)10^{-6}$
	A (L mol ⁻¹)	$(13 \pm 2)10^5$	$(25 \pm 3)10^5$	$(11 \pm 3)10^5$
	m	$1,9 \pm 0,9$	$1,5 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$
	R^2	0,987	0,992	0,987
	ΔQ (%)	11	8	10

En la tabla 4.2 se puede observar que los ajustes correspondientes a los modelos de Langmuir y L-F tienen valores del coeficiente R^2 aceptables ($> 0,97$), mientras que los valores de R^2 obtenidos para el modelo de Freundlich son menores ($< 0,94$), a todos los pH evaluados. Considerando además los menores valores de ΔQ , para el modelo matemático Langmuir-Freundlich se concluye que es el que mejor representa los datos experimentales. Este modelo permite predecir un valor de (N), análogo a la capacidad máxima de adsorción, de $3,5 \pm 0,2 \mu\text{mol g}^{-1}$ a pH 4,5.

El comportamiento mencionado puede entenderse si se tiene en cuenta las características del adsorbato. La ASB es una proteína tipo “*soft*”, es decir que se trata de un tipo de proteína con una estabilidad estructural relativamente baja, por lo tanto, es muy probable que durante el proceso de adsorción, la ASB modifique su conformación para maximizar las interacciones energéticamente favorables. En estos casos, el proceso de adsorción de esta macromolécula es complejo dado que puede involucrar o no un despliegue total o parcial de la misma, por ruptura de la estructura secundaria y/o terciaria. Si bien el comportamiento respecto de la adsorción de ASB puede explicarse teniendo en cuenta las fuerzas del tipo electrostáticas puestas en juego entre la ASB y la superficie del adsorbente MtMag, es necesario introducir el rol que juegan las interacciones “débiles” en el proceso ya que en muchos casos son las principales responsables de la adsorción. Además es necesario considerar que si existen cationes interlaminares, estos son potenciales sitios donde residuos de cadenas de aminoácidos cargados positivamente a un determinado pH, como puede ser la lisina o la arginina, podrían interaccionar fuertemente a través de intercambio catiónico (Blade & Boulton, 1988; Johnston et al., 2012; Perez Rodriguez et al., 1977).

En resumen, la adsorción de proteínas sobre superficies como la del adsorbente MtMag, que por sus características y su baja concentración de nanopartículas magnéticas en la superficie se asemeja a la superficie de la montmorillonita, puede explicarse a través de un compromiso de fuerzas de interacción electrostáticas, fuerzas de Van der Waals e intercambio catiónico con el adsorbente (Staunton & Quiquampoix, 1994). Además, cómo evidenciamos anteriormente, el

modelo de Langmuir-Freundlich es el que mejor se ajusta a los datos experimentales tanto cuando se evaluó el efecto del pH como el de la fuerza iónica. Los valores obtenidos del parámetro m a partir de este modelo fueron en casi todos los casos mayores a la unidad, indicando un cooperativismo positivo, lo cual puede indicar también la presencia de interacciones de VdW entre moléculas de proteínas adsorbidas y moléculas libres.

4.2.4. Efecto de la temperatura

Para evaluar el efecto de la temperatura sobre la adsorción de ASB en MtMag se realizaron isotermas a 15 °C, 20 °C, 25 °C y 30 °C. La fuerza iónica y el pH fueron ajustados a los valores óptimos (FI 10^{-3} M y pH 4,5) determinados en las secciones 4.2.2 y 4.2.3, respectivamente. Cabe destacar que se realizaron también ensayos a 45 °C pero los resultados obtenidos no fueron reproducibles dado que a esta temperatura, en las condiciones de pH y el tiempo de contacto utilizado (24 horas), la proteína alcanza su desnaturalización (Garland et al., 2012).

En la figura 4.3, 4.4 y 4.5 se muestran las isotermas obtenidas a cada temperatura con los ajustes correspondientes a los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich respectivamente. En la tabla 4.3 se resumen los datos extraídos desde los ajustes con los tres modelos matemáticos de adsorción utilizados. Nuevamente el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales, de acuerdo con los valores de R^2 y ΔQ obtenidos para los tres modelos, es el de Langmuir-Freundlich. Los resultados indican que no hay diferencias significativas entre la adsorción ocurrida a 15 °C y 20 °C mientras que al aumentar la temperatura por encima de 25 °C existe un aumento significativo en la cantidad de ASB adsorbida. El valor de N , análogo a Q_{\max} en el modelo de Langmuir, obtenido por este ajuste es considerablemente mayor ($4,3 \pm 0,4 \mu\text{mol g}^{-1}$) para la isoterma realizada a 30 °C que el obtenido para 15 °C ($2,78 \pm 0,08 \mu\text{mol g}^{-1}$), lo que estaría indicando un aumento en la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente cercano al 55% al duplicar el valor de temperatura.

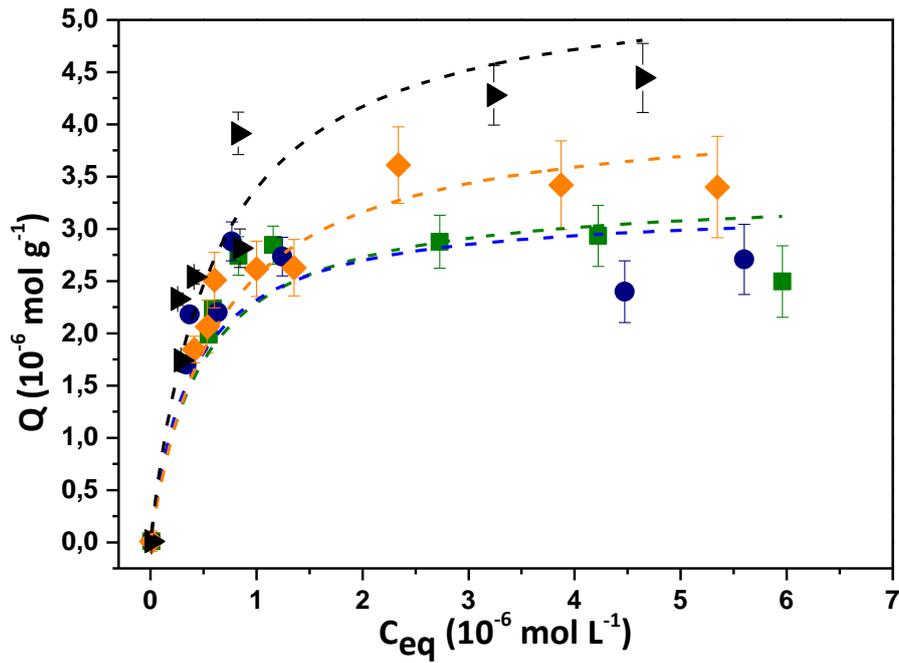


Figura 4.3. Isothermas de adsorción para ASB en MtMag realizadas a 15 °C (■), 20 °C (●), 25 °C (◆) y 30 °C (►). Las líneas discontinuas sobre las curvas representan el ajuste con el modelo de Langmuir.

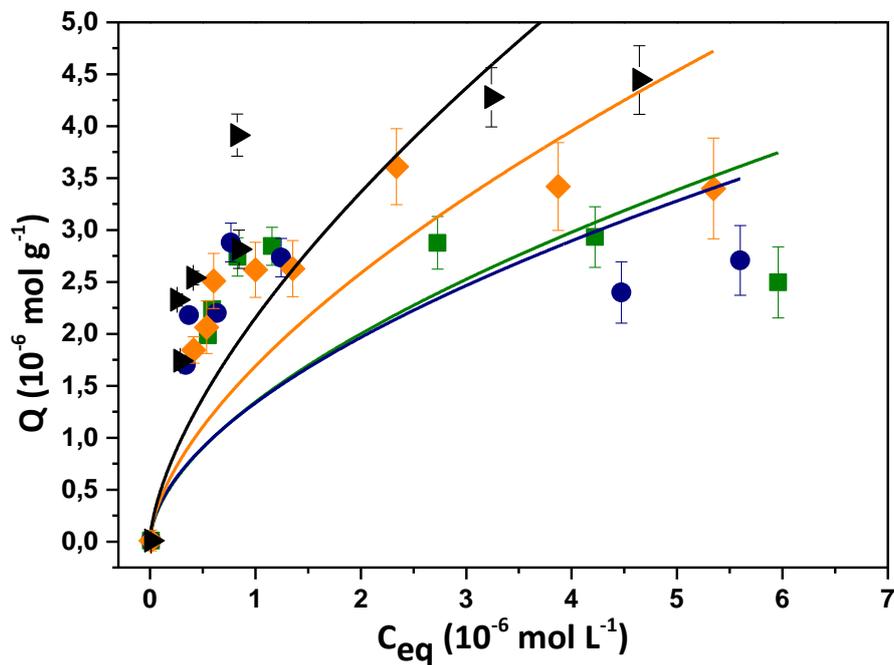


Figura 4.4. Isothermas de adsorción para ASB en MtMag realizadas a 15 °C (■), 20 °C (●), 25 °C (◆) y 30 °C (►). Las líneas sólidas sobre las curvas representan el ajuste con el modelo de Freundlich.

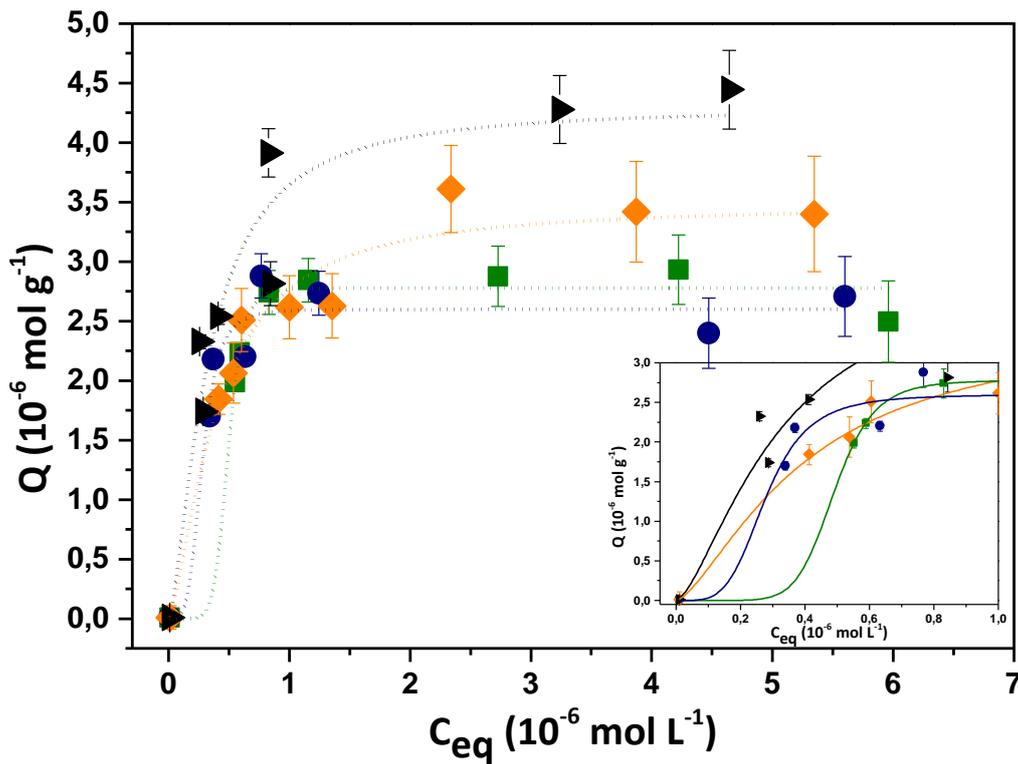


Figura 4.5. Isothermas de adsorción para ASB en MtMag realizadas a 15 °C (■), 20 °C (●), 25 °C (◆) y 30 °C (►). Las líneas punteadas sobre las curvas representan el ajuste con el modelo de Langmuir-Freundlich. El recuadro presenta una ampliación de la zona inicial de las isothermas.

Tabla 4.3. Parámetros obtenidos con los modelos matemáticos indicados para las adsorciones de ASB en MtMag realizadas en el rango de temperatura entre 15 °C y 30 °C.

Modelo	T (°C)				
	15	20	25	30	
Langmuir	$Q_{\max}(\text{mol g}^{-1})$	$(3,4\pm 0,5)10^{-6}$	$(3,2\pm 0,5)10^{-6}$	$(4,1\pm 0,5)10^{-6}$	$(5\pm 1)10^{-6}$
	$K_L(\text{L mol}^{-1})$	$(2\pm 1)10^6$	$(3\pm 1)10^6$	$(1,6\pm 0,5)10^6$	$(1,6\pm 0,7)10^6$
	R^2	0,947	0,920	0,973	0,931
	ΔQ (%)	18	18	11	21
Freundlich	$K_f(\text{mol}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$	$(4\pm 6)10^{-3}$	$(3\pm 5)10^{-3}$	$0,01\pm 0,01$	$0,01\pm 0,03$
	$1/n$	$0,6\pm 0,1$	$0,6\pm 0,1$	$0,6\pm 0,1$	$0,6\pm 0,1$
	R^2	0,720	0,643	0,814	0,745
	ΔQ (%)	56	70	48	40
Langmuir-	$N(\text{mol g}^{-1})$	$(2,78\pm 0,08)10^{-6}$	$(2,6\pm 0,1)10^{-6}$	$(3,5\pm 0,2)10^{-6}$	$(4,3\pm 0,4)10^{-6}$

Freundlich	$A(L\ mol^{-1})$	$(20\pm 2)10^5$	$(36\pm 9)10^5$	$(25\pm 3)10^5$	$(31\pm 7)10^5$
	m	8±6	4±5	1,5±0,2	1,5±0,3
	R^2	0,995	0,988	0,992	0,975
	$\Delta Q(\%)$	6	10	8	15

4.2.5. Cálculo del calor isostérico de adsorción ΔH_{isost} .

El calor isostérico de adsorción (ΔH_{isost}) es un parámetro relevante para caracterizar y optimizar los procesos de adsorción, brindando información acerca de los tipos de interacciones involucradas y la posibilidad de identificar interacciones laterales entre moléculas adsorbidas. Este parámetro se define, desde una situación de equilibrio, como el calor de adsorción a una cantidad constante de adsorbato adsorbido en la superficie del adsorbente (Chowdhury et al., 2011; Salvestrini et al., 2014). El calor isostérico de adsorción (ΔH_{isost}) posee unidades de $KJ\ mol^{-1}$ y fue calculado a 7 grados de recubrimiento de ASB distintos (Q), $1,2\ 10^{-6}\ mol\ g^{-1}$; $1,5\ 10^{-6}\ mol\ g^{-1}$; $1,80\ 10^{-6}\ mol\ g^{-1}$; $2,20\ 10^{-6}\ mol\ g^{-1}$; $2,40\ 10^{-6}\ mol\ g^{-1}$; $2,50\ 10^{-6}\ mol\ g^{-1}$ y $2,55\ 10^{-6}\ mol\ g^{-1}$. Los valores de Q propuestos representan valores de cantidades de ASB adsorbidas ($mol\ g^{-1}$) y fueron seleccionados de modo de cubrir el rango experimental empleado para las isothermas a todas las temperaturas. Por este motivo, no fue posible seleccionar valores de Q mayores a la máxima capacidad adsorbida obtenida durante los experimentos realizados a las temperaturas más bajas (15-20 °C). Como se puede observar en el recuadro de la figura 4.5, los valores de Q propuestos indicarían que en dicho rango se obtendrían, a partir de los ajustes matemáticos de L-F, valores significativamente diferentes de C_{eq} .

El procedimiento para obtener el ΔH_{isost} de adsorción consiste en calcular los distintos valores de C_{eq} correspondiente a cada valor de Q propuesto, mediante un modelo matemático de adsorción y a cada temperatura evaluada. En este trabajo se tomó el modelo de Langmuir-Freundlich que fue, en términos generales, el que mejor ajustó los datos experimentales. Una vez obtenido cada C_{eq} se utilizó la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 4.6) para determinar la

relación entre $\ln C_{eq}$ y $1/T$ y así poder obtener el valor de ΔH_{isost} desde la pendiente de la recta (Anirudhan & Radhakrishnan, 2008; Chowdhury et al., 2011; Salvestrini et al., 2014).

$$\frac{d(\ln C_{eq})}{dT} = \frac{-\Delta H_{isost}}{RT^2} \quad \text{ec. 4.6}$$

La figura 4.6 muestra la relación antes mencionada para los siete grados de recubrimiento constantes seleccionados, en función de la inversa de las temperaturas a las cuáles se llevaron a cabo las isothermas. Los puntos que corresponden a temperaturas de 20 °C, 25 °C y 30 °C fueron ajustados con una recta. Los puntos que corresponden a la temperatura de 15 °C se alejan del comportamiento lineal observado y por esta razón no fueron considerados en el ajuste, siendo igualmente válido el procedimiento (Iglesias et al., 1989).

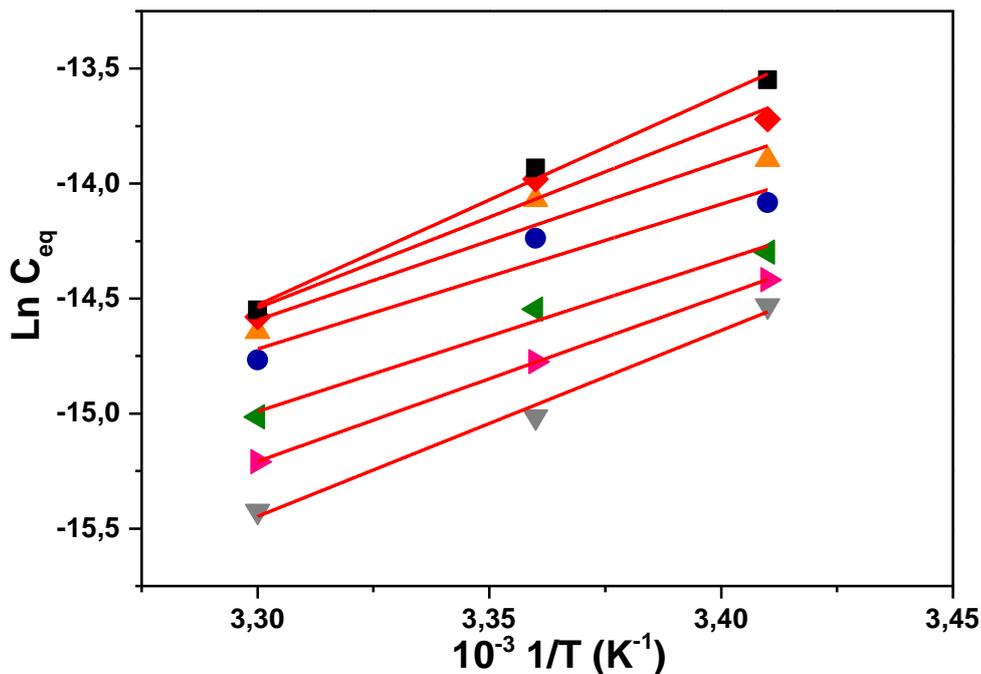


Figura 4.6. $\ln C_{eq}$, calculadas desde los ajustes de L-F, en función de la inversa de la temperatura para los distintos valores de Q propuestos: (\blacktriangledown) $1,20 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$, (\blacktriangleright) $1,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$, (\blacktriangleleft) $1,80 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$, (\bullet) $2,20 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$, (\blacktriangle) $2,40 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$, (\blacklozenge) $2,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ y (\blacksquare) $2,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$.

A partir de la pendiente de las rectas de la figura 4.6 se obtuvieron los valores de ΔH_{isost} para cada grado de cubrimiento. Los resultados indican que ΔH_{isost} es una cantidad positiva (Figura 4.7)

lo que implica que el proceso de adsorción es endotérmico. Si bien este hecho es coherente con el aumento de la cantidad adsorbida de ASB con la temperatura de 15 °C a 30 °C, se cree que la adsorción de este tipo de proteínas con estabilidad estructural relativamente baja es conducida entrópicamente (Arai & Norde, 1990; Garland et al., 2012; Jaber et al., 2018).

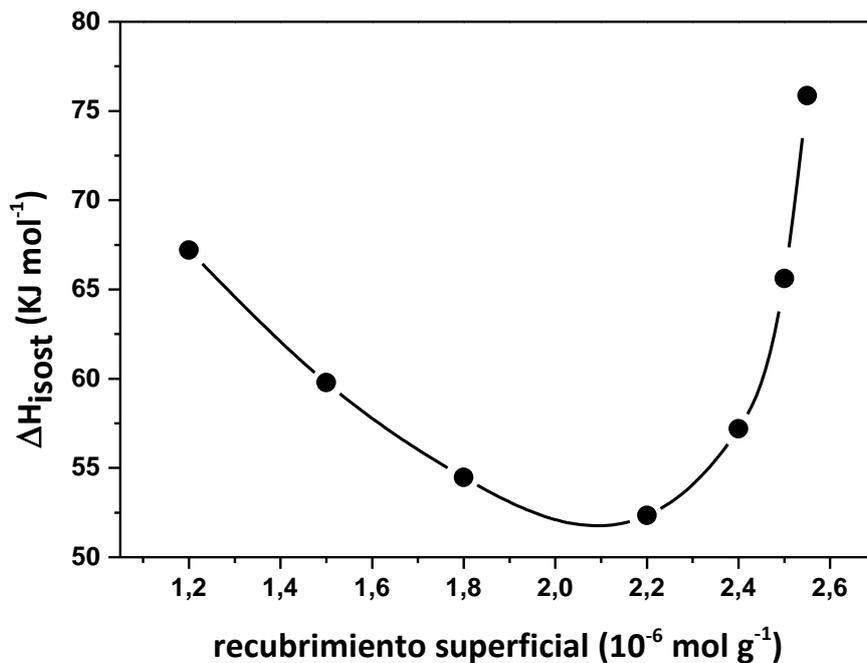


Figura 4.7. Relación del ΔH_{isost} con el grado de recubrimiento superficial. La línea fue colocada para facilitar la visualización de la tendencia y no indica ningún tipo de ajuste.

Para los grados de recubrimiento analizados, los valores de ΔH_{isost} nunca superaron los 80 KJ mol⁻¹, lo cual supone interacciones del tipo físicas (Anirudhan & Radhakrishnan, 2008), como podría ser la interacción electrostática. Dado que el proceso de adsorción de proteínas sobre arcillas es usualmente espontáneo ($\Delta G_{ads} < 0$) (Jaber et al., 2018), como se mencionó anteriormente debería ser conducido entrópicamente y es claro que no se pueden descartar interacciones del tipo VdW producidas durante la modificación de las estructuras proteicas. Dichas modificaciones conformacionales están entrópicamente favorecidas al aumentar la temperatura, lo que es coherente con la mayor adsorción encontrada a mayores temperaturas. Por otro lado, no es

posible descartar el aporte entrópico que significa la desorción de las moléculas de solvente desde la superficie del adsorbente para dar lugar a la adsorción de las macromoléculas.

En la figura 4.7, se puede observar que la función ΔH_{isost} no es constante respecto del grado de recubrimiento, lo que indica que la superficie del adsorbente no es energéticamente homogénea. La falta de homogeneidad en la superficie refleja el hecho de que la conformación y la orientación de las moléculas adsorbidas no son independientes del grado de recubrimiento y que estas podrían estar interactuando lateralmente (Arai & Norde, 1990). Este hecho es coincidente con la falta de representación de los datos experimentales por el modelo de Langmuir, dado que este modelo supone superficies energéticamente homogéneas. Se observa además, una disminución de ΔH_{isost} al aumentar el grado de recubrimiento superficial hasta alcanzar un mínimo de energía a valores de recubrimiento cercanos a $2,20 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$. Este comportamiento puede entenderse desde un modelo de adsorción mediado por un “agregado” de moléculas de proteínas adheridas débilmente en la superficie del adsorbente. Cuando la concentración de este agregado precursor es importante, las moléculas de proteínas se reorganizan para interactuar fuertemente con la superficie incrementando así los requerimientos energéticos. El marcado aumento de ΔH_{isost} al aumentar Q indicaría además, que la superficie opone resistencia a la adsorción de nuevas moléculas de ASB, por impedimentos estéricos e interacciones laterales desfavorables con las moléculas previamente adsorbidas (Garland et al., 2012). Esta hipótesis se discutirá con más detalle en la próxima sección.

4.2.6. Estudio cinético de adsorción

Para diseñar tratamientos apropiados de remoción de contaminantes mediante mecanismos de adsorción y pensar en un posible escalado del mismo, es necesario conocer la velocidad con la que los contaminantes son adsorbidos por los adsorbentes (Tan & Hameed, 2017). Además, es importante mencionar que los estudios en equilibrio, como las isothermas de adsorción, en los que se varía la concentración inicial del adsorbato permiten obtener información termodinámica acerca

de los procesos, pero no brindan información acerca de los mecanismos involucrados en la adsorción. En general, los procesos de adsorción involucran tres pasos: el primer paso corresponde a una difusión externa que se da cuando el adsorbato se acerca a la superficie externa del adsorbente, el siguiente paso comprende la difusión del adsorbato en los pequeños poros del adsorbente y, finalmente, es en el tercer paso donde ocurre la interacción del adsorbato con el adsorbente (Wang et al., 2013). El tipo de interacción puede ser químico o físico, y su determinación introduce información complementaria útil para caracterizar el proceso de adsorción.

Los modelos matemáticos cinéticos utilizados para ajustar el comportamiento experimental del sistema fueron: el modelo de pseudo-primer orden, el modelo de pseudo-segundo orden, el modelo de Elovich y el modelo de Difusión intrapartícula.

El modelo de pseudo-primer orden está representado por la ecuación de Lagergren y fue postulada por primera vez en el año 1898 para la adsorción de ácido malónico y ácido oxálico en carbón (Tan & Hameed, 2017; Wang et al., 2013). La forma integrada de la ecuación que lo representa es la siguiente (Mahdavinia & Etemadi, 2019):

$$Q_t = Q_{eq} (1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{ec. 4.7}$$

donde Q_t es la cantidad adsorbida por gramos del adsorbente al tiempo t (mol g^{-1}) y Q_{eq} corresponde a la cantidad de adsorbato adsorbida por gramo de adsorbente al tiempo correspondiente al equilibrio, K_1 es la constante de velocidad que caracteriza el proceso de pseudo-primer orden (min^{-1}). La linealización de este modelo (ecuación 4.8) nos permite obtener desde la pendiente el valor de K_1 y desde la ordenada al origen el valor de Q_{eq} .

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \frac{K_1 t}{2.303} \quad \text{ec. 4.8}$$

La validez de este modelo es limitada, dado que supone superficies homogéneas y esta condición es difícil de alcanzar sobre todo cuando los adsorbentes son arcillas expandibles como la montmorillonita, donde los sitios de adsorción en la superficie externa, en los bordes o el espacio

interlaminar no tienen, en principio, los mismos requerimientos energéticos. Este modelo es válido cuando se cumplen dos condiciones principales: i) cuando el régimen de adsorción responde a la ley de Henry y la velocidad es controlada por la reacción en la superficie del adsorbente y ii) cuando se trabaja a relativamente altas relaciones sólido/líquido y nuevamente la velocidad de adsorción es controlada por la reacción en la superficie del adsorbente (Douven et al., 2015).

El modelo cinético de pseudo-segundo orden contempla que el adsorbato necesita dos sitios adyacentes libres en la superficie del adsorbente y al igual que el modelo de pseudo-primero orden supone que la difusión no puede ser el paso limitante del proceso (Jaber et al., 2018), la ecuación integrada que lo representa es la 4.9:

$$Q_t = \frac{Q_{eq}^2 K_2 t}{1 - Q_{eq} K_2 t} \quad \text{ec. 4.9}$$

donde K_2 representa la constante de velocidad de adsorción de segundo orden ($\text{g L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$). La ecuación 4.10 corresponde a la expresión linealizada de la ecuación 4.9, de cuya pendiente es posible obtener el valor de Q_{eq} y de la ordenada al origen el valor de K_2 .

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad \text{ec. 4.10}$$

El modelo matemático de Elovich (ecuación 4.11) fue propuesto en el año 1934. Este modelo plantea la interacción mediante reacción química entre el adsorbente y el adsorbato. Matemáticamente describe un valor de Q_t infinito a tiempos infinitos:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad \text{ec. 4.11}$$

En esta ecuación el parámetro α es la velocidad inicial de la adsorción, tiene unidades de $\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$ y la constante de desorción β (g mol^{-1}) está relacionada con el cubrimiento superficial y con la energía de activación de la adsorción química. Desde el modelo linealizado y simplificado ($\beta \alpha \gg 1$) de la ecuación de Elovich (ec. 4.12) es posible obtener el valor de β y el de α (Chien & Clayton, 1980):

$$Q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln(t)}{\beta} \quad \text{ec. 4.12}$$

Finalmente, para intentar describir cinéticamente el sistema, se utilizó el modelo de velocidad limitada por la difusión intrapartícula, propuesto por Weber y Morris en el año 1962 (Wu et al., 2009). La ecuación 4.13 caracteriza este modelo:

$$Q_t = K_{dint}\sqrt{t} + C \quad \text{ec. 4.13}$$

donde K_{dint} es la constante de velocidad de la difusión intrapartícula ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) y C es la adsorción inicial (mol g^{-1}). Si el comportamiento experimental es bien representado por este modelo, un gráfico de Q_t en función de $t^{0.5}$ debería ser una línea recta, desde cuya pendiente se puede obtener el parámetro K_{dint} . Si la velocidad del sistema fuese completamente gobernada por la difusión de las partículas entre los poros del adsorbente la ordenada al origen (C) debería interceptar el origen de coordenadas (0,0), sin embargo es difícil encontrar sistemas con este comportamiento, en cambio, diversos estudios mencionan una multilinealidad o valores de intercepción positivos, lo cual podría representar una suma de mecanismos de adsorción cinéticamente distintos para un mismo proceso (Tan & Hameed, 2017). A su vez el valor de la ordenada al origen puede variar con factores experimentales como son el tamaño de partícula del adsorbente (Wu et al., 2009).

Los ensayos cinéticos de adsorción de ASB se realizaron en sistemas tipo *batch* a 30 °C, pH 4,5, fuerza iónica $1 \cdot 10^{-3}\text{M}$, relación sólido/líquido $0,625 \text{ g L}^{-1}$ y concentración inicial de ASB de $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Luego de transcurrido cada tiempo particular, el sólido fue aislado mediante centrifugación y se midió la concentración del sobrenadante, del mismo modo que fue explicado en la sección 4.2 del presente capítulo.

La figura 4.8 muestra la variación de la cantidad adsorbida en función del tiempo. Se puede observar que la curva tiende a una situación de equilibrio al cabo de 24 horas. El valor de Q_{eq} experimental encontrado, fue de $(4,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$. La adsorción de ASB en MtMag es importante al cabo de 6 horas, alcanzando un 70% de la capacidad máxima de adsorción por

gramo de adsorbente y a tiempos de contacto mayores el proceso se ralentiza. La cinética de adsorción de ASB sobre MtMag en las condiciones ensayadas es un proceso relativamente más lento que los informados para la adsorción de ASB sobre Mt a pH 4,5 y 5,0 respectivamente (Lepoitevin et al., 2014; Schmidt & Martínez, 2016).

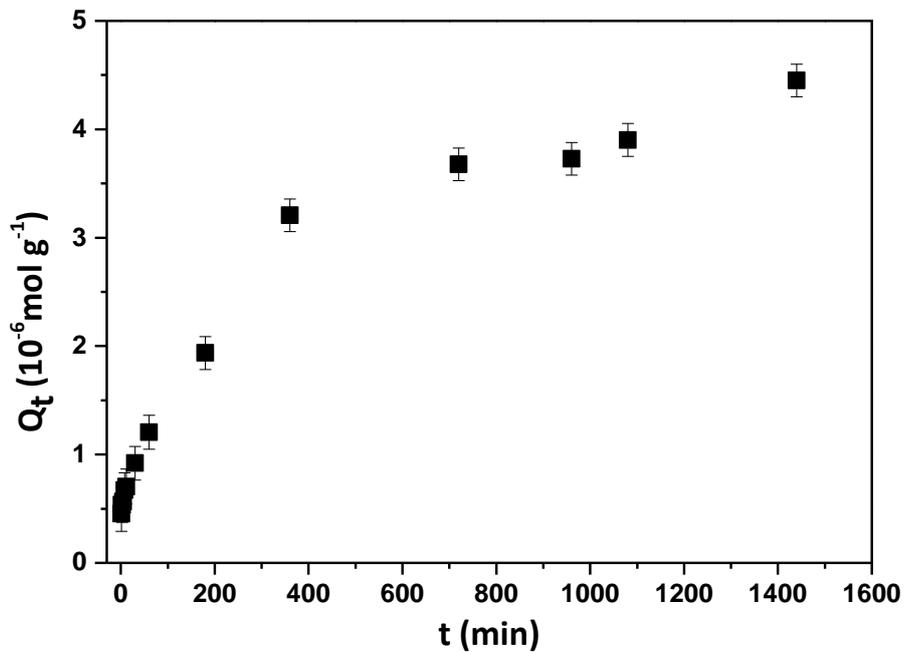


Figura 4.8. Variación de la cantidad de ASB adsorbida por MtMag en función del tiempo.

En la figura 4.9 se muestran los ajustes lineales correspondientes a las ecuaciones de los modelos cinéticos, antes mencionados. La tabla 4.4 presenta los valores de los parámetros obtenidos por los ajustes, se incluyen también los coeficientes de regresión lineal (R^2) y el valor de ΔQ para cada ajuste.

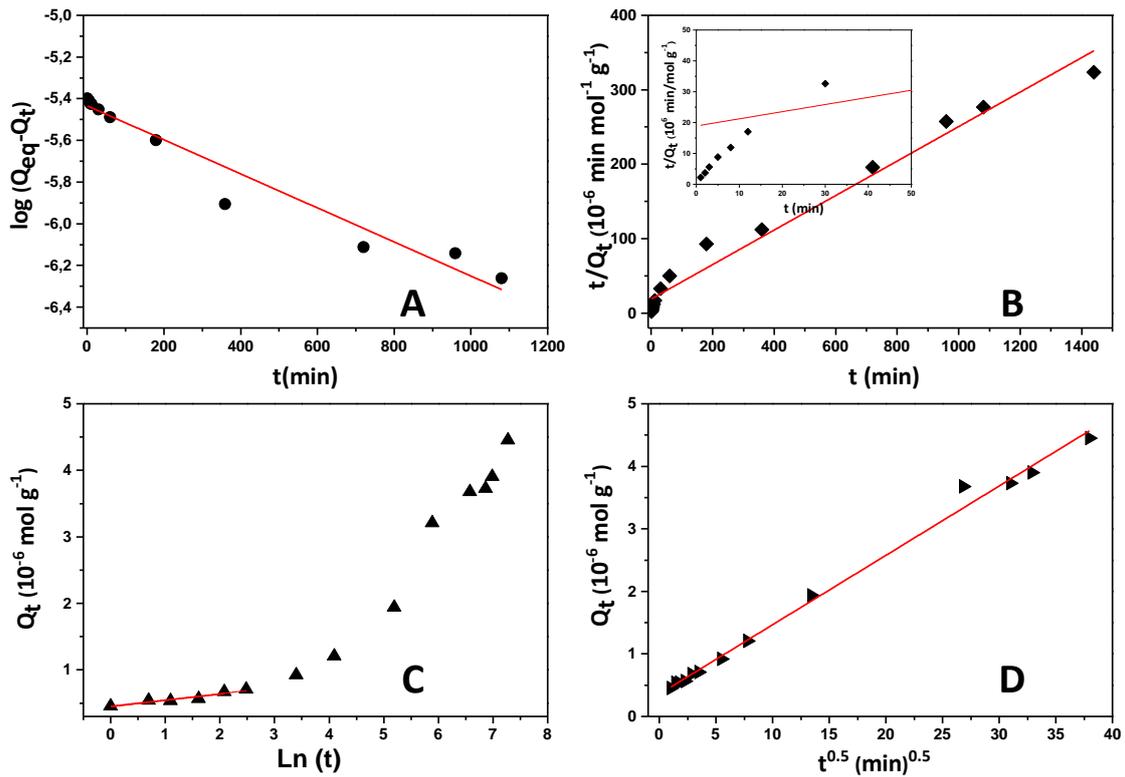


Figura 4.9. Representaciones linealizadas de los modelos: A) Pseudo-primer orden, b) Pseudo-segundo orden, C) Elovich y D) Difusión intrapartícula. La línea roja indica el ajuste lineal realizado en cada caso.

Tabla 4.4. parámetros obtenidos para cada modelo cinético.

Modelo	Parámetro	Modelo	Parámetro
Pseudo-primer Orden	K_1 (min^{-1})	Pseudo-Segundo Orden	K_2 ($\text{g L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$)
	$Q_{\text{eq}}^{\text{calc}}$ ($\text{mol L}^{-1} \text{g}^{-1}$)		$Q_{\text{eq}}^{\text{calc}}$ ($\text{mol L}^{-1} \text{g}^{-1}$)
	R^2		R^2
	ΔQ (%)		ΔQ (%)
Elovich	β (g mol^{-1})	Difusión Intrapartícula	K_{dint} ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
	α ($\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$)		C
	R^2		R^2
	ΔQ (%)		ΔQ (%)

Los ajustes correspondientes a los modelos linealizados de pseudo-primer y pseudo-segundo orden poseen valores de R^2 aceptables (0,95 y 0,98, respectivamente). Sin embargo, el valor de ΔQ calculado para los ajustes de estos modelos (70% y 49%, respectivamente) en comparación, por ejemplo, con el valor calculado para el modelo matemático de difusión intrapartícula, indicarían que no representan eficientemente el comportamiento cinético del sistema. Además, si bien, el valor de Q_{eq} obtenido mediante el modelo de pseudo-segundo orden ($4,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$) es relativamente cercano al valor experimental ($4,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$), se observa que los datos experimentales obtenidos a tiempos cortos se escapan del comportamiento lineal observado (ver el recuadro presente en la figura 4.9B).

Por su parte, el modelo de Elovich representa el comportamiento cinético del sistema a tiempos cortos, acorde a que en su concepción este modelo considera la heterogeneidad superficial. La tabla 4.4 indica un valor de R^2 aceptable ($>0,91$) y un valor de ΔQ (5%) muy bueno (Ho et al., 2005). Sin embargo, el modelo contempla que la velocidad de la adsorción está determinada por la reacción en la superficie del adsorbente y sólo es aplicable a tiempos cortos. Como se puede observar en la figura 4.9C, los datos se ajustan a este modelo hasta un tiempo de 12 min. ($\ln t = 2,48$) y como se mostró en la figura 4.8 la adsorción de ASB sobre MtMag requiere como mínimo 24 horas para alcanzar el equilibrio. Además, las uniones del tipo químicas que contempla este modelo son muy poco probables en este caso en virtud de los valores de ΔH_{isost} encontrados. Por estas razones el mecanismo cinético controlado por reacción química superficial podría ser descartado para este sistema.

Finalmente, en la figura 4.9D se muestra el ajuste de la ecuación correspondiente al modelo de difusión intrapartícula. El valor de R^2 ($> 0,99$) es bueno y la bondad del ajuste caracterizada por ΔQ ($<10\%$) es apropiada, siendo este el menor valor hallado entre todos los modelos cinéticos considerados cuyas hipótesis son aplicables a este sistema. Este modelo de difusión intrapartícula representa muy bien los datos experimentales tanto a tiempos cortos como a aquellos cercanos al equilibrio. El valor de K_{dint} determinado desde el ajuste fue $(1,11 \pm 0,03) \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ que

equivale a $7,3 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$, este valor es cercano al encontrado para la adsorción de ASB por un composito generado con nanopartículas de Fe_3O_4 y carboxi-metil quitosano (Wang et al., 2013). Por su parte, el valor diferente de cero de la ordenada al origen indicaría que la velocidad de adsorción podría no ser puramente controlada por la difusión intrapartícula.

Para analizar con más profundidad el comportamiento inicial de la adsorción, es posible calcular a partir del valor de la ordenada al origen (Figura. 4.9D) un factor inicial de adsorción (R_i) para este modelo, que está vinculado con el tamaño de partícula del adsorbente, su grado de funcionalización y rugosidad superficial así como con la naturaleza del adsorbato (Wu et al., 2009), y que relaciona la cantidad adsorbida inicialmente con Q_{eq} :

$$R_i = 1 - \frac{C}{Q_{eq}} \quad \text{ec. 4.14}$$

Los valores de R_i pueden considerarse dentro de cuatro zonas e indicar distintos comportamientos respecto de la adsorción inicial: $1 > R_i > 0,9$ (débil adsorción inicial), $0,9 > R_i > 0,5$ (adsorción inicial intermedia), $0,5 > R_i > 0,1$ (adsorción inicial fuerte) y $R_i < 0,1$ (adsorción inicial casi completa).

Mediante la ecuación 4.14 se calculó para el sistema en estudio un valor $R_i = 0,92$ lo que indicaría una débil adsorción inicial. Este resultado podría apoyar la hipótesis mencionada en la sección 4.2.4 de adsorción mediante la formación inicial de un agregado de macromoléculas débilmente adsorbido en la superficie de MtMag. La formación de esta especie podría ser rápida porque: a) la adsorción de ASB a bajos grados de recubrimiento superficial, y b) alcanzar la concentración crítica para que se produzca el reordenamiento de las moléculas en la superficie de MtMag, dependen de la concentración del adsorbato en la solución. Por ende, la difusión de las moléculas para dar lugar a la adsorción definitiva sería el mecanismo que controle la cinética del proceso. Dado que esta difusión podría ser la etapa limitante del proceso, las moléculas tendrían suficiente tiempo para “esparcirse” en la superficie generando islas que ocupan más de un sitio de adsorción. Esta situación inhabilitaría sitios para la adsorción de otras moléculas, incrementando

así los requerimientos energéticos para la adsorción de moléculas de ASB próximas (Garland et al., 2012).

4.3. Conclusiones preliminares

A lo largo de este capítulo, se realizó un estudio de la adsorción de albúmina sérica bovina (ASB) sobre un composito basado en montmorillonita con propiedades magnéticas (MtMag). Se estudió el efecto en el proceso de adsorción de diferentes variables del sistema como la fuerza iónica, el pH y la temperatura. Además, se evaluó la cinética de adsorción mediante la aplicación de cuatro modelos matemáticos ampliamente utilizados en sistemas sólido-líquidos.

Los resultados obtenidos en este capítulo permitieron inferir que un aumento de la FI del medio produce una disminución de la capacidad de adsorción de ASB por MtMag, asignado principalmente, a una disminución de las interacciones adsorbato-adsorbente ya sea por competencia con los iones del medio por los sitios de adsorción o por impedimento estérico. Respecto al pH óptimo para que ocurra la adsorción de ASB, se encontró que el mismo debe contemplar valores cercanos al pH del punto isoeléctrico de la proteína (4,7). Además, no puede descartarse que, en la adsorción de ASB sobre la superficie de la MtMag, participen fuerzas de Van der Waals, interacciones electrostáticas y reacciones de intercambio catiónico.

La adsorción de ASB sobre MtMag mostró una dependencia con la temperatura del medio, observándose un aumento de casi 55% en la cantidad de ASB adsorbida por gramo de adsorbente al aumentar la temperatura de 15 °C a 30 °C. Estos experimentos permitieron realizar un análisis termodinámico que reveló que este proceso es endotérmico ($\Delta H_{\text{isost}} = 67 - 75 \text{ kJ mol}^{-1}$), por lo tanto está direccionado principalmente por un factor entrópico importante. A su vez, este análisis permitió descartar el modelo de Langmuir, al evidenciar una dependencia del calor isostérico con el grado de recubrimiento superficial revelando que las moléculas de ASB adsorbidas podrían interactuar lateralmente.

En cuanto a las isothermas de adsorción, el modelo de Langmuir-Freundlich fue el que mejor representó los datos experimentales. Para la isoterma realizada a 30 °C teniendo en cuenta las condiciones de pH (4,5) y FI ($1 \cdot 10^{-3}$ M) optimizadas previamente se alcanzó un valor de N (análogo a Q_{\max} en el modelo de Langmuir) de $4,3 \pm 0,4 \mu\text{mol g}^{-1}$. Además, en todas las isothermas se obtuvieron valores del parámetro “ m ” mayores a la unidad, lo que indicaría un cooperativismo positivo en la adsorción.

Respecto de la velocidad de adsorción y la etapa determinante del proceso, el modelo de difusión intrapartícula fue el que mejor describió la cinética de adsorción ($R^2 = 0,994$, $\Delta Q = 8$). Este modelo permitió calcular la constante cinética de adsorción $K_{dint} = (1,11 \pm 0,03) 10^{-7} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$.

El análisis conjunto de estos resultados, permitieron proponer como principal mecanismo de adsorción a la formación de un agregado de proteínas débilmente adsorbidas unas sobre otras en la superficie de MtMag. Cuando este agregado alcanza una concentración crítica, se reorganizaría para desplazar las moléculas de ASB hacia la superficie del adsorbente. Este desplazamiento generaría islas de macromoléculas que interaccionarían lateralmente entre sí ocupando más de un sitio de adsorción y que luego difundirían entre los poros del material siendo esta última la etapa limitante de la velocidad del proceso global.

4.4. Referencias

- Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1967). *Physical chemistry of surfaces* (Vol. 150). Interscience publishers New York.
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., Doğan, M., & Arslan, O. (2006). Surface properties of bovine serum albumin – adsorbed oxides: Adsorption, adsorption kinetics and electrokinetic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96(1-3), 331-340. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.07.007>
- Anirudhan, T. S., & Radhakrishnan, P. G. (2008). Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40(4), 702-709. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.10.005>
- Arai, T., & Norde, W. (1990). The behavior of some model proteins at solid-liquid interfaces 1. Adsorption from single protein solutions. *Colloids and surfaces*, 51, 1-15.
- Barral, S., Villa-García, M. A., Rendueles, M., & Díaz, M. (2008). Interactions between whey proteins and kaolinite surfaces. *Acta Materialia*, 56(12), 2784-2790. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.02.009>
- Blade, W. H., & Boulton, R. (1988). Adsorption of Protein by Bentonite in a Model Wine Solution. *American Journal of Enology and Viticulture*, 39(3), 193-199.
- Chien, S. H., & Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44(2), 265-268. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x>
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., & Kushwaha, P. (2011). Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265(1-3), 159-168. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.047>
- Douven, S., Paez, C. A., & Gommers, C. J. (2015). The range of validity of sorption kinetic models. *Journal of Colloid and Interface Science*, 448, 437-450. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.053>
- Duarte-Silva, R., Villa-García, M. A., Rendueles, M., & Díaz, M. (2014). Structural, textural and protein adsorption properties of kaolinite and surface modified kaolinite adsorbents. *Applied Clay Science*, 90, 73-80. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.027>
- Flores, F. M., Undabeytia, T., Morillo, E., & Torres Sánchez, R. M. (2017). Technological applications of organo-montmorillonites in the removal of pyrimethanil from water: Adsorption/desorption and flocculation studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(16), 14463-14476. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9016-3>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- Fu, Q., Wang, W., Hu, H., & Chen, S. (2008). Adsorption of the insecticidal protein of *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* by minerals: Effects of inorganic salts. *European Journal of Soil Science*, 59(2), 216-221. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00977.x>
- Gamba, M., Flores, F. M., Madejová, J., & Torres Sánchez, R. M. (2015). Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach

- for Agricultural Wastewater Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(5), 1529-1538. <https://doi.org/10.1021/ie5035804>
- Garland, A., Shen, L., & Zhu, X. (2012). Mobile precursor mediated protein adsorption on solid surfaces. *Progress in Surface Science*, 87(1), 1-22. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2012.02.001>
- Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters. *Journal of hazardous materials*, 147(1-2), 401-411.
- Hiemenz, P. C., & Rajagopalan, R. (2016). Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded. CRC press.
- Ho, Y.-S., Chiu, W.-T., & Wang, C.-C. (2005). Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource technology*, 96(11), 1285-1291.
- Hu, J., Li, S., & Liu, B. (2005). Adsorption of BSA onto sulfonated microspheres. *Biochemical Engineering Journal*, 23(3), 259-263. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.01.018>
- Hwang, Y. S., Liu, J., Lenhart, J. J., & Hadad, C. M. (2007). Surface complexes of phthalic acid at the hematite/water interface. *Journal of colloid and interface science*, 307(1), 124-134.
- Iglesias, H. A., Chirife, J., & Fontan, C. F. (1989). On the Temperature Dependence of Isothermic Heats of Water Sorption in Dehydrated Foods. *Journal of Food Science*, 54(6), 1620-1623. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1989.tb05174.x>
- Jaber, M., Lambert, J.-F., & Balme, S. (2018). 8—Protein adsorption on clay minerals. En R. Schoonheydt, C. T. Johnston, & F. Bergaya (Eds.), *Developments in Clay Science* (Vol. 9, pp. 255-288). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00008-1>
- Jeppu, G. P., & Clement, T. P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129-130, 46-53. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.12.001>
- Johnston, C. T., Premachandra, G. S., Szabo, T., Lok, J., & Schoonheydt, R. A. (2012). Interaction of Biological Molecules with Clay Minerals: A Combined Spectroscopic and Sorption Study of Lysozyme on Saponite. *Langmuir*, 28(1), 611-619. <https://doi.org/10.1021/la203161n>
- Kim, & Oh. (2019). Physico-Chemical Interaction between Clay Minerals and Albumin Protein according to the Type of Clay. *Minerals*, 9(7), 396. <https://doi.org/10.3390/min9070396>
- Lepoitevin, M., Jaber, M., Guégan, R., Janot, J.-M., Dejardin, P., Henn, F., & Balme, S. (2014). BSA and lysozyme adsorption on homoionic montmorillonite: Influence of the interlayer cation. *Applied Clay Science*, 95, 396-402. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.05.003>
- Liang, Y.-Y., Zhang, L.-M., Li, W., & Chen, R.-F. (2007). Polysaccharide-modified iron oxide nanoparticles as an effective magnetic affinity adsorbent for bovine serum albumin. *Colloid and Polymer Science*, 285(11), 1193-1199.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>

- Mahdavinia, G. R., & Etemadi, H. (2019). Surface modification of iron oxide nanoparticles with κ -carrageenan/carboxymethyl chitosan for effective adsorption of bovine serum albumin. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 3692-3703. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.002>
- Manohar, D. M., Noeline, B. F., & Anirudhan, T. S. (2006). Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Applied Clay Science*, 31(3), 194-206. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.08.008>
- Marco-Brown, J. L., Barbosa-Lema, C. M., Torres Sánchez, R. M., Mercader, R. C., & dos Santos Afonso, M. (2012). Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, 58, 25-33. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.01.004>
- Perez Rodriguez, J. L., Weiss, A., & Lagaly, G. (1977). A Natural Clay Organic Complex from Andalusian Black Earth. *Clays and Clay Minerals*, 25(3), 243-251. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1977.0250311>
- Quiquampoix, H., Abadie, J., Baron, M., Leprince, F., Matumoto-Pintro, P., Ratcliffe, R., & Staunton, S. (1995). Mechanisms and consequences of protein adsorption on soil mineral surfaces. *ACS Publications*.
- Rahdar, S., Rahdar, A., Ahmadi, S., & Trant, J. F. (2019). Adsorption of bovine serum albumin (BSA) by bare magnetite nanoparticles with surface oxidative impurities that prevent aggregation. *Canadian Journal of Chemistry*, 97(8), 577-583. <https://doi.org/10.1139/cjc-2019-0008>
- Reed, R. G., Putnam, F. W., & Peters, T. (1980). Sequence of residues 400—403 of bovine serum albumin. *Biochemical Journal*, 191(3), 867-868.
- Salvestrini, S., Leone, V., Iovino, P., Canzano, S., & Capasso, S. (2014). Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68, 310-316. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.013>
- Schmidt, M. P., & Martínez, C. E. (2016). Kinetic and Conformational Insights of Protein Adsorption onto Montmorillonite Revealed Using in Situ ATR-FTIR/2D-COS. *Langmuir*, 32(31), 7719-7729. Scopus. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00786>
- Servagent-Noinville, S., Revault, M., Quiquampoix, H., & Baron, M.-H. (2000). Conformational changes of bovine serum albumin induced by adsorption on different clay surfaces: FTIR analysis. *Journal of colloid and interface science*, 221(2), 273-283.
- Shah, M. T., & Alveroglu, E. (2017). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles having different cover layer and investigation of cover layer effect on the adsorption of lysozyme and bovine serum albumin. *Materials Science and Engineering C*, 81, 393-399. Scopus. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.08.033>
- Shamim, N., Hong, L., Hidajat, K., & Uddin, M. S. (2006). Thermosensitive-polymer-coated magnetic nanoparticles: Adsorption and desorption of Bovine Serum Albumin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(1), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.08.047>
- Sharma, S., & Agarwal, G. P. (2001). Interactions of proteins with immobilized metal ions: A comparative analysis using various isotherm models. *Analytical Biochemistry*, 288(2), 126-140.
- Staunton, S., & Quiquampoix, H. (1994). Adsorption and Conformation of Bovine Serum Albumin on Montmorillonite: Modification of the Balance between Hydrophobic and Electrostatic Interactions by

- Protein Methylation and pH Variation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 166(1), 89-94. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1274>
- Staunton, Siobhan, & Quiquampoix, H. (1991). The use of a trace amount of methylated bovine serum albumin as a probe of the state of bovine serum albumin adsorbed on montmorillonite. *Trends in Colloid and Interface Science V* (pp. 506-507). Springer.
- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>
- Tran, A. T. T., & James, B. J. (2012). A study the interaction forces between the bovine serum albumin protein and montmorillonite surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 414, 104-114. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.066>
- Tsai, T., Hsu, C., Chao, V. W., Huang, S., Chan, C., Wu, T., & Wang, P. (2015). Selective Desorption of Intercalated Bovine Serum Albumin and Lysozyme by Organically Modified Montmorillonite. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 62(6), 562-568.
- Umpleby, R. J., Baxter, S. C., Chen, Y., Shah, R. N., & Shimizu, K. D. (2001). Characterization of molecularly imprinted polymers with the Langmuir–Freundlich isotherm. *Analytical chemistry*, 73(19), 4584-4591.
- Urano, H., & Fukuzaki, S. (2000). Conformation of adsorbed bovine serum albumin governing its desorption behavior at alumina-water interfaces. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 90(1), 105-111. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(00\)80042-0](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(00)80042-0)
- Wang, Z., Yue, T., Yuan, Y., Cai, R., Niu, C., & Guo, C. (2013). Kinetics of adsorption of bovine serum albumin on magnetic carboxymethyl chitosan nanoparticles. *International journal of biological macromolecules*, 58, 57-65.
- Wu, Tseng, R.-L., & Juang, R.-S. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 153(1), 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.042>
- Wu, V. W.-K. C., Hsu, C.-C., Lu, W.-M., Chen, W.-J., Naveen, B., & Tsai, T.-Y. (2015). Protein-concentration-dependent adsorption behaviour of inorganic layered materials. *RSC advances*, 5(15), 10936-10943.
- Yu, C. H., Al-Saadi, A., Shih, S.-J., Qiu, L., Tam, K. Y., & Tsang, S. C. (2009). Immobilization of BSA on silica-coated magnetic iron oxide nanoparticle. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(2), 537-543.

Capítulo 5. Aplicaciones adicionales de los materiales desarrollados.

5.1. Introducción

Los materiales híbridos magnéticos sintetizados a lo largo de este trabajo de tesis, si bien fueron inicialmente propuestos para la retención de contaminantes de origen proteico, presentan propiedades que los hacen posibles adsorbentes de contaminantes de diferente naturaleza química. Sumado a esto, existe una amplia bibliografía en la que se plantea el uso de materiales similares para la retención de diversos contaminantes con resultados exitosos.

La utilización de compositos generados a partir de la combinación de arcillas con nanomateriales magnéticos ha sido propuesta para abordar una amplia variedad de problemas relacionados con el tratamiento de efluentes, como son la remoción de colorantes desde sistemas acuosos, la adsorción de arsénico y la captación de metales pesados, entre otros (Bée et al., 2017; Cho et al., 2012; Kalantari et al., 2015; Liu et al., 2008; Yavuz et al., 2010). Estos materiales también han sido utilizados para adsorber, como se mostró en el capítulo anterior, e inmovilizar proteínas con propiedades catalíticas (Yu et al., 2013) y para soportar compuestos con fines terapéuticos (Carja et al., 2007; Liang Chen et al., 2016).

La presencia de colorantes provenientes de desechos industriales en cuerpos de agua genera problemas ambientales revelados por el cambio en la coloración de los mismos y el daño a la vida acuática (Middea et al., 2017). Estos compuestos también pueden dañar la salud humana debido a que poseen alta bio-toxicidad y potenciales efectos mutagénicos y carcinogénicos (Ai et al., 2011).

En particular, el azul de metileno (MB), colorante catiónico, es principalmente utilizado por la industria textil, en procedimientos terapéuticos y de diagnóstico; y en menor medida en desarrollos científicos, para la caracterización semi-cuantitativa de distintas arcillas (Chiappone et al., 2004) y

como indicador químico (Joseph et al., 2019; Mouni et al., 2018; Tong et al., 2018). El colorante Rojo Ponceau 4R (P4R), colorante aniónico, es ampliamente usado como pigmento alimenticio (bebidas, golosinas, salsa de tomate, mermeladas y yogurts), en productos cosméticos y medicamentos (Pacias et al., 2015). Este colorante, cuyo uso está actualmente desaprobadado en Canadá, Estados Unidos y Finlandia, podría producir asma, insomnio e hiperactividad en niños (Thiam et al., 2015, 2016; Zhu et al., 2013). Entre todas las tecnologías utilizadas para la remoción de colorantes, la adsorción sobre arcillas modificadas con sustancias orgánicas presenta algunas ventajas como ser el bajo costo y la abundancia del mineral en nuestro país. A su vez, la modificación con diferentes concentraciones de surfactantes le puede otorgar al adsorbente la posibilidad de interactuar con este tipo de contaminantes mediante un mecanismo conocido como partición, dependiente del contenido orgánico en el material (Jourvand et al., 2015; Huang et al., 2017). La incorporación de partículas magnéticas en arcillas además de obviar la manipulación directa, ha mostrado resultados prometedores en la adsorción de colorantes (Ai et al., 2011; Bée et al., 2017; Chang et al., 2016; Cottet et al., 2014; Fayazi et al., 2015).

La presencia de metales pesados en efluentes generados por diversas industrias como son la textil, minera, nuclear y metalúrgica son cada vez más evidentes, además los residuos generados por el uso de fertilizantes contienen gran concentración de metales pesados. Los efectos a la salud provocados por estos compuestos generan también la necesidad de pensar en mecanismos para su remoción (Uddin, 2017). Especialmente, la utilización del ^{60}Co , isótopo radioactivo emisor gamma del Co generado en reactores, en medicina nuclear, irradiación de alimentos y para esterilización de materiales quirúrgicos, genera una demanda científica y tecnológica en cuanto a su remoción de efluentes acuosos que requiere el diseño de materiales que permitan ser manipulados indirectamente. Por lo tanto, el desarrollo de estos materiales adsorbentes que permitan optimizar su manipulación reduciendo la exposición de los operarios a la radiación es crucial para la salud y el ambiente (Barraqué et al., 2018).

La existencia de arsénico en aguas subterráneas, metaloide generado en procesos naturales como son las erupciones volcánicas y reacciones geoquímicas, y en cursos de aguas superficiales

aportado por la combustión de combustibles fósiles y del uso de pesticidas (Wang & Mulligan, 2006), plantea también una preocupación científica, para su eliminación. La concentración límite de este metal en aguas subterráneas y agua potable propuesta por la organización mundial de la salud y el código alimentario argentino es de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Nuestro país es uno de los que presenta regiones con concentraciones muy superiores a dichos valores (Calatayud et al., 2019; Litter et al., 2019) siendo las provincias de San Juan, Mendoza, San Luis, La Pampa y Buenos Aires las que mayor concentración presentan, encontrándose comúnmente valores entre 4 y $5300 \mu\text{g L}^{-1}$, reportándose valores de hasta los $15000 \mu\text{g L}^{-1}$ (Bundschuh et al., 2004; Faras et al., 2003; Litter et al., 2010; Nicolli et al., 2012) El arsénico es comúnmente encontrado en agua formando oxianiones como resultado de la desprotonación del ácido arsénico (H_3AsO_4) u ácido arsenioso (H_3AsO_3) bajo diferentes condiciones redox (Bentahar et al., 2016; Siddiqui et al., 2019).

En este capítulo, se compara la efectividad en la remoción de los contaminantes mencionados por los materiales híbridos puramente inorgánicos (MtMag) y orgánico/inorgánicos (OXMtMag). Los experimentos de adsorción de metales pesados y arsénico fueron llevados a cabo utilizando los materiales MtMag y O100MtMag como adsorbentes ya que este último mostró tener mejores propiedades magnéticas entre las OXMtMag analizadas (ver capítulo 3). Se presentan entonces, ensayos de adsorción de cobalto en los adsorbentes mencionados así como en sus contrapartes no magnéticas o materiales soportes (Mt y O100Mt), y un estudio detallado de la adsorción de arsénico por MtMag y O100MtMag, con una discusión acerca de los sitios de adsorción involucrados, basada en la caracterización de los adsorbentes contaminados. A su vez, se muestra un ensayo de adsorción de los colorantes azul de metileno y rojo ponceau utilizando todos los materiales magnéticos intercambiados con HDTMA^+ (OXMtMag) a diferentes valores de pH, a fin de evaluar la influencia de la carga eléctrica y del contenido de surfactante del adsorbente, durante el proceso de adsorción.

5.2. Adsorción de Colorantes

Los materiales magnéticos soportados en arcillas intercambiadas con HDTMA⁺ (O50MtMag, O100MtMag y O150MtMag) fueron utilizados para evaluar sus propiedades como adsorbentes de compuestos orgánicos como son los colorantes azul de metileno (MB) y Rojo Ponceau (P4R). A su vez, tanto la muestra MtMag como la muestra Mag fueron incluidas en el ensayo a modo de comparación. Las características más relevantes de los colorantes se listan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Características de los colorantes empleados durante los ensayos de adsorción.

Nombre	Fórmula molecular	pKa	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Referencia
Azul de Metileno	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S.3H ₂ O	3,8	373,90	(Kim & Kan, 2015)
Rojo Ponceau	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	11,2	604,46	(Dossi et al., 2006)

Los experimentos de adsorción fueron realizados por triplicado y en sistemas tipo *batch*. Las condiciones de operación fueron: volumen 20,0 mL, tiempo de contacto 24 horas, relación sólido/líquido 1 g L⁻¹, temperatura 25 °C. Estos ensayos se realizaron a pH 4 y a pH 8, utilizando una concentración inicial de cada colorante de 100 mg L⁻¹. Luego de transcurrido el tiempo indicado, las fases sólidas y líquidas fueron separadas mediante filtración (filtros de jeringa de Nylon 0,22 μm de tamaño de poro). La concentración de MB y P4R fueron medidas usando un método espectrofotométrico a λ = 664 nm y λ = 508 nm, respectivamente. La concentración de colorante adsorbida fue calculada mediante la diferencia entre la concentración inicial y la concentración de equilibrio.

La elección de las condiciones de pH está relacionada con el hecho de que a ambos valores de pH predomina una sola especie para cada colorante (o a lo sumo dos especies con carga de igual

signo en el caso de MB), manteniendo la carga eléctrica positiva y negativa para el MB y el P4R, respectivamente. Sin embargo, la carga superficial del adsorbente O100MtMag se vería modificada considerando estos valores de pH, como se mostró en el capítulo 3, sección 3.2.2, dado que presenta un PCC a pH 5.8. Las figuras 5.1A y B muestran los diagramas de especiación de cada colorante y la estructura molecular de las especies de interés en cada caso.

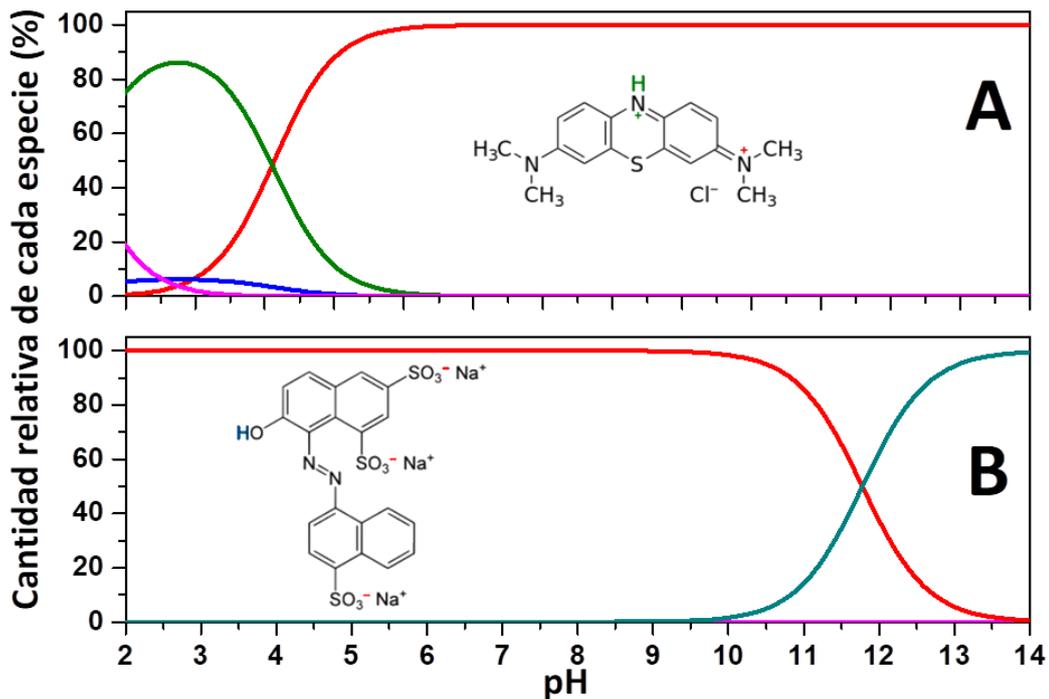


Figura 5.1. Diagrama de especiación para: A) azul de metileno y B) rojo ponceau. Los átomos y signos coloreados en las estructuras indican cuales son las zonas de cada molécula que sufre alguna modificación por efecto del cambio del pH.

En la figura 5.2 se muestran los porcentajes de remoción alcanzados por todas las muestras magnéticas a los dos valores de pH empleados. Se puede observar que la presencia de HDTMA⁺ favorece la adsorción del P4R, mientras que la de MB parece no cambiar significativamente con el contenido de HDTMA⁺ en los adsorbentes. Este hecho, podría indicar una posible interacción del colorante con la fracción orgánica de los adsorbentes, si bien los alcances de este estudio no permiten establecer un mecanismo por el cual los colorantes son retenidos, esta tendencia soporta la idea de un mecanismo de adsorción/partición, como fue reportado para otros colorantes en otras

arcillas orgánicas (Anirudhan & Ramachandran, 2015; Zhu et al., 2013). Los porcentajes de adsorción de P4R relativamente bajos observados para las muestras MtMag y O50MtMag a ambos pH podrían ser atribuidos, a la repulsión electrostática entre los aniones de P4R y la carga eléctrica superficial negativa de estos adsorbentes (ver Figura 3.7 capítulo 3). El leve aumento en los valores de adsorción de P4R, encontrado en la muestra O50MtMag respecto al de la muestra MtMag podría asignarse a la presencia de surfactante en la superficie externa, que además de generar la disminución de carga negativa encontrada, respecto a la muestra MtMag, podría interactuar a través del grupo NH_4^+ con el P4R aniónico. El aumento de la cantidad adsorbida de P4R observada para las muestras O100MtMag y O150MtMag, se puede explicar por el aumento de carga orgánica, la cual está directamente relacionada con el número de interacciones electrostáticas entre la carga superficial positiva resultante de sus superficies y la carga negativa del colorante, y con las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas alquílicas de las moléculas del surfactante con las partes hidrofóbicas de las moléculas de colorante (Abou Taleb et al., 2012; Chatterjee et al., 2009; Özcan et al., 2007).

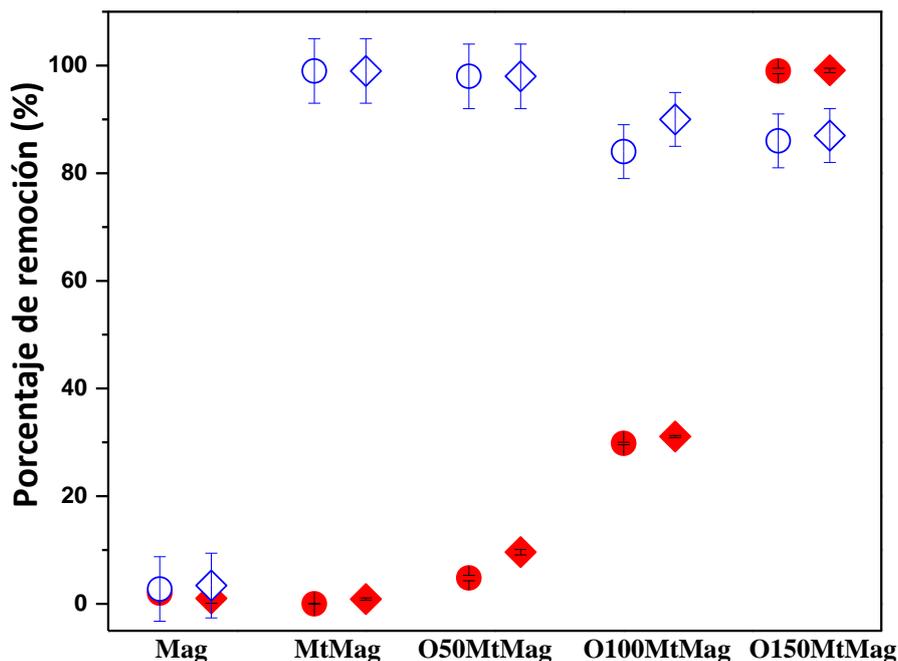


Figura 5.2. Porcentajes de remoción de MB (azul) y P4R (rojo) alcanzados para las muestras indicadas. Los círculos corresponden al ensayo realizado a pH 4 y los rombos al ensayo realizado a pH 8.

La presencia de un PCC a pH 5,8 en la muestra O100MtMag indica que a los valores de pH a los que se realizaron los ensayos de adsorción, pH 4 y pH 8, la superficie del adsorbente tiene carga positiva o negativa, respectivamente, por lo cual podría esperarse diferencias en los porcentajes de remoción de los colorantes a los dos valores de pH evaluados, sin embargo, esto no ocurrió. Para comprender el comportamiento de remoción encontrado y evidenciar el efecto o la contribución que la magnetita puede tener en la adsorción de los colorantes, se utilizó la muestra Mag para realizar un ensayo de adsorción de P4R a ambos valores de pH. Los porcentajes de adsorción de P4R sobre magnetita fueron despreciables en ambos pH (Figura 5.2), indicando así, la ausencia de interacción entre la superficie de la magnetita y el colorante aniónico. Es importante señalar que a pesar de las pequeñas dimensiones de la Mag (86 ± 28 nm, capítulo 3 sección 3.2.4), su superficie total es de solo $14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (capítulo 3, sección 3.2.2) lo cual también influye negativamente en su capacidad de adsorción. En base a los resultados obtenidos, es posible concluir que la similar adsorción sobre O100MtMag para los distintos valores de pH está

solamente relacionada con la cantidad de surfactante disponible para asociarse a las moléculas de P4R. Además, no queda descartada la posibilidad de que un mecanismo de adsorción/partición pueda estar involucrado en la adsorción de P4R por O100MtMag y por O150MtMag.

Una remoción casi total de azul de metileno en las condiciones ensayadas, fueron alcanzadas por los cuatro materiales sintetizados (Figura 5.2). Este resultado está de acuerdo con la información encontrada en la bibliografía para la adsorción de MB por montmorillonita (Almeida et al., 2009; Fil et al., 2012), y por compositos basados en arcillas magnéticas (Bée et al., 2017; Chang et al., 2016) en donde los autores sugieren que el intercambio catiónico, la interacción con la carga negativa permanente de la Mt (formación de complejo de esfera externa) y la formación de complejos de esfera interna a través de la interacción con los grupos silanoles (Si-O^-) y aluminoles (Al-O^-) de los bordes de las arcillas, son los mecanismos de adsorción intervinientes. En base a esta información y teniendo en cuenta que la adsorción de MB sobre la muestra Mag también es despreciable, se propone que las superficies libres, externa y del espacio interlaminar de la Mt, y la carga superficial negativa de los materiales MtMag y O50MtMag son los factores que favorecen la adsorción. La ocupación parcial de los sitios superficiales de la Mt con el aumento de contenido orgánico y a la repulsión electrostática entre las cabezas polares de HDTMA⁺ y el colorante catiónico (Jourvand et al., 2015), genera la leve disminución de los porcentajes de adsorción de MB en las muestras O100MtMag y O150MtMag. Dado que todas las muestras, incluso aquellas que poseen carga positiva en todo el rango de pH como la O150MtMag presentaron buenos porcentajes de adsorción de MB, es posible plantear que el mecanismo de partición podría gobernar el proceso.

Luego de la adsorción de ambos colorantes, los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X y potencial zeta para evidenciar si es posible que el contaminante ingrese en el espacio interlaminar de los adsorbentes y/o interacciones con la superficie externa del mismo.

La figura 5.3 muestra los patrones de difracción parciales de todas las muestras magnéticas antes y después de la adsorción de colorantes a pH 8, dado que no hubo una diferencia significativa en la cantidad adsorbida a ambos valores de pH sólo se muestran los difractogramas

luego de la adsorción a dicho pH. La tabla 5.2 presenta los valores de potencial zeta de todos los adsorbentes a pH cercanos a 8,0 antes y después de la adsorción de los colorantes.

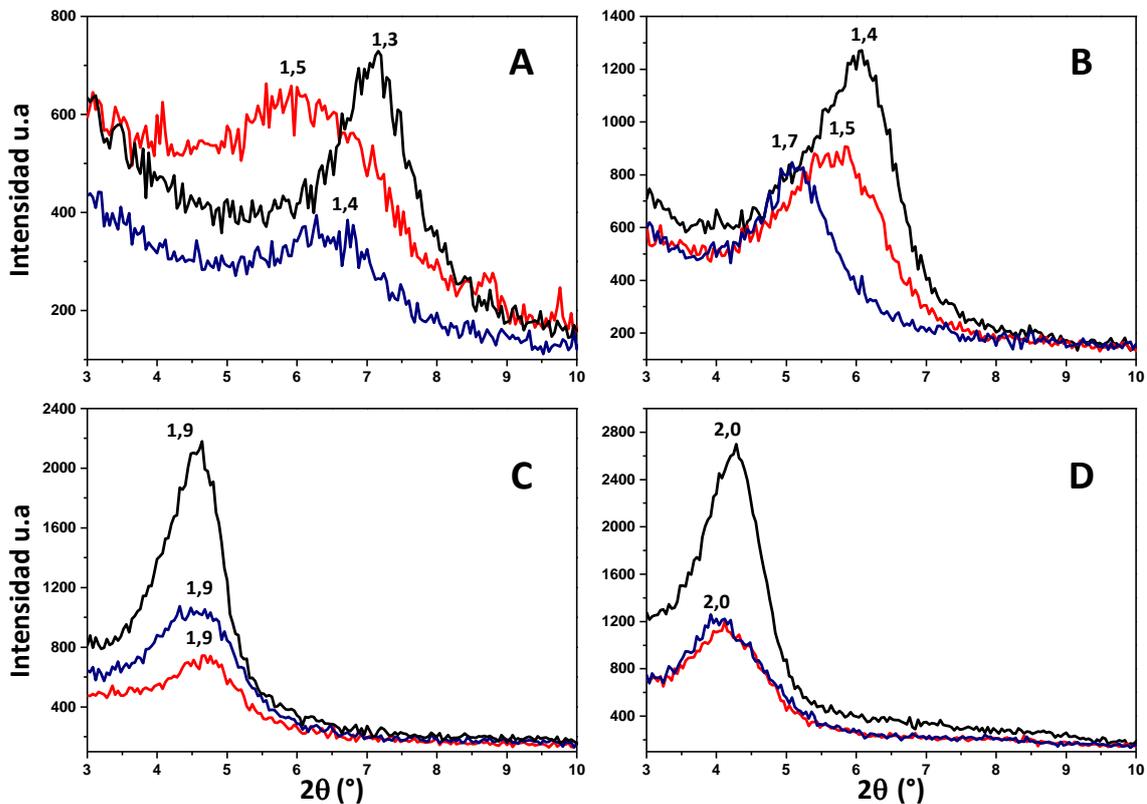


Figura 5.3. Difractogramas parciales de las muestras a pH 8: A) MtMag, B) O50MtMag. C) O100MtMag y D) O150MtMag. Los difractogramas rojos y azules corresponden a las muestras luego de la adsorción de P4R y MB, respectivamente. Los números indican el valor d_{001} en nm.

Como se puede observar en la figura 5.3A, correspondiente a la muestra MtMag, el valor d_{001} se ve desplazado desde su posición original de 1,3 nm a valores de 1,4 y 1,5 nm luego de la adsorción de MB y P4R, respectivamente. Por un lado, si bien el desplazamiento d_{001} es pequeño (0,1 nm) el colorante MB es capaz de introducirse en el espacio interlamilar de la MtMag generando el ensanchamiento observado debido a que posee carga positiva que podría interactuar con los grupos Si-O basales a través de la formación de diferentes complejos de esfera externa. Además, se evidenció (Tabla 5.2) un cambio en su carga superficial (-37,24 mV) luego de la

adsorción hacia valores menos negativos (-23,03 mV), lo cual es indicativo de la interacción del colorante con las cargas eléctricas negativas y/o formación de complejos con sitios de la superficie externa de la Mt. El ingreso del MB en la intercapa y su interacción con sitios superficiales externos genera la alta capacidad de remoción encontrada de este colorante. Por su parte, el P4R no podría, en principio, ocupar este espacio interlaminar debido a las repulsiones electrostáticas. Sin embargo, no puede descartarse la posibilidad de que el P4R interacciones a través de los grupos SO_3^- con los iones Fe^{3+} presentes dentro de la intercapa de la MtMag introducidos durante la síntesis de magnetita, como fue observado para otros colorantes aniónicos (Bandara et al., 1999; Mrowetz & Selli, 2004) lo que provocaría la leve modificación del espacio interlaminar del adsorbente. La disminución del potencial zeta de 6 mV (Tabla 5.2), podría originarse por la interacción electrostática con la menor proporción de los sitios de borde de la Mt, que aún mantienen su carga positiva a este pH (PCC borde = pH 7 (Durán et al., 2000); y su baja capacidad de remoción, está en línea con el 4% de la superficie total que ellos representan (Thomas et al., 1999).

Tabla 5.2. Valores de potencial zeta de las muestras indicadas antes y después de adsorción de P4R y MB a pH 8.

Muestra	Potencial zeta del adsorbente (mV)	Potencial zeta con adsorción de P4R (mV)	Potencial zeta con adsorción de MB (mV)
MtMag	-37,42	-31,16	-23,03
O50MtMag	-23,75	-21,18	-10,72
O100MtMag	-25,06	-20,25	-22,39
O150MtMag	24,96	-10,04	14,73

La muestra O50MtMag también presentó un desplazamiento del d001 hacia los valores 1,7 y 1,5 nm desde su posición original de 1,4 nm luego de la adsorción de MB y P4R. En este caso, debido a la presencia de surfactante en la intercapa, dichos desplazamientos podrían atribuirse al desarreglo de las moléculas de surfactante dentro del espacio interlaminar debido a la introducción

de los colorantes, lo cual genera además una pérdida de intensidad del pico. Dado que el espacio interlaminar de O50MtMag está parcialmente cubierto con moléculas de surfactante (41% CIC real, tabla 3.1), el espacio libre dentro de la Mt permitiría el ingreso de MB. Mientras que, las cabezas polares de las moléculas de HDTMA⁺ presentes en dicha superficie podrían interactuar electrostáticamente con el P4R. La diferente cantidad adsorbida de cada colorante por esta muestra podría ser asignada a su interacción con la superficie externa libre de surfactante. Se puede observar también para este adsorbente una disminución del valor de potencial zeta negativo de 13 mV para el MB y tan solo 2 mV para el P4R.

Las muestras O100MtMag y O150MtMag no presentaron una modificación del valor d001 luego de la adsorción de cada colorante, sin embargo, se observó una disminución de las intensidades de los difractogramas con dichas adsorciones respecto a las correspondientes iniciales (Figura 5.3C y D). Esto podría asignarse a una interacción de los colorantes en este espacio por los mismos mecanismos indicados para la muestra O50MtMag. En estas muestras el ensanchamiento de la intercapa original producido por el arreglo en pseudotricapa de las moléculas de HDTMA⁺ podría apantallar una posible modificación del d001 generado por la introducción de los colorantes en este espacio. A su vez, la carga superficial negativa de O100MtMag solo disminuyó en 5 mV y 3 mV, después de la adsorción de P4R y de MB, respectivamente (Tabla 5.2), planteando una menor interacción de los sitios superficiales externos para la interacción del MB respecto al P4R, asociada a sus cargas eléctricas. Por el contrario, la muestra O150MtMag mostró una importante modificación de su carga eléctrica superficial luego de la adsorción de P4R y MB, disminuyendo su carga inicial positiva en 35 mV y 10 mV, respectivamente, lo que indicaría una mayor participación en la adsorción de los sitios superficiales externos, en particular para el P4R .

5.3. Adsorción de Cobalto

El composito inorgánico MtMag y el material híbrido orgánico/inorgánico O100MtMag fueron seleccionados para comprobar su capacidad de remoción de Co²⁺. Su elección se basó en que

estos materiales presentaron, el menor grado de complejidad en cuanto a su conformación (MtMag) y la mejor respuesta magnética (O100MtMag).

Para realizar los ensayos de adsorción, se preparó inicialmente una solución *stock* de Co^{2+} con concentración 1,7 mM a partir de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% de pureza) provisto por Sigma, la cual fue diluida con agua miliQ para obtener las soluciones de concentraciones deseadas. La adsorción de Co^{2+} se realizó en condiciones tipo *batch* en tubos de plástico (PPCO) de 12 mL de capacidad, utilizando un volumen de solución de Co^{2+} de 8,0 mL, manteniendo la relación sólido/líquido en 1 g L^{-1} , la temperatura en $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ y el pH en 6,5 (ajustado con HCl 0,01 M). El tiempo de contacto de las adsorciones fue de 24 horas para asegurar la condición de equilibrio, de acuerdo a lo indicado por diferentes autores (Lei Chen & Lu, 2008; Sh. M. Yu et al., 2006). Las concentraciones iniciales (C_i) de Co^{2+} utilizadas fueron 30, 50 y 85 g L^{-1} . Luego de transcurrido el tiempo de contacto las fases fueron separadas por centrifugación (12000 rpm) y los sobrenadantes fueron utilizados para determinar las concentraciones de Co^{2+} remanente mediante el método colorimétrico descrito en el anexo III sección 2 ($\lambda = 620 \text{ nm}$) (Sandell, 1950).

La figura 5.4 muestra el efecto de la concentración inicial en la cantidad de Co^{2+} adsorbida Q (mg g^{-1}) calculada mediante la ecuación 4.1, por MtMag y O100MtMag. Las contrapartes no magnéticas de estos materiales (Mt y O100Mt) fueron introducidos en los ensayos con fines comparativos. Como se puede observar en esta figura, la adsorción de Co^{2+} por los distintitos materiales evaluados a las diferentes concentraciones iniciales no presenta diferencias significativas. Sin embargo, se encontró una tendencia que indica un aumento de la cantidad adsorbida en todos los casos con el incremento de la concentración inicial de Co^{2+} . Esto refleja la no saturación de los sitios superficiales de adsorción en estas condiciones y que el cubrimiento de los materiales con moléculas de surfactante o nanopartículas de magnetita no afecta de manera negativa la adsorción de Co^{2+} .

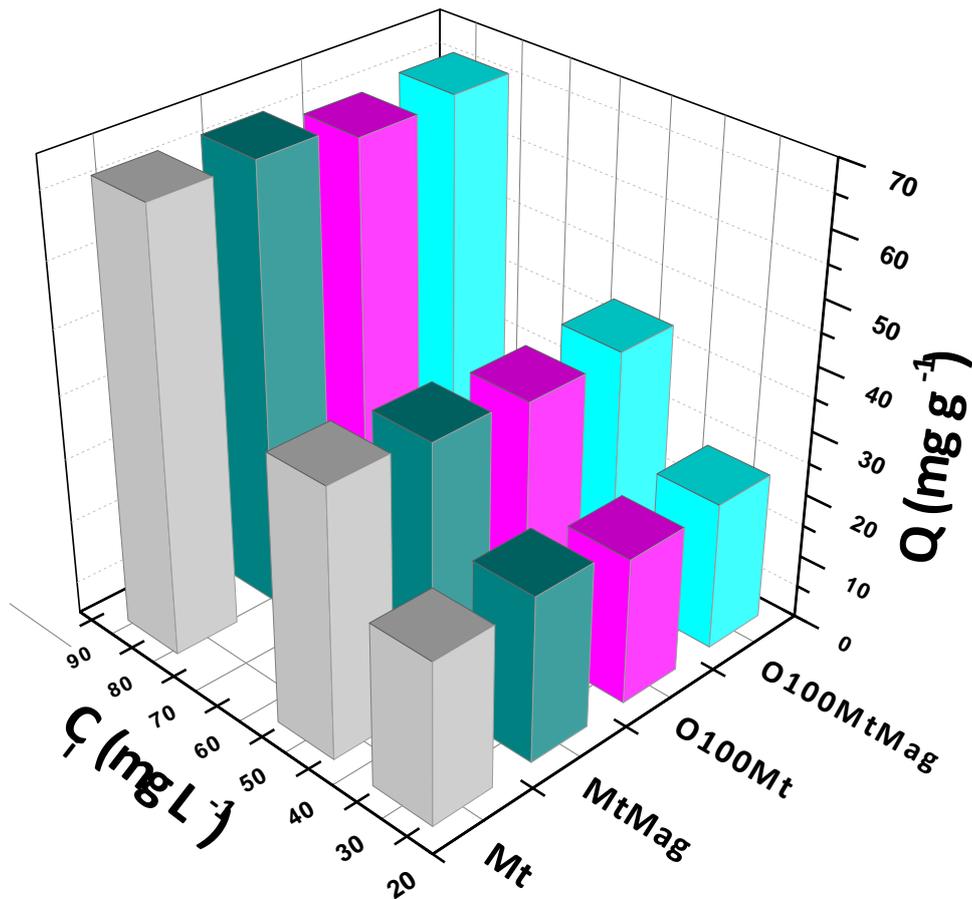


Figura 5.4. Histograma que muestra la cantidad de Co^{2+} adsorbida en función de las diferentes C_i para las muestras indicadas.

Los materiales utilizados para adsorber Co^{2+} a una $C_i = 85 \text{ mg L}^{-1}$ fueron caracterizados a fin de evidenciar los posibles sitios de adsorción involucrados. En este sentido se realizaron los difractogramas de rayos X y las medidas de potencial zeta de las muestras luego de la adsorción de Co^{2+} (Tabla 5.3).

Como ya se mencionó anteriormente el análisis de la posición del pico correspondiente al plano 001 mediante DRX sólo permite evidenciar modificaciones en el espaciado interlaminar por adsorción de algún contaminante, ya que este modifica parámetros cristalográficos. Mientras que la evaluación de la carga eléctrica superficial luego de la adsorción mediante potencial zeta, al mantenerse siempre neutralizada la carga permanente ya sea por iones o por moléculas, es un

análisis complementario que muestra las variaciones en la carga de la superficie externa de las muestras.

Tabla 5.3. Valores de la distancia d001 y de potencial zeta antes y después de la adsorción de Co^{2+} (85 mg L^{-1} , pH 6,5) para las muestras indicadas.

	Antes de la adsorción de Co^{2+}		Después de la adsorción de Co^{2+}	
	d001 (nm)	Potencial zeta a pH 6.5 (mV)	d001 (nm)	Potencial zeta a pH 6.5 (mV)
Mt	1,3 (1,3; 1,4)	-37,0	1,6	-25,0
MtMag	1,3 (1,3; 1,5)	-39,0	1,4 (1,5)	-29,0
O100Mt	1,9	35,0	1,9	-10,0
O100MtMag	1,9	-17,0	1,9	-10,0

Como evidencia la tabla 5.3 luego de la adsorción de Co^{2+} , el valor d001 de la Mt se modificó 0,3 nm, indicando el ingreso del Co^{2+} en la intercapa de la misma, mediante intercambio catiónico con los iones Na^+ o Ca^{2+} , o bien formando un complejo de esfera externa con los sitios de carga permanentes en el espacio interlaminar (Papelis & Hayes, 1996). La muestra MtMag por su parte, mostró una leve modificación de su espaciado basal correspondiente a un valor de 0,1 nm, lo cual no permite corroborar el ingreso de los iones Co^{2+} en el espacio interlaminar. Las muestras O100Mt y O100MtMag presentaron el mismo valor d001 (antes y después de la adsorción de Co^{2+}) correspondiente al arreglo de surfactante en pseudotricapa dentro del espacio interlaminar. A pesar de que este parámetro no se modificó, no es posible descartar el ingreso de Co^{2+} en la intercapa, ya que dicho comportamiento podría ser apantallado por el ensanchamiento del espaciado interlaminar de la Mt producido previamente al incorporar las moléculas de HDTMA⁺ en el mismo.

Para conocer la influencia de la magnetita en la adsorción de Co^{2+} se realizó la curva de potencial zeta en función del pH para la muestra Mag luego de la adsorción de Co^{2+} ($C_i = 85 \text{ mg L}^{-1}$

1). Los resultados se muestran en la figura 5.5, donde se observa que no existen diferencias significativas en los comportamientos electroforéticos antes y después de la adsorción, lo podría significar una muy baja o nula adsorción de Co^{2+} (al igual que lo sucedido con los colorantes en la sección anterior) por parte de las nanopartículas magnéticas.

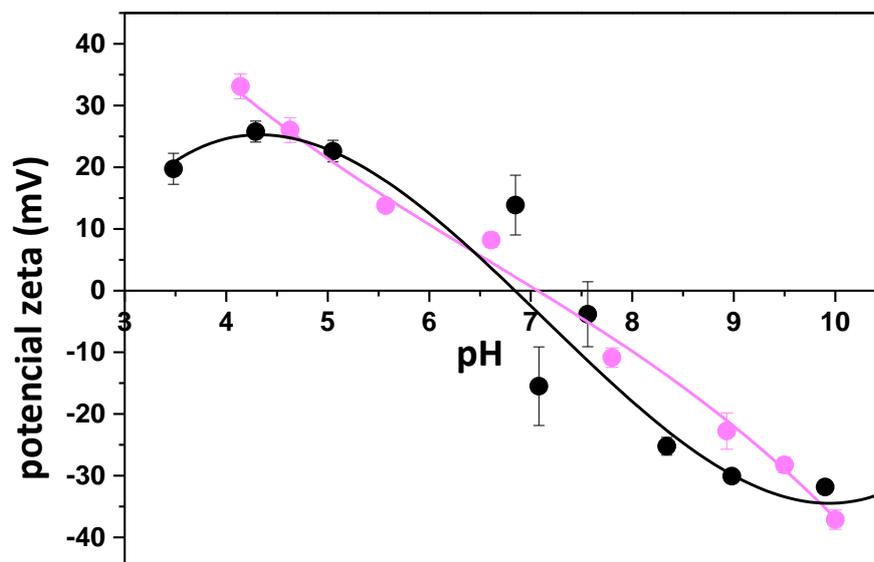


Figura 5.5. Curvas de potencial zeta vs pH para la muestra Mag antes (●) y después de la adsorción de Co^{2+} (●).

La muestra Mt y MtMag con valores de potencial zeta originalmente de -37,0 y -39,0 mV a pH 6,5 presentaron valores de -25,0 mV y -29,0 mV, respectivamente, luego de la adsorción de Co^{2+} (Tabla 5.3). Esto podría indicar una parcial neutralización de la carga superficial negativa de los compositos por adsorción en la superficie externa de un ión con carga positiva, como es el Co^{2+} .

La muestra O100Mt presenta un potencial zeta positivo de 35,0 mV al pH de la adsorción (Figura 2.7, capítulo 2 y Tabla 5.3). Luego de la adsorción de Co^{2+} , su comportamiento electroforético alcanzó un valor de potencial zeta negativo (-10,0 mV). Debido a que la disminución de la carga positiva puede deberse a la pérdida de surfactante durante el proceso de adsorción, se realizó un análisis de carbono orgánico total (Barraqué et al., 2018). Este análisis indicó que la muestra O100Mt contenía inicialmente $171 \pm 5 \text{ mg C g}^{-1}$, disminuyendo a $157 \pm 5 \text{ mg C g}^{-1}$ luego

de la adsorción de Co^{2+} . Para evidenciar si esta pérdida de contenido de carbono, puede justificar una diferencia en el valor de potencial zeta de 45,0 mV, se expresó la pérdida de contenido de carbono en unidades de capacidad de intercambio catiónico real y ello representó un cambio de 7%. Comparando los valores de potencial zeta de los distintos materiales soportes (OXMt) (Figura 2.7) a pH 6,5 y sus respectivos valores de CIC reales (Tabla 2.4) puede verse que una disminución de

% CIC del orden de 36% (entre las muestras O100Mt y O50Mt) generó una disminución del valor de potencial zeta de 60 mV. Lo cual indica, que la pérdida de surfactante solamente no justifica la variación de potencial zeta hallado para la muestra O100MtMag después de la adsorción de Co^{2+} . En consecuencia, se planteó la posibilidad de otro tipo de interacción entre el Co^{2+} y las moléculas de HDTMA⁺ localizadas en la superficie externa del adsorbente. Para comprobar esta hipótesis, se preparó una solución de HDTMA⁺ con concentración superior a la concentración micelar crítica (0,9 mM; (Rosen & Kunjappu, 2012), de manera de tener la presencia de micelas y poder realizar su curva de potencial zeta en función del pH y una solución conteniendo HDTMA⁺ con concentración superior a la CMC y Co^{2+} con una concentración final de 85 mg L⁻¹ (Figura 5.6). El comportamiento electroforético de las micelas del surfactante, indicó en todo el rango de pH estudiado, un potencial zeta positivo de valor cercano a 50,0 mV. Mientras que la presencia de Co^{2+} en la solución de HDTMA⁺, disminuyó el potencial zeta de la mezcla hasta valores cercanos a 0 mV por debajo de pH 7, aumentando a partir de dicho pH hasta alcanzar los valores de potencial zeta cercanos a los de las micelas nuevamente. Este cambio de comportamiento del potencial zeta con el pH, puede explicarse por el hecho que el cobalto forma las especies $\text{Co}(\text{OH})^+$ y $\text{Co}(\text{OH})_2$ a pH > 8 (Manohar et al., 2006), las cuales pueden precipitar, y el potencial zeta quedaría definido por la carga superficial de las micelas de surfactante. Este comportamiento revela entonces interacciones entre las moléculas de surfactante presentes en O100Mt y los iones Co^{2+} en cuestión como fue observado previamente para otros surfactantes catiónicos (Kakoi et al., 1998).

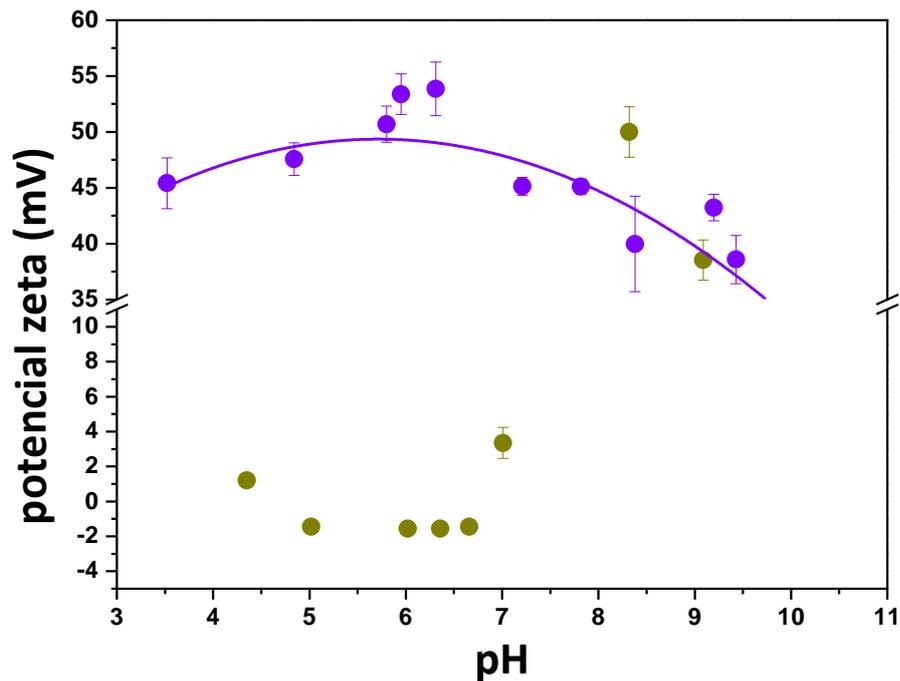


Figura 5.6. Curvas de potencial zeta en función del pH para una solución de HDTMA⁺ con concentración superior a la CMC (●) y para una solución conteniendo HDTMA⁺ a la misma concentración anterior y Co²⁺ (85 mg L⁻¹) (●)

En particular, la disminución del valor de potencial zeta negativo de la muestra O100MtMag luego de la adsorción de Co²⁺ de 7 mV, puede ser atribuido a la neutralización de la superficie negativa de la Mt que quedó parcialmente libre de surfactante (66 %CIC real, Tabla 3.1), mediante iones Co²⁺ adsorbidos.

Estos resultados permitieron concluir que los adsorbentes magnéticos MtMag y O100MtMag presentaron una capacidad de retener Co²⁺ similar a la de sus contrapartes no magnéticas (Mt y O100Mt), sin alcanzar la saturación de los sitios disponibles con la utilización de una concentración inicial de 85 mg L⁻¹.

Si bien es necesario profundizar los estudios para determinar las características energéticas y cinéticas de adsorción, el análisis de los difractogramas de rayos X parciales y la determinación de la carga eléctrica superficial antes y después de la adsorción de Co²⁺ permitieron indicar que este

cación tiene gran afinidad por estos materiales magnéticos; utilizando como sitios de adsorción tanto el espacio interlaminar (de MtMag y el parcialmente libre de surfactante de O100MtMag), como la superficie externa libre de surfactante de ambos materiales, ambas con carga superficial negativa.

5.4. Adsorción de Arsénico

Para evaluar la capacidad de retención de arsénico por los adsorbentes MtMag y O100MtMag se preparó una solución *stock* por disolución de $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de grado analítico provisto por Biopack en agua de grado miliQ. La solución madre fue diluida para obtener soluciones con concentraciones de As(V) entre 0,1 y 25,0 mg L^{-1} . Este rango de concentraciones fue particularmente escogido para incluir las concentraciones de As(V) presentes en aguas subterráneas en América Latina (Bundschuh et al., 2004; Bundschuh et al., 2012). De aquí en adelante, el As(V) será mencionado como As.

Se realizaron experimentos en condiciones *batch* para determinar la influencia del pH en la adsorción. Los ensayos se efectuaron a pH 4,0; 6,0 y 8,0. En estos pH las especies de As predominantes son H_2AsO_4^- (con presencia de H_3AsO_4 como especie minoritaria); H_2AsO_4^- (con HAsO_4^{2-} como especie minoritaria) y HAsO_4^{2-} (con H_2AsO_4^- como especie minoritaria), respectivamente (con pKa_1 : 2.28; pKa_2 : 6.97 and pKa_3 : 11.6; (Iriel et al., 2019)). La fuerza iónica utilizada en las adsorciones fue de 1,0 mM fijada con KNO_3 , lo cual corresponde a una conductividad de 160 μS . Se realizaron también, isothermas de adsorción con concentraciones iniciales comprendidas entre 0,1 mg L^{-1} y 25,0 mg L^{-1} y una relación sólido/líquido de 0,5 g L^{-1} . Las dispersiones fueron mantenidas en agitación (600 rpm) durante 24 horas a 25,0 °C. Según la bibliografía analizada este período de tiempo es suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción de As por materiales híbridos similares (Cho et al., 2012; Foroutan et al., 2019; Iriel et al., 2015; Yao et al., 2014). Luego de transcurrido el tiempo de equilibrio, las fases líquida y sólida fueron separadas por centrifugación (12000 rpm) y filtración utilizando filtros de nitrato de celulosa de

tamaño de poro 0,45 μm . Los sobrenadantes fueron acidificados con HNO_3 y almacenados a 4,0 $^\circ\text{C}$ para la cuantificación de As. La concentración de As fue determinada mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (los detalles de la técnica se describen en el anexo III, sección 4) (Perkin Elmer, Optima DV 2000, USA) de acuerdo a la metodología reportada por (Iriel et al., 2019). La cantidad de As adsorbida por gramo de adsorbente (Q , mg g^{-1}) fue calculada de acuerdo a lo indicado previamente (capítulo 4, sección 4.2). Las isothermas fueron ajustadas con los modelos matemáticos de adsorción de Langmuir y Freundlich, previamente descritos, para obtener los parámetros de equilibrio. La bondad de los ajustes fue evaluada siguiendo los valores de R^2 y la desviación estándar normalizada ΔQ (%) obtenidos para cada ajuste según la ecuación 4.5 del capítulo 4 (Manohar et al., 2006).

Para comprender el mecanismo de adsorción de As por estos adsorbentes, también se analizó el porcentaje de remoción en función de la concentración inicial de adsorbato. El porcentaje de remoción fue calculado según la ecuación 5.1:

$$\text{Remoción de As (\%)} = \frac{(C_i - C_{eq}) \times 100}{C_i} \quad \text{ec.5.1}$$

donde: C_i y C_{eq} corresponden a las concentraciones (mg L^{-1}) iniciales y de equilibrio de adsorbato, respectivamente.

5.4.1. Influencia del pH en la adsorción de As

Para determinar las condiciones óptimas de adsorción, respecto del pH a utilizar durante en las isothermas de adsorción y los experimentos de reutilización, se realizaron ensayos en donde se evaluó la influencia del pH en la adsorción de As por los materiales MtMag y O100MtMag. La muestra Mt fue también considerada en los ensayos, a fin de comparar los resultados obtenidos. La concentración inicial de As utilizada (C_i) fue 10 mg L^{-1} y la fuerza iónica ajustada a $1,0 \text{ mM}$ con KNO_3 .

La figura 5.7 presenta los valores de Q (mg g^{-1}) alcanzados por los adsorbentes a los tres valores de pH evaluados. La capacidad de adsorción de As por Mt es considerablemente menor que la de los adsorbentes magnéticos para los tres valores de pH considerados. Esto indica que la presencia de magnetita sobre la superficie de la arcilla le otorga una mejora sustancial en cuanto a la adsorción de As.

En términos generales se puede observar que al aumentar el pH, la adsorción de As por los dos materiales magnéticos disminuyó. Este comportamiento, indicado como perfil de adsorción aniónico, también fue observado para la adsorción de Picloram (herbicida aniónico) sobre arcillas naturales y modificadas con Fe (Marco-Brown et al., 2012, 2014, 2015, 2019). Además, también la adsorción de As por óxidos de hierro como la magnetita, goethita y hematita disminuye al incrementar el pH (Antelo et al., 2005; Giménez et al., 2007; Iriel et al., 2019; Mamindy-Pajany et al., 2009).

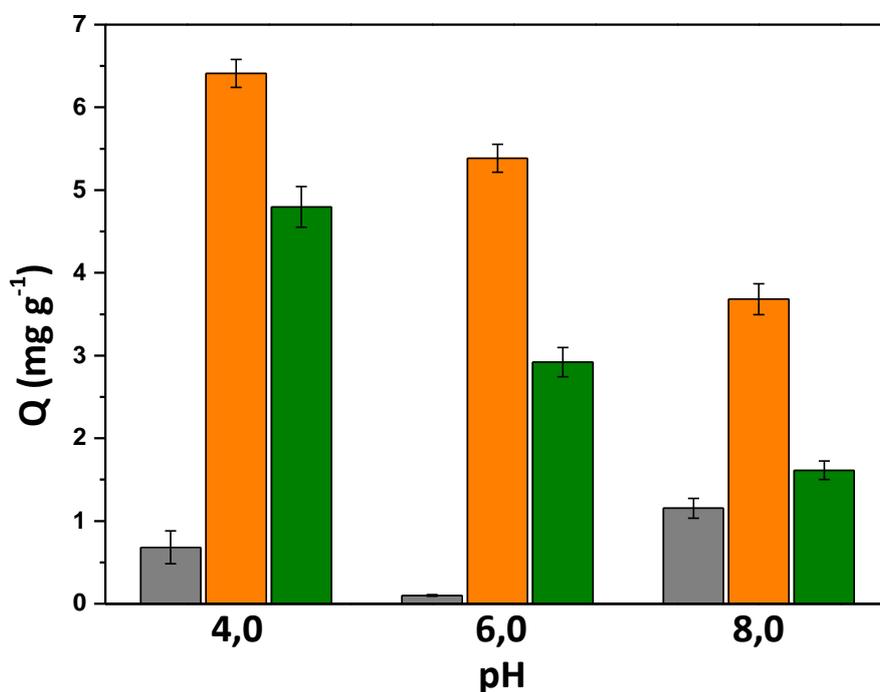


Figura 5.7. Resultados de los ensayos de adsorción de As por las muestras Mt (gris); MtMag (naranja) y O100MtMag (verde) realizados a diferentes valores de pH

En particular, la muestra MtMag presenta mayor adsorción de As que la muestra O100MtMag, en todos los pH analizados. Considerando que las especies de As son fuertemente adsorbidas por los óxidos de hierro (Giménez et al., 2007; Yavuz et al., 2010) y que las concentraciones de Mag son $120 \pm 10 \text{ g kg}^{-1}$ and $152 \pm 15 \text{ g kg}^{-1}$ para MtMag y O100MtMag (Tabla 3.6), respectivamente, los resultados de la adsorción de As, parecerían ser contradictorios. Este comportamiento, se explicaría considerando la presencia del surfactante en la intercapa de la muestra O100MtMag (capítulo 3, sección 3.3.1), la cual inhibiría la entrada en la misma del As, como se explicará en la sección 5.4.2.

5.4.2. Isotermas de adsorción

Teniendo en cuenta los resultados de los ensayos anteriores, las isotermas de adsorción de As por los materiales MtMag y O100MtMag fueron realizadas a pH 4. La figura 5.8 presenta las isotermas correspondientes junto con los ajustes matemáticos propuestos.

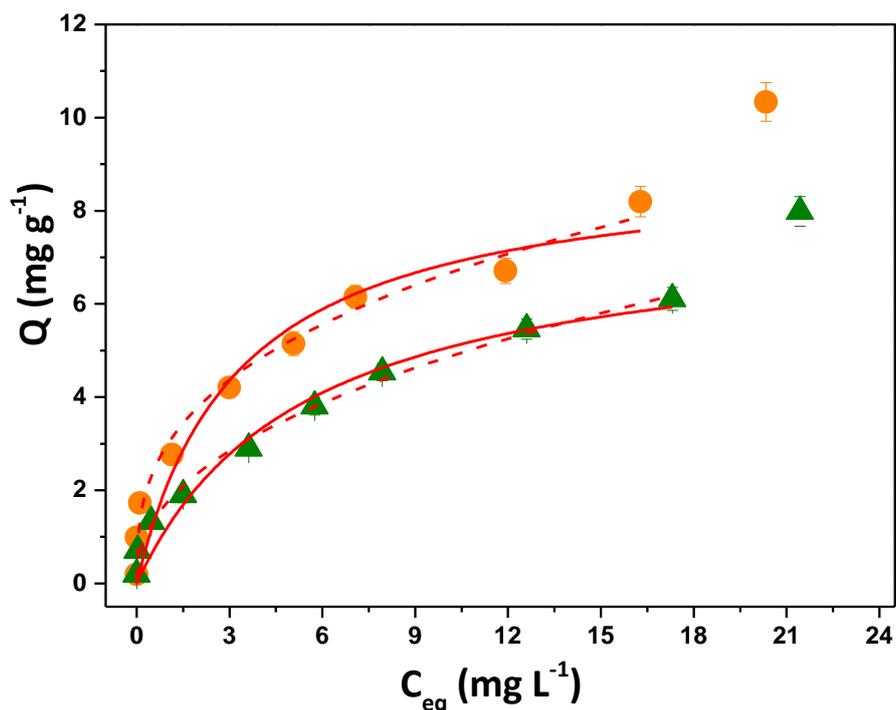


Figura 5.8. Isotermas de adsorción de As realizadas a pH 4, FI 1,0 mM KNO₃ y RS/L 0,5 g L⁻¹ para los adsorbentes: MtMag (●) y O100MtMag (▲). Las líneas punteadas y sólidas indican los ajustes correspondientes al modelo de Freundlich y de Langmuir, respectivamente.

Las isotermas de adsorción revelaron la presencia de dos procesos sucesivos o dos sitios de adsorción diferentes involucrados. El valor de la concentración de equilibrio correspondiente a la formación de una monocapa fue de 16 mg L⁻¹ y 17 mg L⁻¹ para MtMag y O100MtMag, respectivamente. Los datos experimentales correspondientes a concentraciones inferiores a 17 mg L⁻¹ fueron ajustados con el modelo de Freundlich y el modelo de Langmuir. Una vez que esta concentración fue alcanzada, otro tipo de sitios de adsorción podrían haber contribuido con el proceso de adsorción. Además, un reacondicionamiento de los iones H₂AsO₄⁻ adsorbidos dependiente de su concentración podría tener lugar, explicando su comportamiento. Esta hipótesis se discutirá con mayor precisión durante la caracterización de los adsorbentes con el contaminante adsorbido. La tabla 5.4 presenta los parámetros obtenidos de los ajustes. Teniendo en cuenta la diferencia en los valores de R² y de ΔQ (%) calculados para ambos modelos y para los dos

adsorbentes, es posible decir que el modelo de Freundlich es el que mejor ajusta con los datos experimentales. De este modo, los resultados indican la presencia de sitios de adsorción energéticamente no-homogéneos y una capacidad de adsorción de As superior y más fuerte (evidenciado mediante el valor de K_f) para MtMag respecto de O100MtMag.

Tabla 5.4. Parámetros obtenidos de los ajustes matemáticos indicados para ambos adsorbentes.

Modelo	Parámetro	MtMag	O100MtMag
Langmuir	Q_{\max} (mg g^{-1})	9 ± 1	$7,8 \pm 0,8$
	K_L (L mg^{-1})	$0,3 \pm 0,1$	$0,18 \pm 0,06$
	R^2	0,935	0,968
	ΔQ (%)	58	52
Freundlich	K_F ($\text{L}^{1/n} \text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1}$)	$3,0 \pm 0,2$	$1,75 \pm 0,09$
	$1/n$	$0,35 \pm 0,03$	$0,44 \pm 0,02$
	R^2	0,982	0,994
	ΔQ (%)	44	16

Como se mencionó en la sección 5.3 del presente capítulo, resulta de interés entender el mecanismo por el cual es adsorbido el As. Para esto, en la figura 5.9, se presentan el cubrimiento superficial (Q) y el porcentaje de remoción en función de la concentración inicial de As.

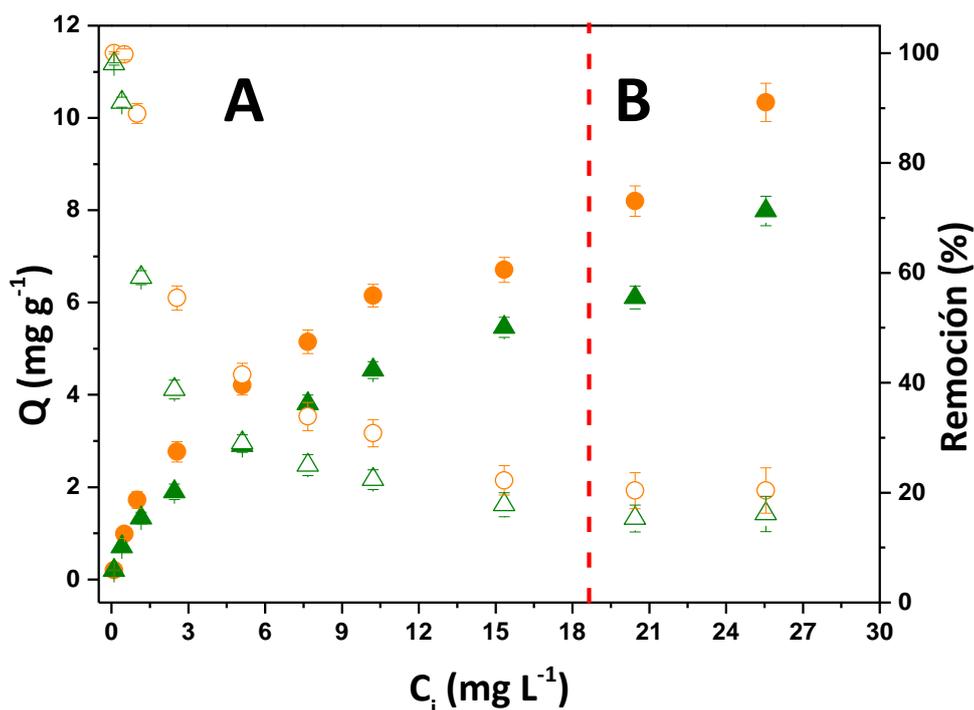


Figura 5.9. Cantidad de As adsorbida (mg g^{-1}) por los adsorbentes MtMag (●) y O100MtMag (▲) y porcentaje de remoción alcanzado (%) por MtMag (○) y O100MtMag (△) en función de la concentración inicial de As. La línea roja punteada indica el límite entre las zonas A y B mencionadas.

En esta figura, es posible distinguir dos zonas indicadas como A y B. La primera zona corresponde a concentraciones iniciales de As inferiores a 20 mg L^{-1} y la segunda a concentraciones iniciales superiores a este valor. En la zona A, se observa una significativa disminución en el porcentaje de remoción asociada a la ocupación de los sitios de adsorción inicialmente disponibles en cada adsorbente, hasta alcanzar un *plateau*. En la zona B, hay un aumento de la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente (Q), con un valor de remoción constante de alrededor del 20%. Este comportamiento fue atribuido a un reordenamiento de las moléculas de H_2AsO_4^- adsorbidas. Además, ambos materiales presentaron un porcentaje de remoción de alrededor del 100% para valores de C_i de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ y un porcentaje mayor al 90% para valores de C_i de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Este es un resultado importante debido a que estas cantidades de As están en el rango de concentración encontrado en aguas naturales de Argentina y América Latina (Bundschuh et al., 2012; Litter et al., 2019).

Los cambios producidos en las propiedades estructurales y de carga superficial de los adsorbentes luego del proceso de adsorción de As, como ya se indicó previamente, permiten inferir los sitios de adsorción involucrados. Para ello se realizaron los análisis de DRX y curvas de potencial zeta vs. pH, respectivamente.

En la figura 5.10A, B y C se muestran los patrones de difracción parciales para las muestras antes y después de la adsorción de As ($C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$). Las muestras Mt y MtMag presentaron valores de d001 originalmente similares (1,3 nm), mediante las deconvoluciones de estos picos se obtuvieron las relaciones de áreas 1,8 y 1,9; respectivamente, correspondientes a la presencia de los diferentes cationes hidratados en la intercapa (resultados discutidos en el capítulo 3, sección 3.2.1). Luego de la adsorción de H_2AsO_4^- , el espacio interlaminar de estas muestras presentó modificaciones, evidenciadas por corrimiento del pico d001 a 1,5 nm (Figura 5.10A y B).

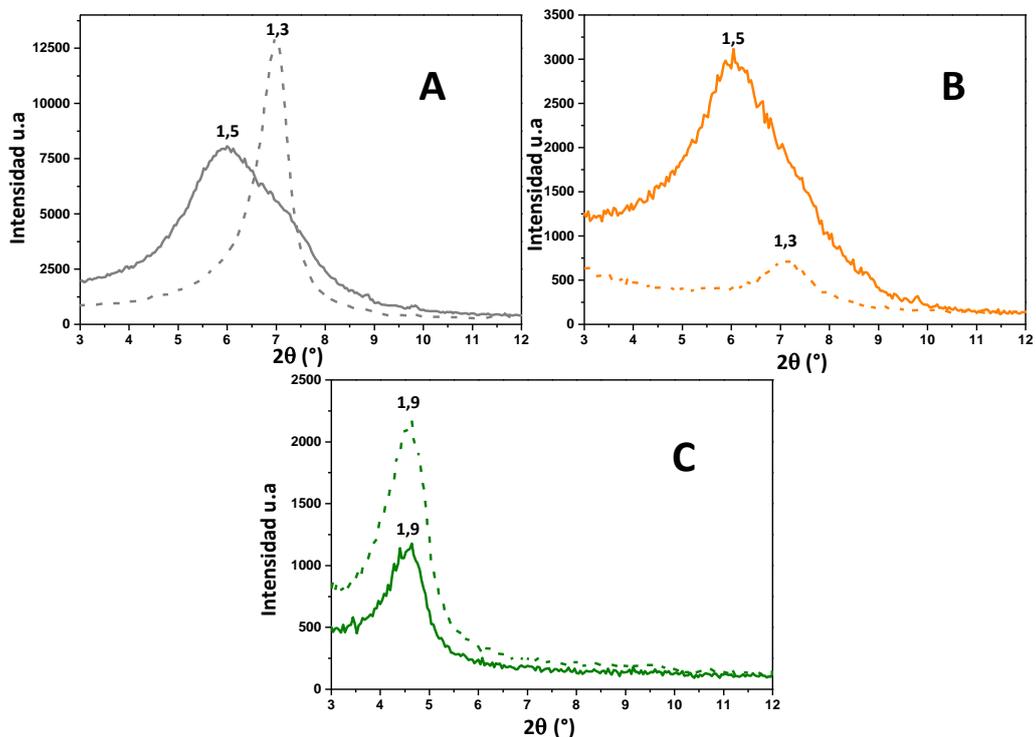


Figura 5.10. Difractograma parciales de las muestras: Mt (A), MtMag (B) y O100MtMag (C), antes (línea punteada) y después (línea llena) de la adsorción de As. Los valores indican el valor de d001 en nm.

Consecuentemente, estas muestras presentaron una nueva relación de áreas correspondientes a 0,35 y 0,64 para Mt y MtMag, respectivamente, obtenidas mediante la deconvolución de sus difractogramas (Figura 5.11A y B). Este resultado junto con el aumento de intensidad del pico d001 para MtMag luego de la adsorción de H_2AsO_4^- no permite descartar la posibilidad del ingreso en la intercapa de estas especies o complejos de As.

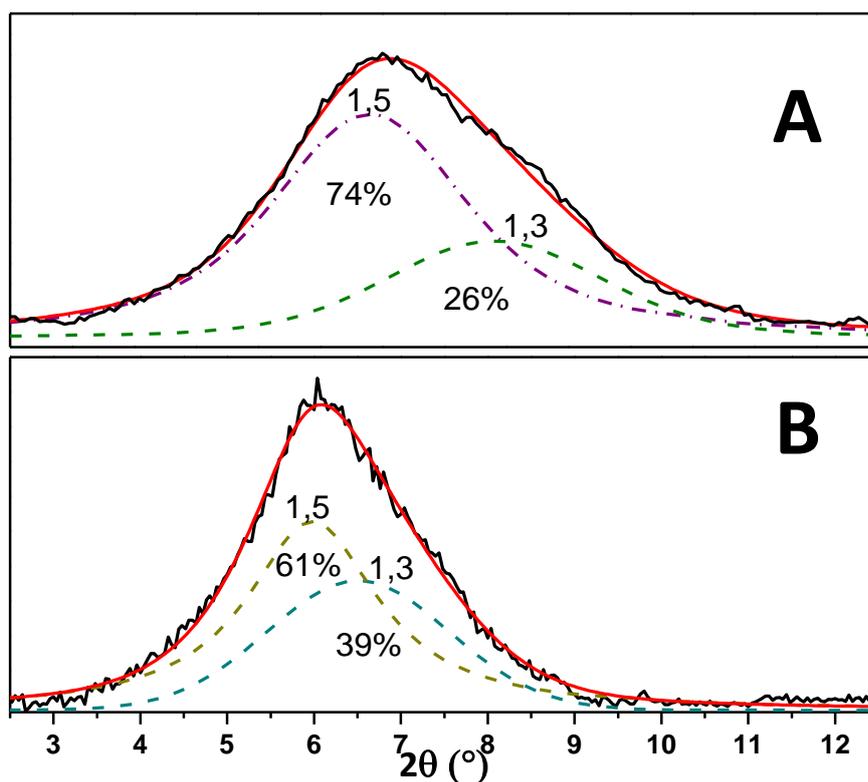


Figura 5.11. Deconvoluciones de los difractogramas parciales de las muestras: Mt (A) y MtMag (B) después de la adsorción de As (C; 10 mg L^{-1}). Los porcentajes corresponden al área de cada pico y los números sobre los picos indican el valor d_{001} en nm.

El difractograma de la muestra O100MtMag (Figura 5.10C) no mostró corrimiento del pico correspondiente al plano 001, y como se mencionó previamente, este efecto se asigna a la presencia de moléculas de surfactante en la intercapa que apantalla posibles ingresos a la misma de otros componentes. Sin embargo, al igual que lo encontrado para la muestra Mt, la intensidad del pico 001 disminuye después de la adsorción de As. Esto puede deberse, como se discutió en la sección 5.2, a un desarreglo de las moléculas de surfactante en el espacio interlamilar.

Para evidenciar la adsorción de los iones del contaminante en la superficie externa de los adsorbentes, se analizó el comportamiento electroforético en función del pH luego de la adsorción de As a dos diferentes concentraciones iniciales (10 mg L^{-1} y 25 mg L^{-1}). La figura 5.12A, B y C presenta las curvas obtenidas para Mt, MtMag y O100MtMag antes y después de la adsorción de As.

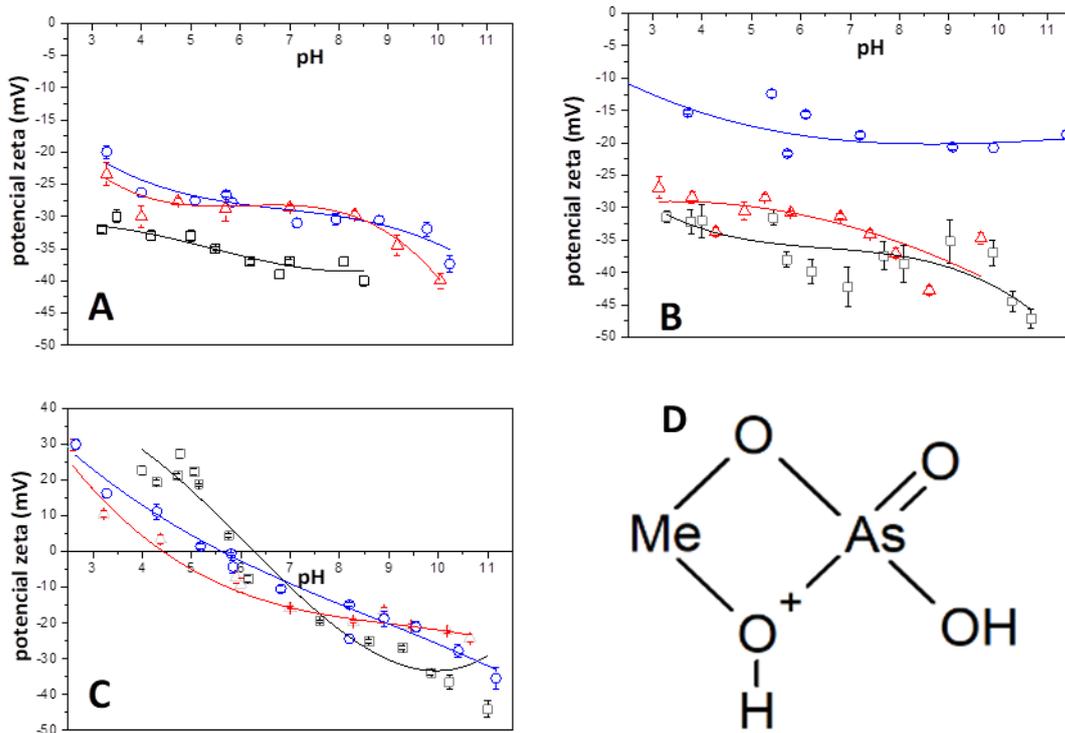


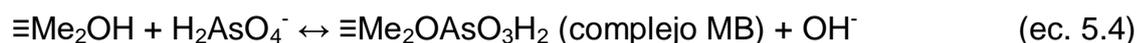
Figura 5.12. Curvas de potencial zeta en función del pH para los adsorbentes: A) Mt, B) MtMag y C) O100MtMag. Los símbolos indican antes (□) y después de la adsorción de As para $C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$ (△) y 25 mg L^{-1} (○). La figura D) presenta el complejo Bidentado Mononuclear (BM).

Las diferencias en los valores de potencial zeta encontrados podrían ser explicadas mediante la formación de complejos entre diferentes especies de As y los sitios superficiales externos de los adsorbentes. En general, los valores de potencial zeta luego de la adsorción de As resultaron menos negativos (más positivos) que los correspondientes al material inicial, excepto para la muestra O100MtMag. Los sitios disponibles para la formación de los complejos mencionados en la superficie de la Mt corresponden a los grupos aluminol (Al-OH) y los grupos con Fe presentes en

los límites o bordes de las capas de la Mt. En el caso de los materiales magnéticos, los sitios predominantes para la formación de estos complejos son principalmente los sitios superficiales de hierro de las nanopartículas y los grupos aluminos.

Cómo se mencionó anteriormente, la especie de As predominante en solución es dependiente del pH. Además, recientemente fue reportado que la adsorción de arsénico sobre goethita de tamaño nanométrico conduce a la formación de cinco tipos diferentes de complejos superficiales (Han and Ro, 2018). De acuerdo al pH y la concentración de arsénico los complejos pueden tomar diferentes configuraciones, estas son: monodentado mononuclear (MM), monodentado binuclear (MB), bidentado mononuclear (BM), bidentado binuclear (BB) y tridentado binuclear (TB).

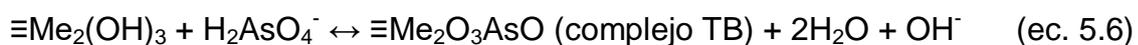
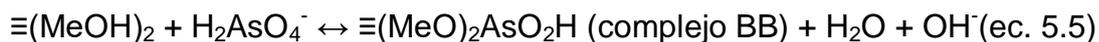
En la figura 5.12A, se puede observar que el valor de potencial zeta de la Mt con As adsorbido fue menos negativo que el de la Mt natural. Este resultado es un indicativo de la liberación de grupos OH⁻ luego de la formación, principalmente, de complejos MM (y en menor medida BM y MB) entre la especie H₂AsO₄⁻ y la superficie de la Mt, como es indicado en las ecuaciones 5.2; 5.3 y 5.4. La formación de estos complejos mediante la eliminación de una especie con densidad de carga negativa localizada como es el OH⁻ provocaría que la carga eléctrica superficial residual sea más positiva. En la figura 5.12D se presenta a modo de ejemplo el complejo BM. En las ecuaciones “Me” se refiere a Fe o Al:



Además, las curvas de potencial zeta de la muestra Mt con diferentes concentraciones iniciales de As, fueron similares. Esto podría revelar la presencia de un recubrimiento superficial análogo para ambas concentraciones iniciales de As, lo cual está en concordancia con una muy baja

cantidad de sitios con Fe de borde donde el As podría formar complejos y con que los sitios Al-OH de borde son saturados rápidamente aún en presencia de concentraciones iniciales de As relativamente bajas. Debido a la baja capacidad de adsorción que tiene la Mt, la formación de complejos superficiales con especies de As no ha sido estudiada en profundidad, sin embargo, los complejos entre otros aniones y los sitios aluminoles superficiales de la Mt sí han sido reportados (He et al., 1997; Marco-Brown et al., 2017). En estos casos, la adsorción de los diferentes aniones sobre Mt ocurre a través de los átomos de hierro localizados en los bordes del mineral y los grupos aluminoles de la intercapa y los bordes.

El adsorbente MtMag expuesto a una solución de arsénico de concentración inicial de 10 mg L^{-1} presentó valores de potencial zeta levemente más positivos que la muestra MtMag sin As (alrededor de -35 mV) en todo el rango de pH estudiado (Figura 5.12B). Sin embargo, el mismo adsorbente expuesto a una C_i de 25 mg L^{-1} de As mostró un cambio significativo en los valores de potencial zeta, alcanzando valores de alrededor de -15 mV . Este comportamiento puede deberse a que a bajas concentraciones de As existe una mayor cantidad de sitios disponibles para la adsorción (considerando los nuevos sitios Fe-OH provenientes de la magnetita), permitiendo así la formación de complejos bidentados binucleares (BB) o tridentados binucleares (TB) (y en menor medida MB) con la consecuente liberación de oxhidrilos y moléculas de agua, según se indica en las ecuaciones, 5.5, 5.6 y 5.4. La eliminación de agua además de OH^- durante la formación de estos complejos, deriva en una carga residual levemente más positiva en la superficie de los adsorbentes, lo cual generaría un cambio en el potencial zeta despreciable respecto del adsorbente sin As.

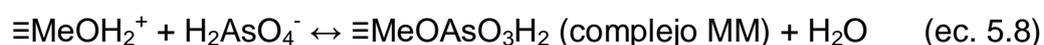


Los valores de potencial zeta significativamente más positivos de la muestra MtMag con As adsorbido a C_i de 25 mg L^{-1} se explican mediante un reordenamiento de los complejos de arsénico formados (TB y BB) para dar lugar a la formación de complejos del tipo BM generando así un cubrimiento superficial mayor. Además, como fue mencionado, se evidenció un incremento en la cantidad de As adsorbida por encima de concentraciones de equilibrio de $16\text{-}17 \text{ mg L}^{-1}$. Este comportamiento, si bien podría estar relacionado con dos diferentes procesos de adsorción o dos sitios superficiales involucrados, soporta la idea del reordenamiento de las especies de arsénico en la superficie del óxido de hierro a medida que aumenta la concentración del contaminante.

La muestra O100MtMag presentó valores de potencial zeta levemente menos positivos por debajo del punto de cero carga del material (PCC = 5,8) y sutilmente menos negativos por encima del PCC para ambas concentraciones de As evaluadas (Figura 5.12C). Por debajo de pH 5,8, los valores de potencial zeta menos positivos de la muestra con arsénico a C_i de 10 mg L^{-1} respecto del adsorbente libre de As, pueden deberse a la formación de complejos TB entre la especie H_2AsO_4^- y los sitios de Fe o Al parcialmente protonados según lo indica la ecuación 5.7, este mecanismo conduciría a una liberación de protones generando una carga residual eventualmente menos positiva.



Los valores menos negativos encontrados por debajo de pH 5,8 para la muestra O100MtMag luego de adsorber As a C_i de 25 mg L^{-1} respecto de la muestra O100MtMag con As C_i 10 mg L^{-1} son debidos a que una fracción de las moléculas adsorbidas sufren el reordenamiento mencionado anteriormente conduciendo a la formación de complejos superficiales del tipo MM. El mecanismo de formación de estos complejos se muestra en la ecuación 5.8. La liberación de moléculas de agua en vez de protones desde la superficie del mineral generaría valores de potencial zeta menos negativos que en el caso anterior.



Por arriba de pH 5,8, se observaron para ambas concentraciones iniciales de As, similares valores de potencial zeta. Este resultado podría indicar la generación de una mezcla de complejos MM, BM, BB y TB.

Teniendo en cuenta los resultados de DRX y el contenido de magnetita de la muestra O100MtMag, es probable que los sitios preferenciales de adsorción de As estén situados en la superficie externa del mismo, sin embargo, no es posible descartar el ingreso de las especies de As en el espacio interlaminar. El mecanismo de reordenamiento de las moléculas de H_2AsO_4^- adsorbidas para dar lugar a la formación de diferentes complejos producido al incrementar la C_i de As propuesto en base a los resultados de potencial zeta está en concordancia con la forma de las isothermas de adsorción previamente analizadas.

5.4.3. Ensayo de reutilización de los adsorbentes

Para evaluar la posibilidad de que los adsorbentes sean reutilizados en vista de una posible aplicación tecnológica, se realizaron tres ciclos de adsorción de As en condiciones *batch* para estudiar su estabilidad química y su capacidad de adsorción. Cada ciclo consistió en tres etapas: a) la dispersión del adsorbente en agitación continua a 25 °C durante 24 horas dentro de una solución de As de C_i 0,5 mg L⁻¹. La relación S/L utilizada fue 1,5 g L⁻¹, de acuerdo a los resultados obtenidos previamente, a pH 4 y fuerza iónica 1,0 mM KNO₃; b) la remoción completa del sobrenadante del sistema luego de la centrifugación (12000 rpm) y la cuantificación de la concentración de As y c) la liofilización y pesada del adsorbente contaminado antes de iniciar un nuevo ciclo de adsorción. Estos experimentos fueron realizados por duplicado.

En la figura 5.13 y 5.14 se presentan la concentración de As remanente y el porcentaje de remoción luego de cada ciclo de adsorción para los materiales MtMag y O100MtMag. En estas figuras se observa que el arsénico es removido casi completamente por ambos materiales al cabo

de dos ciclos consecutivos, alcanzando una concentración en los sobrenadantes inferior al límite recomendado por la OMS ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), representado con una línea punteada en la figura 5.13. Luego de estos dos ciclos, el porcentaje de remoción cae a valores de 70-80% y la concentración remanente es superior al límite recomendado por la OMS.

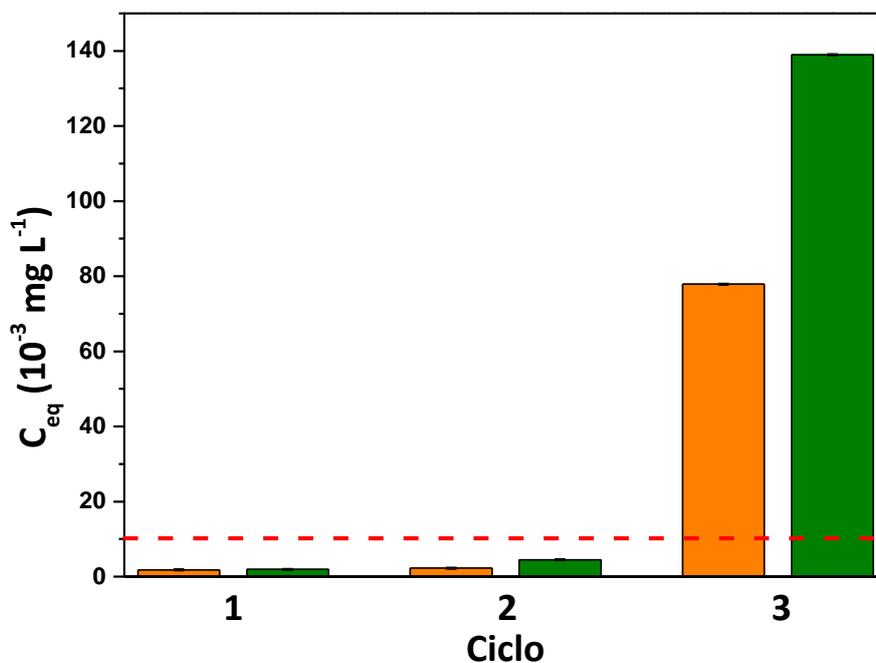


Figura 5.13. Concentración de As remanente al cabo de cada ciclo de adsorción para los adsorbentes MtMag (naranja) y O100MtMag (verde)

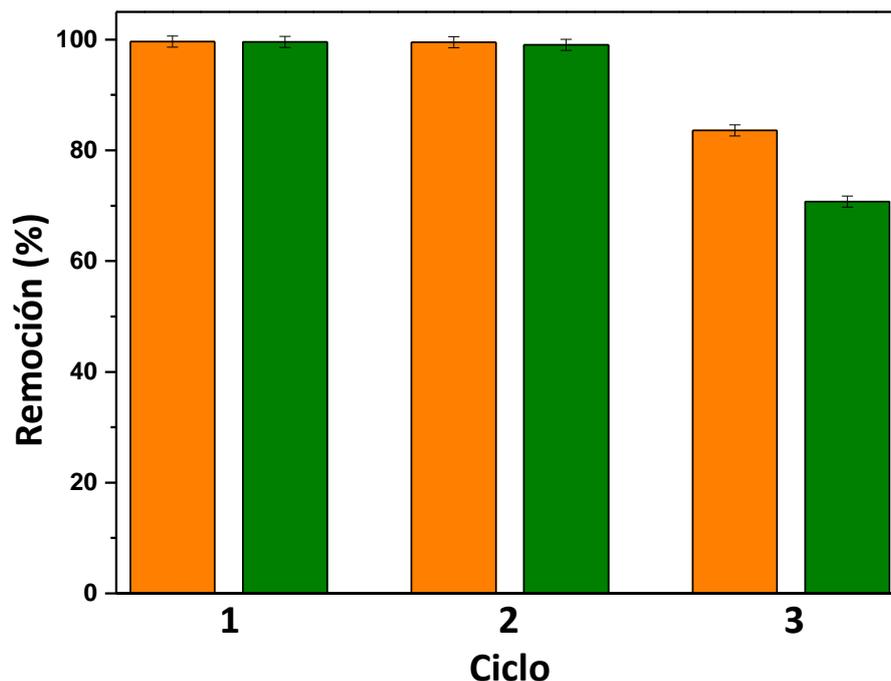


Figura 5.14. Porcentaje de remoción alcanzado al cabo de cada ciclo de adsorción por los adsorbentes MtMag (naranja) y O100MtMag (verde)

Además de ser eficientes y mantener una adecuada capacidad de adsorción, es necesario que los adsorbentes magnéticos conserven la respuesta magnética frente a la aplicación de un campo externo, aún luego de los ciclos de adsorción planteados. Por esta razón se midieron los ciclos de histéresis para los adsorbentes MtMag y O100MtMag luego de la exposición de cada uno a dos distintas concentraciones de As: 10 mg L^{-1} y 25 mg L^{-1} , y al finalizar el ensayo de tres ciclos de adsorción indicados previamente. En la tabla 5.5 se presentan los valores de la magnetización de saturación obtenidos para los productos de adsorción y el adsorbente inicial.

Tabla 5.5. Magnetización de saturación (Ms) expresada en $\text{Am}^2 \text{kg}^{-1}$ para las muestras iniciales y luego de los distintos experimentos de adsorción de As realizados.

Muestra	Adsorbente natural	Adsorbente + 10 mg L^{-1} de As	Adsorbente + 25 mg L^{-1} de As	Adsorbente después de 3 ciclos
MtMag	$8,5 \pm 0,5$	$8,7 \pm 0,5$	$8,1 \pm 0,5$	$8,9 \pm 0,5$
O100MtMag	$20,3 \pm 0,5$	$20,6 \pm 0,5$	$20,3 \pm 0,5$	$19,8 \pm 0,5$

Los valores de magnetización de saturación de ambos adsorbentes magnéticos no mostraron diferencias significativas luego de la exposición a 10 mg L^{-1} y 25 mg L^{-1} de Arsénico, ni después de los tres ciclos consecutivos de adsorción.

5.5. Conclusiones preliminares

La adsorción de colorantes (P4R y MB) por todos los materiales magnéticos resultó eficiente en las condiciones estudiadas. Se observó, particularmente para la adsorción de P4R, una dependencia directa entre la cantidad adsorbida y la concentración de surfactante en los materiales, logrando alcanzar porcentajes de remoción cercanos al 100%. El análisis de los patrones de difracción de rayos X y las curvas de potencial zeta antes y después de la adsorción de los colorantes no permiten descartar que tanto la superficie externa como el espacio interlaminar libre de los adsorbentes estén siendo utilizadas como sitios activos de adsorción. Si bien estos estudios no permiten proponer mecanismos de adsorción, resultan de relevancia para la utilización de estos adsorbentes en pos de los objetivos planteados.

La adsorción de Co^{2+} por los materiales MtMag y O100MtMag resultó adecuada pudiéndose obtener cantidades adsorbidas similares a la de sus contrapartes no magnéticas (Mt y O100Mt) y una tendencia de incremento de la cantidad adsorbida con la concentración inicial de contaminante, lo que indicaría la eventual no saturación del adsorbente. Los estudios de caracterización estructural y superficial posteriores a las adsorciones resultaron útiles para

identificar a la superficie externa libre y el espacio interlaminar de ambos materiales como los sitios preferenciales utilizados para su retención. Luego de la adsorción de Co^{2+} las muestras Mt y MtMag presentaron una modificación de su valor d_{001} de 0,2 y 0,1 nm respectivamente, en tanto que en las muestras O100Mt y O100MtMag no se evidenció un cambio en este parámetro, sin embargo, no es posible descartar el ingreso del contaminante a la intercapa. Los valores de potencial zeta (al pH de la adsorción) de las muestras Mt y MtMag se vieron modificadas en ~ 10 mV luego de la adsorción de cobalto. La muestra O100Mt presentó un cambio considerable en el valor de potencial zeta a pH 6,5 (35mV a -10 mV) asignado a posibles interacciones entre las moléculas de surfactante presentes en la superficie del soporte y los iones Co^{2+} . Finalmente, O100MtMag mostró una modificación de 7 mV en su potencial zeta.

La adsorción de As(V) por los adsorbentes MtMag y O100MtMag fue exitosa, permitiendo alcanzar valores de As en los sobrenadantes (2,25 and 4,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para MtMag y O100MtMag, respectivamente) por debajo del límite establecido por el código alimentario argentino para agua potable luego de dos ciclos de adsorción consecutivos. Las isothermas de adsorción realizadas para estos sistemas fueron ajustadas con los modelos de Langmuir y Freundlich. La eficiencia de remoción de As (V) observada fue mayor para MtMag ($Q_{\text{max}} = 9 \pm 1 \text{ mg g}^{-1}$) respecto de O100MtMag ($Q_{\text{max}} = 7,8 \pm 0,8 \text{ mg g}^{-1}$), sin embargo ambas muestras mostraron un comportamiento respecto de la adsorción que podría explicarse mediante un reacomodamiento de iones en las superficies de los adsorbentes permitiendo un cubrimiento superficial mayor. Esta hipótesis fue sustentada por los datos obtenidos mediante evaluaciones de potencial zeta. A pesar de que la muestra MtMag posee menor concentración de hierro que O100MtMag, esta mostró una mayor capacidad de remoción de As, lo que podría estar asociado a la posibilidad del ingreso de iones al espacio interlaminar sin restricciones, mientras que para la O100MtMag existe una ocupación previa con moléculas de HDTMA⁺.

Desde un punto de vista tecnológico estos adsorbentes poseen altas perspectivas de uso, dadas las capacidades de adsorción de los tres tipos de contaminantes evaluados. En el caso del As la constancia de los valores de magnetización de saturación después de la adsorción indica,

para ambos materiales, que es posible un tratamiento posterior que contemple la remoción de adsorbente contaminado del efluente por aplicación de un campo magnético externo.

5.6. Referencias

- Abou Taleb, M. F., Hegazy, D. E., & Ismail, S. A. (2012). Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate–organophilic montmorillonite nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 2263-2269. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.058>
- Ai, L., Zhou, Y., & Jiang, J. (2011). Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance. *Desalination*, 266(1), 72-77.
- Almeida, C. A. P., Debacher, N. A., Downs, A. J., Cottet, L., & Mello, C. A. D. (2009). Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 332(1), 46-53.
- Anirudhan, T. S., & Ramachandran, M. (2015). Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 215-225. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.003>
- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., & Arce, F. (2005). Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(2), 476-486. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.12.032>
- Bandara, J., Mielczarski, J., & Kiwi, J. (1999). 1. Molecular mechanism of surface recognition. Azo dyes degradation on Fe, Ti, and Al oxides through metal sulfonate complexes. *Langmuir*, 15(22), 7670-7679.
- Barraqué, F., Montes, M. L., Fernández, M. A., Mercader, R. C., Candal, R. J., & Torres Sánchez, R. M. (2018). Synthesis and characterization of magnetic-montmorillonite and magnetic-organomontmorillonite: Surface sites involved on cobalt sorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 466, 376-384.
- Bée, A., Obeid, L., Mbolantenaina, R., Welschbillig, M., & Talbot, D. (2017). Magnetic chitosan/clay beads: A magsorbent for the removal of cationic dye from water. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 421, 59-64. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.022>
- Bundschuh, J., Farias, B., Martin, R., Storniolo, A., Bhattacharya, P., Cortes, J., Bonorino, G., & Albouy, R. (2004). Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: Case study from Robles county, Santiago del Estero Province. *Applied Geochemistry*, 19(2), 231-243. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.09.009>
- Bundschuh, Jochen, Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J.-S., Liu, C.-W., López, D., Armienta, M. A., Guilherme, L. R. G., Cuevas, A. G., Cornejo, L., Cumbal, L., & Toujaguez, R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of The Total Environment*, 429, 2-35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>

- Calatayud, M., Farias, S. S., de Paredes, G. S., Olivera, M., Carreras, N. Á., Giménez, M. C., Devesa, V., & Vélez, D. (2019). Arsenic exposure of child populations in Northern Argentina. *Science of The Total Environment*, 669, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.415>
- Carja, G., Chiriac, H., & Lupu, N. (2007). New magnetic organic–inorganic composites based on hydrotalcite-like anionic clays for drug delivery. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311(1), 26-30. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.161>
- Chang, J., Ma, J., Ma, Q., Zhang, D., Qiao, N., Hu, M., & Ma, H. (2016). Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, 119, 132-140. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.038>
- Chatterjee, S., Lee, D. S., Lee, M. W., & Woo, S. H. (2009). Enhanced adsorption of congo red from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads impregnated with cetyl trimethyl ammonium bromide. *Bioresource Technology*, 100(11), 2803-2809. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.035>
- Chen, Lei, & Lu, S. (2008). Sorption and desorption of radiocobalt on montmorillonite—Effects of pH, ionic strength and fulvic acid. *Applied Radiation and Isotopes*, 66(3), 288-294. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2007.07.031>
- Chen, Liang, Zhou, C. H., Fiore, S., Tong, D. S., Zhang, H., Li, C. S., Ji, S. F., & Yu, W. H. (2016). Functional magnetic nanoparticle/clay mineral nanocomposites: Preparation, magnetism and versatile applications. *Applied Clay Science*, 127-128, 143-163. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.009>
- Chiappone, A., Marello, S., Scavia, C., & Setti, M. (2004). Clay mineral characterization through the methylene blue test: Comparison with other experimental techniques and applications of the method. *Canadian Geotechnical Journal*, 41(6), 1168-1178. <https://doi.org/10.1139/t04-060>
- Cho, D.-W., Jeon, B.-H., Chon, C.-M., Kim, Y., Schwartz, F. W., Lee, E.-S., & Song, H. (2012). A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V). *Chemical Engineering Journal*, 200-202, 654-662. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.126>
- Cottet, L., Almeida, C. A. P., Naidek, N., Viante, M. F., Lopes, M. C., & Debacher, N. A. (2014). Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. *Applied Clay Science*, 95, 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.023>
- Dossi, N., Toniolo, R., Susmel, S., Pizzariello, A., & Bontempelli, G. (2006). Simultaneous RP-LC Determination of Additives in Soft Drinks. *Chromatographia*, 63(11), 557-562. <https://doi.org/10.1365/s10337-006-0793-y>
- Durán, J., Ramos-Tejada, M., Arroyo, F., & Gonzalez-Caballero, F. (2000). Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions: I. Rheological properties and interparticle energy of interaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229(1), 107-117.
- Faras, S. S., Casa, V. A., Vazquez, C., Ferpozzi, L., Pucci, G. N., & Cohen, I. M. (2003). Natural contamination with arsenic and other trace elements in ground waters of Argentine Pampean Plain. *The Science of the Total Environment*, 309(1-3), 187-199. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00056-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00056-1)
- Fayazi, M., Afzali, D., Taher, M. A., Mostafavi, A., & Gupta, V. K. (2015). Removal of Safranin dye from aqueous solution using magnetic mesoporous clay: Optimization study. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 675-685. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.045>

Tesis doctoral Facundo Barraqué
Año 2020

- Fil, B. A., Ozmetin, C., & Korkmaz, M. (2012). Cationic Dye (Methylene Blue) Removal from Aqueous Solution by Montmorillonite. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(10), 3184-3190. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.10.3184>
- Foroutan, R., Mohammadi, R., Adeleye, A. S., Farjadfard, S., Esvandi, Z., Arfaeina, H., Sorial, G. A., Ramavandi, B., & Sahebi, S. (2019). Efficient arsenic(V) removal from contaminated water using natural clay and clay composite adsorbents. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(29), 29748-29762. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06070-5>
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., & Duro, L. (2007). Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 575-580. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.020>
- Han, J., & Ro, H. M. (2018). Identification of Bernalite Transformation and Tridentate Arsenate Complex at Nano-goethite under Effects of Drying, pH and Surface Loading. *Scientific reports*, 8(1), 1-10.
- He, L. M., Zelazny, L. W., Martens, D. C., Baligar, V. C., & Ritchey, K. D. (1997). Ionic Strength Effects on Sulfate and Phosphate Adsorption on γ -Alumina and Kaolinite: Triple-Layer Model. *Soil Science Society of America Journal*, 61(3), 784-793. <https://doi.org/10.2136/sssaj1997.03615995006100030011x>
- Huang, P., Kazlauciuonas, A., Menzel, R., & Lin, L. (2017). Determining the Mechanism and Efficiency of Industrial Dye Adsorption through Facile Structural Control of Organo-montmorillonite Adsorbents. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(31), 26383-26391. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08406>
- Iriel, A., Dundas, G., Fernández Cirelli, A., & Lagorio, M. G. (2015). Effect of arsenic on reflectance spectra and chlorophyll fluorescence of aquatic plants. *Chemosphere*, 119, 697-703. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.066>
- Iriel, A., Marco-Brown, J. L., Diljkan, M., Trinelli, M. A., dos Santos Afonso, M., & Fernández Cirelli, A. (2019). Arsenic Adsorption on Iron-Modified Montmorillonite: Kinetic Equilibrium and Surface Complexes. *Environmental Engineering Science*. <https://doi.org/10.1089/ees.2019.0220>
- Joseph, A., Vellayan, K., González, B., Vicente, M. A., & Gil, A. (2019). Effective degradation of methylene blue in aqueous solution using Pd-supported Cu-doped Ti-pillared montmorillonite catalyst. *Applied Clay Science*, 168, 7-10. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.009>
- Jourvand, M., Shams Khorramabadi, G., Omid Khaniabadi, Y., Godini, H., & Nourmoradi, H. (2015). Removal of methylene blue from aqueous solutions using modified clay. *Journal of Basic Research in Medical Sciences*, 2(1), 32-41.
- Kakoi, T., Ura, T., Kasaini, H., Goto*, M., & Nakashio, F. (1998). Separation of cobalt and nickel by liquid surfactant membranes containing a synthesized cationic surfactant. *Journal Separation Science and Technology*, 33, 1163-1180.
- Kalantari, K., Ahmad, M. B., Fard Masoumi, H. R., Shamel, K., Basri, M., & Khandanlou, R. (2015). Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe₃O₄/montmorillonite nanocomposite using response surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 192-198. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.10.025>

- Kim, J. R., & Kan, E. (2015). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of methylene blue using CdS-carbon nanotube/TiO₂ under visible light. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 644-652. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.032>
- Litter, M. I., Ingallinella, A. M., Olmos, V., Savio, M., Difeo, G., Botto, L., Farfán Torres, E. M., Taylor, S., Frangie, S., Herkovits, J., Schalamuk, I., González, M. J., Berardozi, E., García Einschlag, F. S., Bhattacharya, P., & Ahmad, A. (2019). Arsenic in Argentina: Occurrence, human health, legislation and determination. *Science of The Total Environment*, 676, 756-766. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.262>
- Litter, M. I., Morgada, M. E., & Bundschuh, J. (2010). Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution*, 158(5), 1105-1118. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.028>
- Liu, J., Zhao, Z., & Jiang, G. (2008). Coating Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water. *Environmental Science & Technology*, 42(18), 6949-6954. <https://doi.org/10.1021/es800924c>
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., & Roméo, M. (2009). Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie*, 12(8), 876-881. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.10.012>
- Manohar, D. M., Noeline, B. F., & Anirudhan, T. S. (2006). Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Applied Clay Science*, 31(3), 194-206. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.08.008>
- Marco-Brown, J. L., Areco, M. M., Torres Sánchez, R. M., & dos Santos Afonso, M. (2014). Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: Kinetic and equilibrium studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 449. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.038>
- Marco-Brown, J. L., Barbosa-Lema, C. M., Torres Sánchez, R. M., Mercader, R. C., & dos Santos Afonso, M. (2012). Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, 58, 25-33. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.01.004>
- Marco-Brown, J. L., Gaigneaux, E. M., Sánchez, R. M. T., & Afonso, M. dos S. (2019). Adsorption of picloram on clays nontronite, illite and kaolinite: Equilibrium and herbicide-clays surface complexes. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 54(4), 281-289. <https://doi.org/10.1080/03601234.2018.1561055>
- Marco-Brown, J. L., Trinelli, M. A., Gaigneaux, E. M., Torres Sánchez, R. M., & dos Santos Afonso, M. (2015). New insights on the structure of the picloram–montmorillonite surface complexes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 444, 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.045>
- Marco-Brown, J. L., Undabeytia, T., Torres Sánchez, R. M., & dos Santos Afonso, M. (2017). Slow-release formulations of the herbicide picloram by using Fe–Al pillared montmorillonite. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(11), 10410-10420. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8699-9>
- Middea, A., Spinelli, L. S., Souza Jr, F. G., Neumann, R., Fernandes, T. L. A. P., & Gomes, O. da F. M. (2017). Preparation and characterization of an organo-palygorskite-Fe₃O₄ nanomaterial for removal of anionic dyes from wastewater. *Applied Clay Science*, 139, 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.017>

- Mouni, L., Belkhiri, L., Bollinger, J.-C., Bouzaza, A., Assadi, A., Tirri, A., Dahmoune, F., Madani, K., & Remini, H. (2018). Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 153, 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.034>
- Mrowetz, M., & Selli, E. (2004). Effects of iron species in the photocatalytic degradation of an azo dye in TiO₂ aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(1), 89-95.
- Nicolli, H. B., Bundschuh, J., Blanco, M. del C., Tujchneider, O. C., Panarello, H. O., Dapeña, C., & Rusansky, J. E. (2012). Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100years of research. *Science of The Total Environment*, 429, 36-56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.048>
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., & Özcan, A. S. (2007). Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1), 173-179. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.138>
- Papelis, C., & Hayes, K. F. (1996). Distinguishing between interlayer and external sorption sites of clay minerals using X-ray absorption spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107, 89-96. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03370-X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03370-X)
- Pasias, I., Asimakopoulos, A., & Thomaidis, N. (2015). Food colours for bakery products, snack foods, dry soup mixes, and seasonings. *Colour additives for foods and beverages*. 211-226). Elsevier.
- Rosen, M. J., & Kunjappu, J. T. (2012). Surfactants and interfacial phenomena. John Wiley & Sons.
- Sandell, R. (1950). Colorimetric determination of traces of metal 2nd Ed. *Interscience pub.* Inc. New York.
- Thiam, A., Brillas, E., Centellas, F., Cabot, P. L., & Sirés, I. (2015). Electrochemical reactivity of Ponceau 4R (food additive E124) in different electrolytes and batch cells. *Electrochimica Acta*, 173, 523-533. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.085>
- Thiam, A., Brillas, E., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., & Sirés, I. (2016). Routes for the electrochemical degradation of the artificial food azo-colour Ponceau 4R by advanced oxidation processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 227-236. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.039>
- Thomas, F., Michot, L. J., Vantelon, D., Montargès, E., Prélot, B., Cruchaudet, M., & Delon, J. F. (1999). Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159(2), 351-358. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00291-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00291-5)
- Tong, D. S., Wu, C. W., Adebajo, M. O., Jin, G. C., Yu, W. H., Ji, S. F., & Zhou, C. H. (2018). Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose-derived carbon/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 161, 256-264. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.02.017>
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
- Wang, S., & Mulligan, C. N. (2006). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of The Total Environment*, 366(2), 701-721. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.005>
- Yao, S., Liu, Z., & Shi, Z. (2014). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto iron oxide/activated carbon magnetic composite. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12(1), 58. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-58>

- Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Suchecki, C., Wang, J., Ellsworth, A. Z., D' Couto, H., Quevedo, E., Prakash, A., Gonzalez, L., Nguyen, C., Kelty, C., & Colvin, V. L. (2010). Pollution magnet: Nano-magnetite for arsenic removal from drinking water. *Environmental Geochemistry and Health*, 32(4), 327-334. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9293-y>
- Yu, Sh. M., Ren, A. P., Chen, Ch. L., Chen, Y. X., & Wang, X. (2006). Effect of pH, ionic strength and fulvic acid on the sorption and desorption of cobalt to bentonite. *Applied Radiation and Isotopes*, 64(4), 455-461. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.08.019>
- Yu, W. H., Li, N., Tong, D. S., Zhou, C. H., Lin, C. X. (Cynthia), & Xu, C. Y. (2013). Adsorption of proteins and nucleic acids on clay minerals and their interactions: A review. *Applied Clay Science*, 80-81, 443-452. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.003>
- Zhu, K., Gong, X., He, D., Li, B., Ji, D., Li, P., Peng, Z., & Luo, Y. (2013). Adsorption of Ponceau 4R from aqueous solutions using alkali boiled Tilapia fish scales. *RSC Advances*, 3(47), 25221-25230. <https://doi.org/10.1039/C3RA43817A>

Capítulo 6. Conclusiones.

En este trabajo de tesis se sintetizaron diferentes materiales magnéticos híbridos inorgánicos/orgánicos y/o compuestos por dos componentes inorgánicos para ser utilizados como adsorbentes en la remoción de contaminantes de origen proteico donde se utilizó la albúmina sérica bovina (ASB) como macromolécula modelo. Estos materiales, a su vez, fueron empleados en la adsorción de otros contaminantes de naturaleza química diferente. Los híbridos resultaron de la modificación de la montmorillonita natural, con moléculas orgánicas, como son los surfactantes, y biomoléculas, como aminoácidos, para ser utilizados como materiales soportes de nanopartículas magnéticas. Particularmente, se utilizó bromuro de hexadecil trimetil amonio y DL-Alanina, cada uno de ellos a tres concentraciones respecto de la CIC (50%, 100%, 150% y 100%, 150% y 250%, respectivamente). La efectividad y las condiciones del proceso de modificación de la Mt con moléculas de HDTMA⁺ es un aspecto estudiado previamente y la elección de este agente modificante de la Mt tuvo su origen en el conocimiento previo de estos sistemas. Todos los materiales resultantes de las reacciones de intercambio fueron caracterizados en el capítulo 2. En esta tesis, los materiales obtenidos por intercambio con HDTMA⁺ mostraron propiedades que pudieron ser evaluadas y analizadas mediante las técnicas de caracterización DRX, potencial zeta y termogravimetría, además los resultados obtenidos pudieron constatare con la bibliografía citada. Por otra parte, el intercambio de DL-Alanina en el espacio interlaminar de la Mt no resultó en la obtención del material soporte con las propiedades deseadas, debido a que, la incorporación del aminoácido en la intercapa no mantuvo una relación cuantitativa con la cantidad de aminoácido inicial y las reacciones de intercambio presentaron rendimientos bajos. Por estos motivos, los materiales AAXMt (con DL-Alanina) no fueron utilizados como soportes de nanopartículas magnéticas y serán sometidos, fuera de esta tesis, a un estudio de caracterización más profundo y un análisis desde el punto de vista teórico para evidenciar preferencias en el intercambio por algún

enantiómero particular y/o la disposición preferencial de las moléculas de aminoácido dentro de la intercapa.

En base a lo anterior, se escogieron los productos de Mt intercambiados con diferentes cantidades de HDTMA⁺ (OXMt) y la Mt natural, para ser utilizados como materiales soportes de nanopartículas de magnetita. Los soportes híbridos OXMt fueron posteriormente modificados por la nucleación de nanopartículas de magnetita en sus superficies externas, evidenciado por microscopía electrónica de barrido, generando así los materiales HDTMA-Mt magnéticos (OXMtMag). Por otra parte, la modificación de la Mt natural con nanopartículas de magnetita en su superficie, derivó en la obtención de un material puramente inorgánico compuesto de dos fases Mt y magnetita (MtMag). Tanto en las OXMtMag como en la MtMag cada una de las fases cumplió una función determinada, la Mt o las OXMt actuaron como soporte y brindaron sitios activos de adsorción mientras que la magnetita presente en la superficie externa de cada material permitió la recuperación del adsorbente contaminado y la manipulación indirecta del mismo por aplicación de un campo magnético externo como fue demostrado en los test presentados en el capítulo 3. El tamaño medio de las nanopartículas de magnetita formadas en cada uno de los soportes fue diferente, alcanzando valores de 46 ± 12 , 35 ± 9 , 54 ± 19 y 35 ± 8 nm para MtMag, O50MtMag, O100MtMag y O150MtMag respectivamente. Por otra parte, nanopartículas de magnetita sintetizadas por la misma ruta en ausencia de materiales soporte (muestra Mag) mostraron un tamaño de 86 ± 28 nm, lo cual evidenció la influencia de las superficies de los soportes en esta propiedad. Además, estas nanopartículas presentaron un muy bajo grado de oxidación correspondiente con la fórmula $\text{Fe}_{2.96}\text{O}_4$.

La síntesis de la fase magnética, descrita en el capítulo 2, se llevó a cabo mediante dos vías, la co-precipitación y la oxidación alcalina de Fe^{2+} en presencia de nitratos. Este último fue el método seleccionado para impartirle propiedades magnéticas a todos los materiales, dado que el híbrido O100MtMag sintetizado por esta vía presentó una magnetización de saturación 4 veces mayor ($20,3 \pm 0,5 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$) que su contraparte sintetizada por co-precipitación O100MtMag-Cp ($M_s = 5,4 \pm 0,5 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$). Dicha ruta de síntesis implicó distintos resultados de acuerdo con el

material soporte utilizado, respecto de la concentración final de magnetita en cada uno. Esta concentración fue calculada usando los valores de las AER de los espectros Mössbauer y las cantidades obtenidas fueron: $120 \pm 10 \text{ g kg}^{-1}$, $134 \pm 12 \text{ g kg}^{-1}$, $152 \pm 15 \text{ g kg}^{-1}$ y $131 \pm 11 \text{ g kg}^{-1}$ para MtMag, O50MtMag, O100MtMag y O150MtMag, respectivamente. Además, se encontró una relación lineal entre el contenido de magnetita en las OXMtMag y la cantidad de surfactante presente en cada material, hasta una concentración de surfactante correspondiente al 66% de intercambio real. Esta relación fue asociada a los componentes de los materiales soporte, su superficie expuesta, su carga superficial y la disponibilidad del espacio interlaminar en cada caso. En particular, se asignó a la ocupación completa del espacio interlaminar y la alta concentración de HDTMA⁺ en la superficie externa del soporte O150Mt, la divergencia de la linealidad con el contenido de magnetita en las OXMtMag por encima de 66% CIC real. Este es un resultado novedoso que permite postular una vía para el diseño de materiales adsorbentes magnéticos con propiedades controladas desde la síntesis del material soporte en pos de diferentes objetivos, como puede ser la adsorción de contaminantes de diferentes características.

Estos adsorbentes magnéticos fueron caracterizados desde un punto de vista estructural, morfológico y de carga superficial. La generación de la fase magnética originó la necesidad de la utilización de técnicas de caracterización de alta complejidad como la espectroscopia Mössbauer para determinar las fases de hierro involucradas, los parámetros de interacción hiperfinos y estimar la cantidad de hierro en cada muestra. Además, la utilización del Magnetómetro de muestra vibrante permitió la evaluación de la magnetización de saturación (M_s), una propiedad importante en el diseño de materiales adsorbentes magnéticos.

Dentro de los materiales sintetizados, el híbrido O100MtMag fue el que presentó las mejores propiedades desde el punto de vista magnético alcanzando un valor de magnetización de saturación de $20,3 \pm 0,5 \text{ Am}^2 \text{ Kg}^{-1}$. Esta característica fue atribuida a una mayor concentración de magnetita ($152 \pm 15 \text{ g kg}^{-1}$) en la superficie del soporte calculada a partir de las áreas relativas del espectro Mössbauer. El composito MtMag mostró una M_s de $8,5 \pm 0,5 \text{ Am}^2 \text{ Kg}^{-1}$ la cual, según las pruebas realizadas, permitiría efectivamente separar el adsorbente de un efluente acuoso por

aplicación de un campo magnético externo, además, su síntesis resultó relativamente sencilla al poder realizarse en ausencia de atmósfera de N_2 . Por estas razones estos materiales fueron principalmente seleccionados para ser utilizados posteriormente como adsorbentes de diversos contaminantes.

La albúmina sérica bovina fue utilizada como contaminante modelo de carácter proteico de efluentes acuosos de de industrias alimenticias debido al amplio conocimiento de sus características. El composito MtMag fue utilizado como adsorbente para realizar los ensayos de adsorción en el capítulo 4. Las isothermas de adsorción fueron ajustadas con tres modelos matemáticos, siendo el modelo de Langmuir-Freundlich el que mejor representó la información experimental. Para la isoterma realizada a 30 °C, pH 4,5 y FI $1 \cdot 10^{-3}$ M se indicó un valor de N (análogo a la capacidad máxima de adsorción para el modelo de Langmuir Q_{max}) de $(4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ mol g^{-1} . El análisis del parámetro N , indicó que un aumento en la fuerza iónica de dos órdenes de magnitud provocó una disminución de la adsorción de alrededor del 40%. A su vez, la máxima adsorción en función del pH fue observada a pH 4,5 ($T = 25$ °C), valor cercano al punto isoeléctrico de la proteína (pH 4,7). Este resultado está relacionado con un compromiso de fuerzas de interacción de distinta intensidad como pueden ser las interacciones de VdW, interacciones electrostáticas y la posibilidad de que algún residuo de aminoácido catiónico sea intercambiado con los cationes interlaminares presentes en MtMag. Las condiciones de pH y fuerza iónica a las cuáles la adsorción fue máxima indujeron la modificación de la estructura de la ASB, por ser esta una proteína con relativa baja estabilidad estructural, lo cual favorecía las mencionadas interacciones con el adsorbente.

El análisis de la adsorción de ASB a diferentes temperaturas permitió realizar un estudio termodinámico desde el cuál se desprendió que la adsorción de ASB sobre MtMag es un proceso con características endotérmicas, representado por un calor isostérico variable con el grado de recubrimiento superficial ($\Delta H_{isost} = 67 - 75$ kJ mol^{-1}). La dependencia de este parámetro con Q estaría indicando, como se esperaba de acuerdo con la estructura del adsorbente y su semejanza con la estructura de la Mt, que los sitios de adsorción no son energéticamente equivalentes. Este

resultado, junto con el análisis de las fuerzas involucradas, permitió inferir que la adsorción de ASB es un proceso espontáneo favorecido por el aumento de la entropía del sistema que representa la modificación de la configuración de las proteínas adsorbidas. La cinética del proceso de adsorción fue evaluada considerando los resultados previamente obtenidos, para las variables pH, FI y temperatura. Los resultados de los experimentos realizados a diferentes tiempos de contacto mostraron que la adsorción de ASB en MtMag es un proceso relativamente rápido alcanzando casi el 70% de la capacidad de adsorción máxima dentro de las primeras 6 horas. El comportamiento cinético de este sistema fue mejor representado por el modelo de difusión intrapartícula ($R^2=0,994$, $\Delta Q = 8$), entre los modelos evaluados. Este modelo predice una débil adsorción inicial, pudiéndose calcular un factor inicial de adsorción $R_i = 0,92$.

La información cinética y termodinámica del proceso descrito permitieron inferir un posible mecanismo de adsorción de ASB sobre MtMag, que plantea la formación, relativamente rápida y dependiente de la concentración de ASB en solución, de un agregado de macromoléculas débilmente unidas y adsorbido en la superficie externa del adsorbente. Este complejo es inicialmente formado por moléculas de la proteína, donde las primeras en arribar a esta superficie interactúan lateralmente entre sí y experimentan una barrera energética que va disminuyendo a medida que la interacción entre moléculas adsorbidas es preponderante. Cuando este agregado alcanza una concentración crítica, parte de las moléculas de ASB que estaban unidas entre sí ocupan un espacio en la superficie del adsorbente generando islas que ocupan varios sitios de adsorción y dificultando la llegada de nuevas moléculas por impedimentos estéricos, lo cual incrementa notablemente los requerimientos energéticos del proceso. Finalmente, la difusión de las moléculas desde esta superficie hacia los poros entre las partículas y dentro de las mismas se establece como el paso limitante del proceso global de adsorción.

En el capítulo 5 se evaluó la capacidad de los materiales adsorbentes sintetizados para ser utilizados en la remoción de contaminantes de naturaleza química completamente diferente entre sí, ampliando así el rango de aplicación de los materiales sintetizados. Se pudo comprobar la efectividad en la remoción de metales pesados de alto riesgo ambiental como es el Cobalto tanto

por el composito puramente inorgánico (MtMag) como por el material híbrido que presentó las mejores propiedades magnéticas (O100MtMag). Ambos materiales presentaron cantidades adsorbidas comparables (65 mg L^{-1}) a las de sus contrapartes no magnéticas o soportes, lo cual representa una mejora sustancial desde la posibilidad de la manipulación indirecta del contaminante adsorbido mediante la aplicación de campos magnéticos.

La capacidad de adsorción de colorantes de distinta naturaleza (catiónica y aniónica, azul de metileno y Rojo de Ponceau, respectivamente) fue demostrada para todos los materiales híbridos magnéticos y los resultados fueron comparados con aquellos de MtMag y magnetita no soportada. El aumento en la adsorción de colorantes hasta alcanzar porcentajes de remoción cercanos al 100% (principalmente de P4R), con la cantidad de HDTMA⁺ presente en los adsorbentes estuvo principalmente asociado a un mecanismo de partición con la fase orgánica de los materiales híbridos. Sin embargo, no fue posible descartar interacciones del tipo electrostáticas y, de acuerdo al aumento del espesor de la intercapa evidenciado por DRX (por ejemplo para O50MtMag de 1,7 nm y 1,5 con azul de metileno y P4R, respectivamente), se planteó la posible formación de complejos de esfera externa dentro del espacio interlaminar para el caso del azul de metileno y una interacción de los grupos SO_3^- del P4R con los iones Fe^{3+} presentes en la intercapa de MtMag. Además, el potencial zeta de los adsorbentes magnéticos luego de la adsorción de ambos colorantes se vio modificado. El composito MtMag disminuyó su valor negativo de potencial zeta desde -37,42 mV a -31,16 mV y a -23,03 mV luego de la adsorción de P4R y MB, respectivamente. Mientras que las muestras orgánicas magnéticas (OXMtMag) también modificaron sustancialmente su carga eléctrica superficial luego de la adsorción, lo que indicaría que las superficies externas de los mismos participaron en el proceso adsortivo.

La capacidad de adsorción de arsenato fue evidenciada por los adsorbentes MtMag y O100MtMag. El ensayo de adsorción para determinar el pH óptimo para el proceso, indicó que el procedo se vio favorecido a pH 4,0. La información experimental obtenida, hasta una concentración de 17 mg L^{-1} , fue ajustada con los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich. El ajuste mediante el modelo de Langmuir permitió calcular capacidades máximas de adsorción de

9 ± 1 y $7,8 \pm 0,8$ mg g⁻¹ para MtMag y O100MtMag respectivamente. Sin embargo, el modelo de Freundlich fue el que mejor representó la información experimental demostrando la gran heterogeneidad de la superficie de los adsorbentes. La forma de las isothermas reveló un mecanismo de reacomodamiento de los iones complejos de arsenato adsorbidos (monodentado mononuclear (MM), monodentado binuclear (MB), bidentado mononuclear (BM), bidentado binuclear (BB) y tridentado binuclear (TB)), dependiente de la concentración de As (V), el cual permitió extender la cantidad de H₂AsO₄²⁻ adsorbido por gramo de adsorbente. Este mecanismo pudo ser justificado mediante la generación de curvas de potencial zeta en función del pH para las muestras con el contaminante adsorbido. Los resultados indicaron que el adsorbente MtMag presentó valores de potencial zeta levemente más positivos al adsorber As (V) a concentraciones relativamente bajas, sin embargo, al incrementar la concentración de As (V), la modificación de la curva de potencial zeta hacia valores más positivos fue significativa. El material O100MtMag que originalmente posee un punto de cero carga a pH 5,8, presentó valores de potencial zeta levemente menos positivos por debajo de este pH y sutilmente menos negativos por encima del PCC para ambas concentraciones de As evaluadas.

Los materiales híbridos generados por nucleación de nanopartículas de magnetita sobre la superficie de arcilla intercambiada con HDTMA⁺ (OXMtMag) y el compuesto inorgánico que combina a la arcilla natural Mt con nanopartículas de magnetita (MtMag), presentaron propiedades que les permiten ser utilizados como adsorbentes de una amplia variedad de contaminantes con características estructurales y químicas distintas, demostrando ser eficientes en la remoción de macromoléculas, colorantes, metales pesados y metaloides. A su vez las propiedades magnéticas de estos materiales permitirían su separación del efluente por manipulación indirecta mediante la aplicación de campos magnéticos externos. Esta última característica postula estos adsorbentes como materiales útiles para la recuperación de moléculas contaminantes de interés científico-tecnológico.

Esta tesis doctoral fue finalizada en el año 2020, de acuerdo a esto existe parte de los objetivos planteados, relacionados con la utilización del material híbrido como adsorbente de ASB que no

fueron realizados debido a la situación de aislamiento social, preventivo y obligatorio decretado por el Gobierno Nacional como medida sanitaria frente a la pandemia ocasionada por el Covid-19 que impidió la continuación del trabajo experimental previsto.

ANEXOS

Anexo I. Caracterización estructural.

1. Difracción de Rayos X.

La teoría de Bragg representa una de las versiones más útiles, para el propósito de esta tesis, en cuanto al análisis a través del fenómeno de difracción de rayos X de los materiales cristalinos. Esta teoría explica el fenómeno a partir de la reflexión de rayos X en un número de planos cristalinos ordenados de manera contigua. Según este punto de vista, el proceso de difracción de rayos X se produce cuando un haz colimado de radiación X de longitud de onda λ incide, formando un ángulo θ con la superficie, sobre un conjunto de planos (hkl) de un cristal, separados entre sí por una distancia d . Si los átomos están dispuestos de una manera regular y el espaciado entre los planos cristalinos tiene un tamaño del orden de la longitud de onda de la radiación utilizada, entonces existe alta probabilidad de que la radiación difractada desde los distintos planos del cristal lo haga con una diferencia de fase correspondiente a un número entero n de longitud de onda, generando interferencias constructivas. En este caso, se produce la difracción y la distancia entre planos sucesivos, el ángulo de incidencia de la radiación y su longitud de onda se relacionan a través de la Ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{ec. AI.1})$$

La importancia de esta técnica en lo que respecta a su uso durante esta tesis radica en que mediante la misma es posible realizar un estudio cualitativo de identificación de fases presentes en los compositos, particularmente la presencia de las fases correspondientes a la Mt y a óxidos de hierro, mediante la comparación de los difractogramas obtenidos con los existentes en bases de datos bibliográficos. Además, es posible realizar una evaluación de los espacios interlaminares de

minerales arcillosos, como es la Mt, debido a que posee un grupo de planos cristalinos (001) alineados de tal manera que una modificación en el espaciado de las láminas genera un corrimiento del pico correspondiente a esta reflexión. Dado que el espacio basal de la Mt es igual a la suma del espesor de una lámina T:O:T más el espacio interlaminar, es posible determinar la modificación del espesor de la intercapa luego de la inclusión de surfactantes o moléculas de contaminantes. Este cálculo se logra mediante la diferencia entre el valor del espacio basal en unidades de nm obtenido para el material de interés y el valor 0,97 nm que corresponde al espacio basal con colapso de la intercapa (Emmerich et al., 2001).

Los difractogramas analizados fueron medidos utilizando un equipo Philips PW 1710 con radiación $\text{CuK}\alpha$, operado a 40 kV y 35 mA. El tiempo de conteo utilizado fue 10 s/paso y un tamaño de paso de $0,02^\circ(2\theta)$. Para mejorar la precisión del valor del pico d001, algunas muestras fueron analizadas en forma orientada (Pacula et al., 2006). Para esto se preparó una suspensión del material a estudiar y se la colocó sobre un vidrio plano o portaobjeto y se transfirió dentro de un desecador conteniendo una solución saturada de KSCN para lograr el nivel de humedad deseado (humedad relativa de 47%) donde se mantuvo durante 48 horas previo a su análisis. Las muestras orientadas fueron medidas en las mismas condiciones que las muestras en polvo.

2. Determinaciones de potencial zeta.

Cuando una partícula de tamaño nanométrico o incluso micrométrico genera una dispersión coloidal, esta desarrolla una carga superficial que no es posible medir directamente. Por lo tanto, se recurre a su estimación indirecta por diferentes métodos. Uno de los métodos más conocidos es la medida del potencial zeta, directamente relacionado con la movilidad electroforética de las partículas ya que la carga de estas partículas coloidales genera un ordenamiento de los iones que la rodean. Si bien existen diversos modelos matemáticos que fueron evolucionando con el tiempo para explicar el comportamiento de estos sistemas, es de utilidad considerar el modelo de la doble capa eléctrica planteado por Gouy- Chapman con las mejoras propuestas por Stern, las cuales

consideran el diámetro de los iones adsorbidos y las cargas como no puntuales. En la figura AI.1 se representa el modelo de doble capa eléctrica mencionado, desde una partícula cargada negativamente. En el mismo se puede ver la formación de la capa de Stern, caracterizada por la adsorción de iones de carga contraria a la de la superficie con su correspondiente esfera de hidratación. Esta capa es resistente a los esfuerzos de corte, es decir, permanece inmóvil frente al movimiento de la partícula, por lo tanto se define muy cerca al plano de Stern una superficie de corte, a partir de la cual existe una zona con un ordenamiento móvil de iones adsorbidos mayormente con carga de igual signo que la superficie de la partícula denominada capa difusa. El espesor de la doble capa eléctrica conserva una relación estrecha con la fuerza iónica del medio. Esta relación es caracterizada por el parámetro κ (o κ^{-1}) que emerge de la teoría de Debye-Huckel y que depende de la concentración y la valencia de los iones en solución. La figura AI.1 representa también la variación del potencial desde la superficie de la partícula a medida que nos alejamos de la misma. Se puede observar que el potencial decae desde la superficie de la partícula de manera lineal hasta alcanzar la superficie de corte y luego en la capa difusa el potencial mantiene una relación exponencial con la distancia desde la superficie de la partícula. En dicha figura se encuentra indicado el potencial zeta, el cuál puede definirse como el potencial en la superficie de corte de la doble capa eléctrica de una partícula. Este potencial será más o menos cercano al potencial de Stern de acuerdo al espesor de la doble capa eléctrica (Adamson & Gast, 1967).

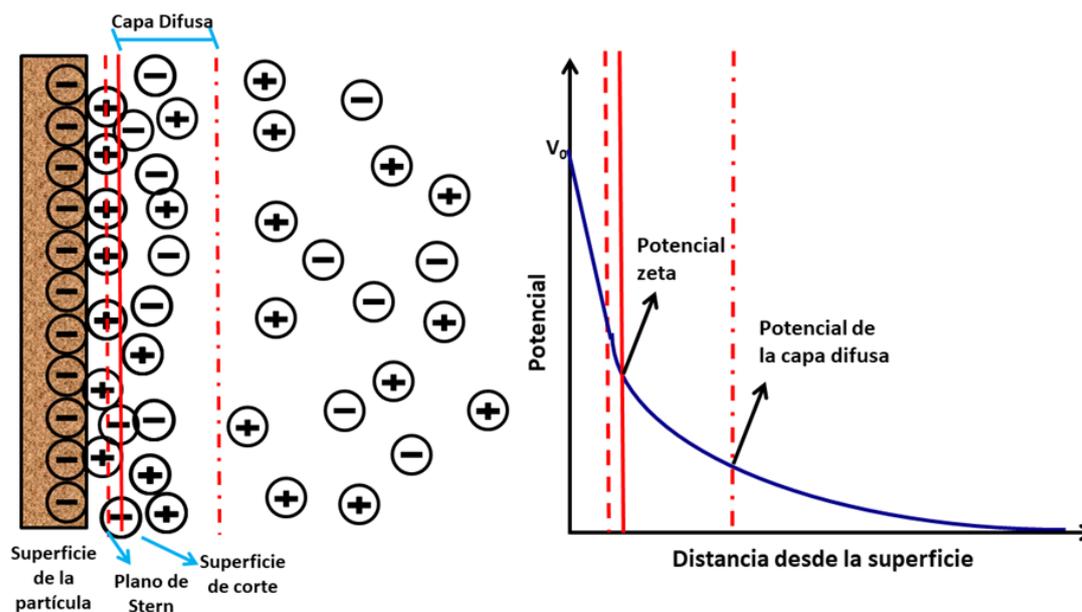


Figura AI.1. Esquema del modelo de doble capa eléctrica y gráfico de la variación del potencial eléctrico en función de la distancia a la partícula.

Por todo lo mencionado anteriormente, el potencial zeta es una propiedad estrechamente relacionada con la carga superficial de las partículas en suspensión, sin embargo, no es posible determinarlo de forma experimental sino que es necesario recurrir a mediciones de cantidades relacionadas como la movilidad electroforética. En este sentido, se utilizó la ecuación de Henry para sistemas que mantienen una doble capa eléctrica del orden de $\kappa \sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^{-1}$ y un tamaño de partícula de $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ aproximadamente, la cual en estas condiciones se reduce a la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (Hunter, 1981):

$$\mu = \frac{\zeta \varepsilon}{\eta} \quad (\text{ec. AI.2})$$

en donde μ es la movilidad electroforética, ε corresponde a la permeabilidad eléctrica del medio, η es la viscosidad del medio y ζ el potencial zeta. Mediante la ecuación AI.2 se convierten los valores de movilidad electroforética medidos en valores de potencial zeta (Butt et al., 2013; Hiemenz & Rajagopalan, 2016). Para generar las curvas de potencial zeta vs pH se dispersaron 40 mg de cada muestra en 40 mL de KCl 1 mM usado como electrólito inerte. Las dispersiones fueron

agitadas durante 15 minutos y el pH fue ajustado agregando gotas de HCl o KOH de acuerdo a la necesidad. Estas medidas fueron realizadas con un equipo Brookhaven 90Plus/Bi-MAS.

3. Análisis termogravimétrico.

Para estudiar el comportamiento térmico de los sistemas involucrados en esta tesis se utilizó la termogravimetría (Tg). En este tipo de análisis, las muestras en polvo son colocadas en crisoles que pueden ser de platino o de alúmina, dependiendo el tipo de muestra, y entonces son sometidas a un calentamiento controlado. De esta manera, es registrada la pérdida de masa de la muestra a lo largo de todo el programa de calentamiento. También es posible analizar la derivada de la pérdida de masa (DTg) en función de la temperatura para evidenciar las temperaturas a las cuales comienzan las reacciones o eventos térmicos y a las cuáles la variación de la pérdida de masa respecto de la temperatura es máxima (picos de DTg).

Las montmorillonitas presentan termogramas característicos que pueden dividirse en tres zonas. La figura A1.2 presenta el termograma para la Mt y la Mt intercambiada con HDTMA⁺ (100% CIC) a modo de ejemplo. En esta figura se puede observar las tres zonas separadas por una línea punteada, en cada una ocurren procesos que son térmicamente distintos en cuanto a la naturaleza de los mismos. Los procesos que ocurren a temperaturas por debajo de 200 °C están generalmente asociados a la pérdida de agua o deshidratación de las muestras, las pérdidas de masas en este rango se asocian entonces a la cantidad de agua presente tanto en el espacio interlaminar como en la superficie externa de la Mt. Es así que la Mt presenta usualmente un pico con un hombro. La señal que aparece a menor temperatura corresponde a la pérdida de agua fisisorbida en la superficie externa de la Mt o entre los poros de la arcilla. El pico encontrado a mayor temperatura corresponde a la pérdida de agua de hidratación de los cationes interlaminares, esta señal es dependiente de la naturaleza de los cationes y de su grado de hidratación (MacKenzie & RC, 1970). Cuando la arcilla es intercambiada con moléculas de surfactante, esta zona del termograma muestra diferencias respecto a la Mt, relacionadas con la disminución de la

cantidad de moléculas de agua de hidratación por pérdida de los cationes de la intercapa, generalmente se observa una menor pérdida de masa y un solo pico en el DTg. La Mt natural no presenta pérdidas de masa en el rango de temperaturas comprendido desde 200 °C a 550 °C (Zona II). Sin embargo, cuando la Mt contiene moléculas de HDTMA⁺ presente en su superficie (externa o interna), la mayor parte de estas combustiónan en este rango y se hacen evidentes nuevos picos en los gráficos DTg. Las pérdidas de masa son asociadas a la cantidad de surfactante presente en la muestra. La temperatura de combustión de estas sustancias orgánicas es diferente a la de la sal orgánica pura (Dultz et al., 2005) y está asociada al tipo de interacción que las moléculas poseen con el mineral o entre sí, al arreglo de las moléculas en los diferentes espacios de la Mt y es dependiente de la cantidad de surfactante (He et al., 2005, 2006). Por encima de 550 °C y previo de la transformación de fase de la Mt (900 °C grados) a espinela (Gallagher et al., 1998), las pérdidas de masa encontradas en las muestras están relacionadas principalmente a la deshidroxilación estructural de la arcilla (los cambios de fase no tienen asociados pérdidas de masa). Sin embargo, la presencia de surfactante en el espacio interlaminar puede generar la aparición de alguna señal extra en este mismo rango de temperatura e incluso el corrimiento de las temperaturas del comienzo del evento de deshidroxilación, dado que es posible que permanezcan trazas de materia orgánica que no fue oxidada en el rango de temperatura anterior (200 °C- 550 °C) (Keidar et al., 2015; Yariv, 2003). Esta señal puede observarse en la zona III de la figura AI.2, en donde la pérdida de masa para la muestra intercambiada es considerablemente mayor que para la Mt y el gráfico DTg muestra la presencia de dos picos a diferencia de la Mt que sólo muestra un pico.

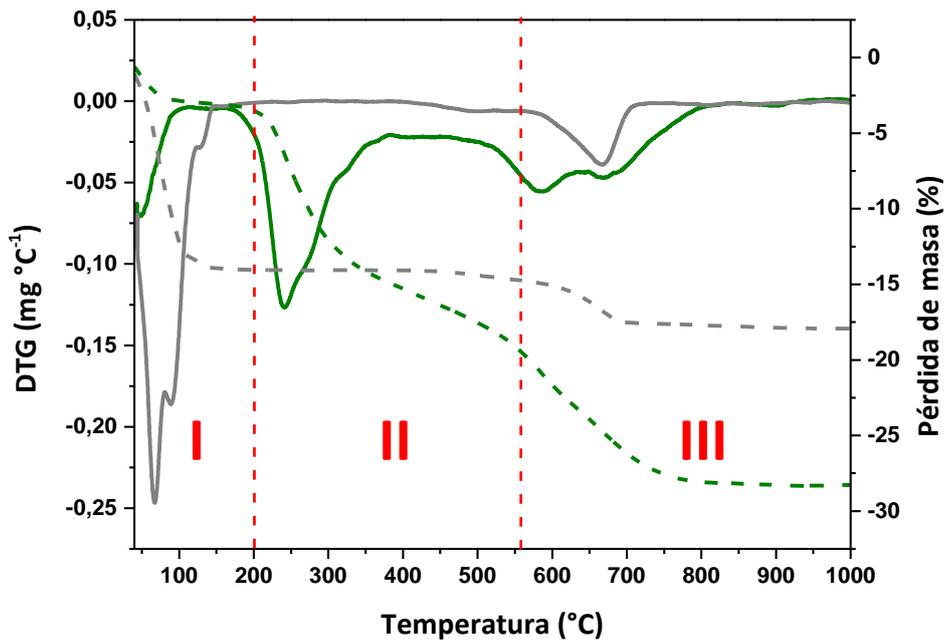


Figura A1.2. Termogramas (línea punteada) y análisis de la derivada de la pérdida de masa (línea completa) para las muestras Mt (gris) y Mt intercambiada con HDTMA⁺ (verde).

Dado que las pérdidas de masa en la zona II para las arcillas intercambiadas están principalmente relacionadas con la combustión de la materia orgánica, es posible a partir de estos porcentajes realizar una estimación de las cantidades reales de surfactante presente en cada muestra. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la zona III puede tener alguna contribución a este evento, por lo tanto, en el cálculo es necesario incluir las pérdidas de masa de este rango de temperaturas. Para realizar estas determinaciones se consideraron las pérdidas de masa en el rango de temperatura indicado (200 °C a 800 °C zona II y zona III) y se tuvo en cuenta la deshidroxilación estructural de la Mt como material base, es decir que, para analizar las muestras O50Mt, O100Mt y O150Mt se consideró la deshidroxilación de la Mt (Fernández Solarte et al., 2018; Xie et al., 2001) pero para analizar las muestras magnéticas se consideró como material base a la MtMag. La ecuación utilizada para el cálculo fue:

$$A_{CIC} = \frac{\Delta m f 1000}{CIC M} \quad \text{ec. A1.3}$$

donde Δm es la pérdida de masa de cada muestra comprendida en el rango de temperatura de 200 °C a 800 °C menos la pérdida de masa en el mismo rango correspondiente al material de base (Mt o MtMag según corresponda), f es un factor de normalización que considera la diferencia en el residuo inorgánico de cada muestra, calculado como la relación entre la masa remanente de la muestra y la del material base. La CIC es la capacidad de intercambio catiónico para Mt (0,825 mmol.g⁻¹) y M es el peso molecular del surfactante sin considerar los contraiones Br⁻ (284,55 g.mol⁻¹).

Los estudios de análisis térmico fueron realizados utilizando un equipo marca NETZSCH STA 409 PC/PG con alúmina como referencia. Para llevarlos a cabo, se colocaron 30 mg de muestra en un crisol de Al₂O₃ y se calentaron desde 25 °C hasta 1000 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ en atmósfera de aire.

4. Determinación de área total superficial por adsorción de vapor de agua (TSSA).

Naturalmente una muestra de Mt está formada por partículas y agregados de ellas donde cada una presenta superficies distintas como son el espacio interlaminar y la superficie externa de las partículas "individuales". Además, los agregados cuentan con un área superficial correspondiente a los poros presentes entre las partículas que forman el mismo. El área superficial de la Mt corresponde a la superficie que es ocupada por una molécula de prueba utilizada para determinar dicha área, esta molécula usualmente es N₂. Sin embargo, la utilización del N₂ como molécula para el análisis de esta propiedad textural en arcillas expandibles representa limitaciones. Es así que, la determinación del área superficial mediante adsorción de N₂ genera valores muy por debajo de los esperados. Esta característica radica en que el espacio interlaminar de la Mt está generalmente completo de moléculas de agua, que hidratan los cationes de la intercapa, y el N₂, que es una molécula no polar, difícilmente se adsorberá en esta superficie. Por esta razón, la medida del área superficial por esta técnica se reduce a la medida de superficie externa de las partículas y los agregados. Para realizar una medida más precisa del área superficial que expone la Mt es

necesario utilizar una molécula de prueba que sea adsorbida en el espacio interlamilar del mineral y que forme una monocapa. En este sentido, es común encontrar en la literatura medidas de áreas superficiales totales (TSSA) realizadas por adsorción de Azul de Metileno y Etilenglicol (Schoonheydt et al., 2018). En este trabajo de tesis, para realizar estas determinaciones se utilizó la adsorción de vapor de H₂O.

Para obtener los valores de TSSA, se pesó una masa determinada del material de interés (próxima a 1,0 g) previamente secada en estufa a 60 °C y se colocó en un pesafiltros de vidrio. La muestra se llevó a un desecador con una humedad controlada (47%, KSCN) y su aumento de peso fue registrado diariamente hasta su estabilización. Dependiendo de la muestra, el equilibrio del peso se alcanzó después de 7 o 10 días. Todas las determinaciones se realizaron por duplicado y fueron ejecutadas al mismo tiempo con fines comparativos directos. Una vez estabilizado el peso se utilizó la ecuación A1.4 para determinar los valores de áreas superficiales:

$$TSSA \left(\frac{m^2}{g} \right) = \frac{g_{H_2O}}{g_{muestra}} \frac{N_{av}}{M_{H_2O}} A_{H_2O} 10^{-18} \quad \text{ec. A1.4}$$

donde g_{H_2O} es la diferencia de pesos registrada, N_{av} es el número de Avogadro, M_{H_2O} es el peso molecular del agua y A_{H_2O} es el área que ocupa una molécula de agua.

5. Fluorescencia de rayos X.

La Espectrometría de Fluorescencia de rayos X es una técnica no destructiva que permite identificar elementos en una muestra mediante la medida de la energía o la longitud de onda de los fotones (dependiendo del tipo de espectrómetro) dispersados por la misma, al interactuar con radiación X. Mediante esta técnica también es posible cuantificar elementos presentes en distintos tipos de muestras utilizando las líneas de emisión características de los átomos. Dado que la interacción de la materia con radiación altamente energética, como el caso de la radiación X, produce muchos eventos dentro de la misma (entre ellos los procesos Auger), es posible definir un rendimiento de fluorescencia como la relación entre las vacancias “útiles”, aquellas que generan

emisiones de fotoelectrones característicos, y las vacancias totales, entre las que se encuentran las generadas por los demás procesos. Esta relación alcanza valores cercanos a la unidad para elementos de alto peso atómico y valores menores a 0,01 para elementos livianos como el Mg, el Na y el Al (Jenkins, 1999). Esta característica inherente a la espectroscopia denota una sensibilidad relativamente baja para átomos livianos, es por esto que durante esta tesis la técnica se utilizó de manera cualitativa y para la comparación directa de tres muestras de Mt de distinto origen.

Los ensayos se realizaron directamente sobre los polvos en cuestión utilizando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X con un sistema de registro de energía de fotones marca Spectro Xepos. Este sistema si bien es dos o tres órdenes de magnitud menos sensible que el sistema de medición de longitudes de onda, permite contabilizar todos los elementos presentes al mismo tiempo.

6. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una de las técnicas más versátiles para el análisis de las microestructuras de objetos sólidos. Mediante esta técnica es posible obtener imágenes de alta resolución de distintas superficies utilizando las interacciones de los electrones con la materia. Las imágenes son generadas mediante el análisis de las señales correspondientes a los electrones secundarios emitidos o retrodispersados por la muestra. Una de las condiciones más importantes que debe cumplir la muestra es que sea conductora, por lo tanto, para lograr una mejor resolución es necesario recubrir la misma con una delgada capa de oro o carbono para evitar que la superficie de la muestra se cargue eléctricamente (Goldstein et al., 2017; Goodhew & Humphreys, 2000).

En esta tesis, la MEB fue utilizada principalmente para analizar la morfología de los materiales que actuaron de base de los compositos, ya sea la Mt o la Mt intercambiada con HDTMA⁺ y los productos magnéticos. Las imágenes fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de

barrido marca Zeiss Supra 40. Las muestras fueron fijadas en un portamuestras metálico circular de 10 mm mediante cinta de carbón. Las imágenes de los materiales híbridos magnéticos fueron analizadas para evaluar el tamaño de las nanopartículas generadas en las superficies de los diferentes soportes. La distribución del tamaño de las partículas magnéticas en los compositos fue estimada usando el programa para analizar imágenes ImageJ (Rasband, 2012). Para esto se seleccionaron 70 partículas por imagen y se estimó su tamaño gráficamente. Luego se realizaron los histogramas con los tamaños previamente obtenidos y se ajustaron con una distribución gaussiana, la cual permitió obtener un rango de tamaños y el valor medio del mismo con su desviación estándar.

Anexo II. Caracterización Magnética e Hiperfina.

1. Espectroscopía Mössbauer.

1.1. Generalidades

Los radios atómicos e iónicos pueden variar entre unos 0,02 y 0,3 nm y es posible calcular estos valores considerando el tipo de enlaces que los ligan a átomos vecinos. El núcleo, en cambio, posee un radio entre 1.000 y 100.000 veces menor y mantiene a los electrones unidos a sí mismo por fuerzas electromagnéticas. A su vez, estas últimas también hacen repeler entre sí a los protones del núcleo. Por esta razón, para mantener confinados los protones en un volumen tan diminuto se requieren fuerzas contrarias de muchísimos órdenes de magnitud mayores que las electromagnéticas. Estas fuerzas entre nucleones se deben a la interacción fuerte, producida por un mecanismo mucho más complejo que la fuerza electromagnética, cuyos detalles no son relevantes para lo que sigue.

Como las energías de los electrones en un átomo o ión no pueden tener valores continuos, aparecen naturalmente los niveles de energía electrónicos. Para cambiar de nivel de energía un electrón debe saltar entre dos estados y emitir o absorber un fotón cuya energía será la diferencia entre la de los niveles energéticos entre los que se produce el salto. Los fotones emitidos o absorbidos corresponden a radiaciones electromagnéticas provenientes de átomos o moléculas y varían desde los rayos X hasta el infrarrojo lejano con energías del orden del eV.

Para los nucleones (protones y neutrones del núcleo) ocurre algo semejante, con niveles de energía discretos para sus distintas configuraciones internas. Sin embargo, como el confinamiento se verifica en un volumen mucho menor y, como fue mencionado, las fuerzas entre los componentes son tanto más intensas que las electrónicas, los niveles están separados no por

energías de unos pocos eV sino de miles (keV) o millones de eV (MeV). Un núcleo puede cambiar de estado por varios caminos, pero cuando lo hace emitiendo radiación electromagnética, esos fotones que se emiten o se absorben poseen una energía tan grande que reciben el nombre de rayos γ . Su energía, como antes, será la diferencia entre las de los estados entre los que se produce la transición nuclear.

Los electrones tienen una probabilidad casi nula de encontrarse dentro del volumen nuclear, pero la pequeña parte del tiempo que los electrones se pasan dentro del volumen nuclear es suficiente para que se presente una interacción entre la carga nuclear y la electrónica que produce un corrimiento de los niveles nucleares. Esta interacción es directamente proporcional a la densidad electrónica del átomo y altera la estructura de niveles nucleares. Esa interacción hiperfina es tan pequeña que si no fuera por el efecto Mössbauer –emisión y absorción resonante de rayos γ – no se la podría observar. Esto es posible debido a los anchos de línea muy angostos de los rayos γ , lo que permite detectar cambios en su energía de una parte en 10^{12} . Como estos cambios son tan diminutos, se puede generar el intervalo de energías de interés por efecto Doppler. Un espectrómetro Mössbauer tiene un motor lineal que mueve sólo unos pocos mm/s la fuente radioactiva respecto del absorbente que contiene el material a estudiar. La figura All.1 muestra de manera esquemática el arreglo experimental de un espectrómetro Mössbauer de aceleración constante.

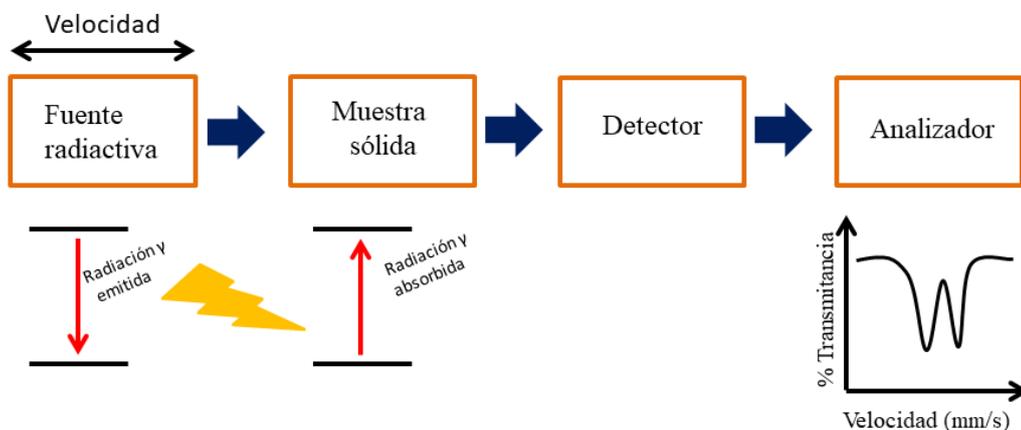


Figura All.1. Esquema representativo del arreglo experimental para la espectroscopia Mössbauer.

Una descripción en mayor detalle de los conceptos enunciados hasta aquí se puede encontrar en la bibliografía pertinente (*Mössbauer Effect - Books*, s. f.). Particularmente en este anexo, se describirán cómo las interacciones hiperfinas dan lugar a los espectros que se observan cuando los rayos γ emitidos por la fuente radioactiva atraviesan homogéneamente a los átomos de una muestra sólida (no se observa el efecto Mössbauer en gases ni en líquidos) que se interponga entre la fuente y el detector. Exclusivamente será considerada una fuente de ^{57}Co que en su decaimiento radioactivo emite un rayo γ resonante de energía 14,4 keV y corresponde exactamente a la separación de los niveles nucleares más bajos del ^{57}Fe , isótopo natural del Fe con abundancia de 2,19 %. Cuando es observada la absorción resonante, existirá así, una disminución del conteo que tendrá una forma de línea lorentziana de ancho igual a la suma de los anchos de la línea de emisión y la de absorción.

Los rayos γ emitidos por la fuente tienen anchos de línea muy estrechos y tienen una gran energía. Si un núcleo pertenece a un átomo sin ninguna ligadura cuando emite el rayo γ , retrocede por conservación del impulso lineal y entonces el rayo queda con menor energía debido a que parte de ella se ha usado en el retroceso del núcleo. Ese rayo ya no tendrá la energía necesaria para llevar los núcleos de ^{57}Fe del absorbente desde el nivel fundamental al primer nivel excitado de 14,4 keV. Es decir, tal como ocurre en gases o en líquidos, no se producirá la absorción resonante. Para que se pueda observar la resonancia, tanto la fuente como el absorbente deben estar rígidamente unidos al sólido que los contiene de modo que sea nula la disminución de la energía en los dos procesos (emisión y absorción). La probabilidad de que se produzcan la emisión y absorción sin retroceso se llama factor f . El factor f depende de muchos factores, pero además, es característico de la especie en donde se encuentre la sonda de ^{57}Fe . Por ejemplo, siendo iguales las demás condiciones, a temperatura ambiente, el factor f de un óxido de Fe con iones en estado Fe^{3+} es del orden de 0,83, si el ión es Fe^{2+} su f es 0,71 y el de la hematita es 0,84 (Vandenberghe & De Grave, 2013).

A diferencia de otras técnicas, la señal total observada en un espectro Mössbauer no es un promedio sino la suma de las contribuciones de cada sonda de ^{57}Fe en el entorno y en el estado

en el que se encuentre. En el espectro de la figura AII.2 se observan un espectro compuesto por dos señales provenientes de iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} con entornos obviamente diferentes. El espectro resultante es la suma de las contribuciones de cada señal para cada canal. No obstante, como fue mencionado, cada especie tendrá un factor f distinto, por lo que contribuirá al sub-espectro correspondiente no en forma directamente proporcional al porcentaje de esa especie en la muestra sino que lo hará en una cantidad modificada por su factor f .

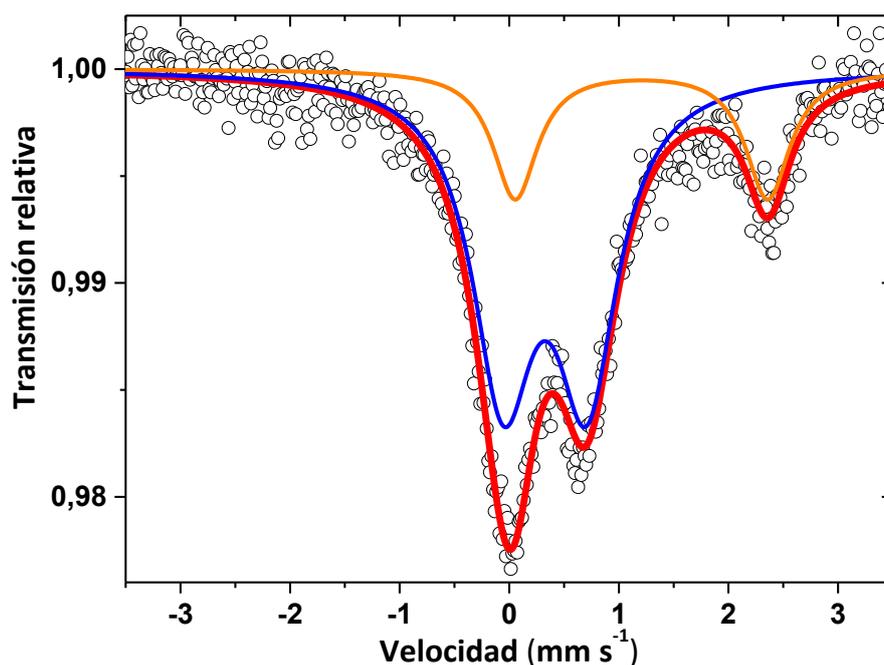


Figura AII.2. Espectro Mössbauer de una muestra que contiene átomos de Fe en dos entornos diferentes. Las líneas amarillas y azules indican el ajuste para los diferentes entornos y la línea roja muestra el espectro suma de los dos anteriores.

1.2. Aplicación de la espectroscopia Mössbauer en la determinación del contenido de Fe total.

Las áreas de las líneas de absorción son proporcionales entonces a la cantidad de hierro en cada fase y al factor f de la misma. Puesto que, generalmente las muestras contienen muchas fases de hierro, la espectroscopia Mössbauer permite determinar mediante el ajuste de los espectros, el área espectral relativa de cada sub-espectro, y la proporción o el porcentaje en la que se encuentra cada entorno de Fe identificado.

Si bien la espectroscopía Mössbauer es sensible sólo a las sondas de ^{57}Fe presentes en la muestra, en esta tesis se ha estimado la concentración de Fe total de cada muestra usando una novedosa metodología utilizada por Montes et al. (Montes et al., 2016). El parámetro usado para estimar esta concentración es el índice de absorción espectral relativa de cada sitio de Fe presente en cada muestra (IA). Este parámetro es calculado de cada espectro mediante la ecuación All.1:

$$IA = \left| \frac{\sum_{i=1}^c C_i - C_0}{C_0} \right| C_f \sum \left(\frac{(AER/100)_i}{f_i} \right) \quad \text{ec. All.1}$$

donde C_i representa el número de cuentas en el canal i del espectro, C_0 es el número de cuentas correspondiente al fondo del espectro y C_f es el parámetro de calibración (mm s^{-1} canal) del espectrómetro. El parámetro AER refiere al área espectral relativa de cada sitio de Fe y el factor f en el denominador corresponde a la fracción Mössbauer de cada especie obtenidos de las determinaciones encontradas en la bibliografía (Vandenberghe & De Grave, 2013).

Si las concentraciones de hierro en la muestra son relativamente bajas, el índice IA tiene una dependencia lineal con el contenido de hierro del absorbente (Greenwood, 2012; Williams & Brooks, 1975). Así, es posible calcular el parámetro IA a partir de las AER y hacer uso de la relación lineal presente en (Montes et al., 2016) la cual se efectuó haciendo determinaciones químicas precisas de la concentración de Fe de diferentes muestras. De esta manera se puede obtener como resultado los gramos de Fe por kg de muestra, con un error del orden del 15%.

1.3. Interacciones Hiperfinas.

Si bien los electrones s no participan activamente en los enlaces ni tienen casi intervención en los fenómenos químicos, los electrones de otros orbitales, p , d , o f , sí lo hacen y las funciones de onda de éstos penetran el volumen donde es mayor la probabilidad de encontrar los electrones s y perturban su nube electrónica. De esta manera los orbitales s cambian según sean los estados de valencia del ión, las asimetrías de carga del entorno y en general de acuerdo a la influencia de todas las interacciones hiperfinas provenientes del entorno atómico.

Un espectro Mössbauer mostrará en la gran mayoría de los casos, y en todos los de nuestro interés, interacciones hiperfinas provenientes de tres fuentes de perturbación, el corrimiento isomérico δ , el desdoblamiento cuadrupolar Δ , el campo magnético hiperfino en el sitio del núcleo H, también podrán presentar una interacción combinada denominada corrimiento cuadrupolar ϵ que se hace presente cuando existen interacciones magnéticas y pequeñas interacciones cuadrupolares simultáneamente y complejizan aún más los espectros. En estos casos la interacción cuadrupolar se trata como una perturbación del desdoblamiento magnético. Las figuras AII.3 y AII.4 presentan en forma esquemática los efectos sobre los niveles de energía producidos por cada tipo de interacción y el efecto producido en el espectro correspondiente.

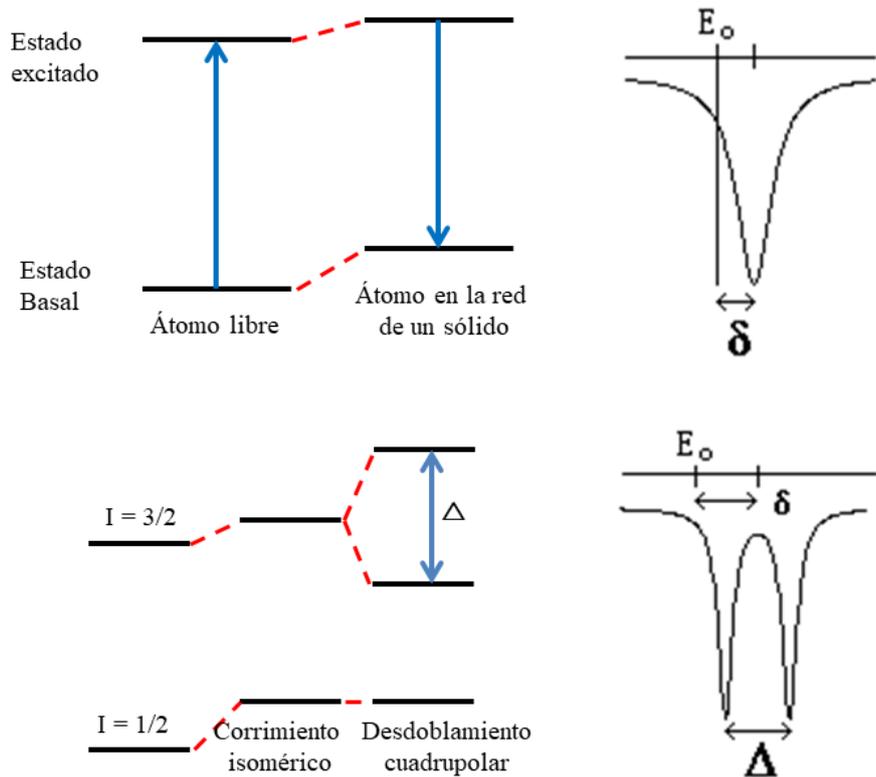


Figura AII.3. Diagramas de energía de un núcleo sonda sometido a corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar. Efectos esperados en los espectros Mössbauer.

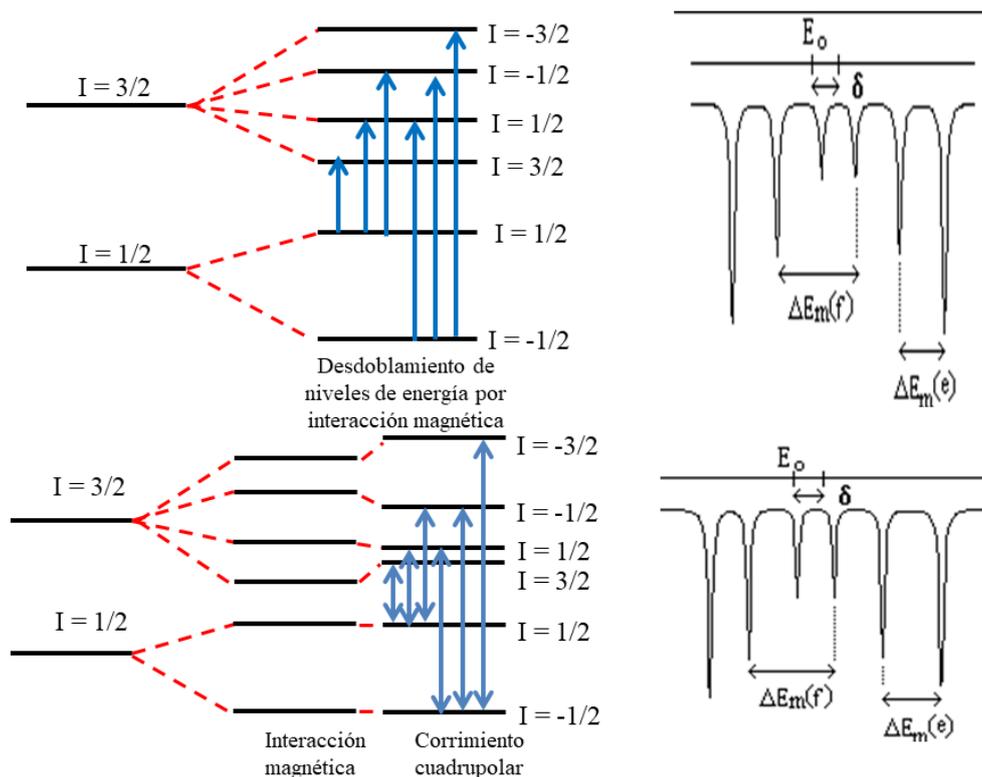


Figura All.4. Diagramas de energía de un núcleo sonda sometido a interacciones magnéticas y a un efecto combinado de estas con un gradiente de campo eléctrico. Efectos esperados en los espectros Mössbauer.

El corrimiento isomérico mide la densidad electrónica en el sitio del núcleo. El desdoblamiento cuadrupolar en el caso del ^{57}Fe es un doblete que da cuenta de la asimetría de la distribución de carga en el entorno del núcleo. El campo magnético hiperfino H producirá un desdoblamiento magnético en los niveles nucleares toda vez que durante el tiempo de vida media del nivel excitado (unos 98 ns) tenga un valor no nulo. El corrimiento cuadrupolar genera la separación de las líneas en un espectro de energía de manera no simétrica, tal como se puede observar en la figura All.4 (Greenwood, 2012; Murad & Cashion, 2011).

Los valores de los corrimientos isoméricos y desdoblamientos cuadrupolares encontrados en muy diversos compuestos y entornos químicos han permitido confeccionar tablas de valores a partir de las que, según los parámetros ajustados de los sub-espectros Mössbauer, se puede asignar qué tipo de estados y entornos tienen las especies de Fe presentes en la muestra. La

figura All.5 se ha confeccionado con datos correspondientes a los estados de oxidación 2+ y 3+ del Fe y muestra los valores asignados de Δ y δ según el estado de oxidación y el número de coordinación que está indicado entre paréntesis por el superíndice superior izquierdo.

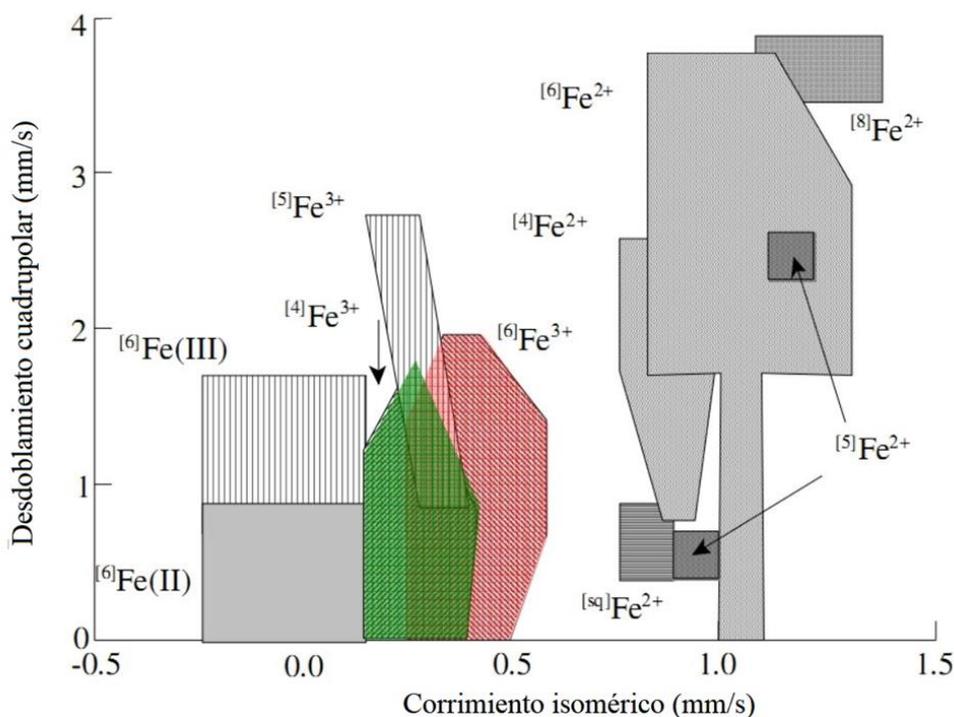


Figura All.5. Corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar para diferentes estados de valencia y oxidación.

Si las muestras analizadas están constituidas por partículas de dimensiones muy pequeñas (nanopartículas, por ejemplo, como en muchas de las muestras de esta tesis) la relación superficie a volumen se vuelve importante y los entornos de los átomos que la componen varían significativamente entre aquellos que están en el centro de las partículas (condiciones casi bulk) y en la superficie. Como consecuencia de esto, los campos hiperfinos difieren ligeramente entre sí y el espectro generado será la suma de las contribuciones de cada entorno que se refleja en líneas espectrales ensanchadas. Para determinar las especies que dan lugar a tal espectro es necesario efectuar ajustes que tengan en cuenta distribuciones de campos hiperfinos. Esto incluye distribuciones de δ , de Δ y de H . Estos ajustes no resultan unívocos, sin embargo, utilizando

formas de línea de Voigt es posible obtener los valores más probables de los parámetros que dan lugar al ajuste. Para tener en consideración estas no uniformidades y otras existentes en las muestras se procedió a ajustar los espectros con un programa que tiene en cuenta estas distribuciones de campos hiperfinos postulando una forma de línea de Voigt para cada componente del espectro suponiendo interacciones estáticas.

Los espectros Mössbauer fueron medidos a temperatura ambiente y en modo de aceleración constante, con un arreglo geométrico de transmisión entre $-4,0$ y $4,0 \text{ mm s}^{-1}$ para las muestras que no poseían fases magnéticas y entre $-11,0$ y $11,0 \text{ mm s}^{-1}$ para las muestras magnéticas. La fuente utilizada fue $^{57}\text{Co/Rh}$ con una actividad nominal de 5 mCi . La calibración de la velocidad fue realizada usando una lámina delgada de $\alpha\text{-Fe}$ ($12 \mu\text{m}$) y el corrimiento isomérico fue referido a este estándar. Los espectros fueron analizados mediante ajustes con funciones de Voigt, utilizando un programa comercial que permite aplicar distribuciones para el desdoblamiento cuadrupolar y los campos magnéticos hiperfinos (Lagarec & Rancourt, 1998). Todas las muestras fueron colocadas en contenedor plástico, utilizando una masa de alrededor de 100 mg (excepto la montmorillonita natural, donde se utilizaron 300 mg), quedando un espesor lo suficientemente fino para minimizar la absorción no resonante y lo suficientemente grueso para que haya una cantidad suficiente de átomos resonantes. Para estimar el contenido de Fe de las muestras fue necesario contemplar el uso de 100 mg de muestra.

2. Magnetometría de Muestra Vibrante.

El magnetómetro de muestra vibrante, también denominado Magnetómetro de Foner en honor a su desarrollador, S. Foner en el año 1956 (Foner, 1959), es un instrumento mediante el cual es posible caracterizar el ordenamiento magnético de diferentes tipos de muestras. El principio de funcionamiento es una señal eléctrica inducida en una serie de bobinas estacionarias por el movimiento del momento magnético, y el consecuente cambio del flujo magnético, provocado por una vibración mecánica de la muestra. Esta señal eléctrica es proporcional al momento magnético

de la muestra en estudio. Mediante el uso del magnetómetro de muestra vibrante es posible caracterizar magnéticamente un sistema, determinando las curvas de Magnetización (M) en función del campo aplicado (H) (ciclos de histéresis). Este tipo de gráficos representa la forma en la que se magnetiza y desmagnetiza un material en función de una fuerza magnética externa aplicada mediante un electroimán (Cullity & Graham, 2011). La figura All.6 muestra el ciclo de histéresis para un material ferromagnético a partir de la cual es posible describir los diferentes parámetros de interés. En términos generales, para los materiales diamagnéticos (observados en el ciclo como una línea recta de pendiente negativa) o paramagnéticos (observados en el ciclo como una línea recta de pendiente positiva) la magnetización desaparece cuando el campo magnético externo es removido, sin embargo, los materiales ferromagnéticos por ejemplo, presentan una magnetización de remanencia (M_r) descrita como la magnetización que permanece aún en ausencia del campo magnético externo. La presencia de M_r y campo coercitivo (H_c) describe un ciclo con un comportamiento con histéresis. El campo coercitivo es el campo magnético aplicado necesario para que la magnetización de la muestra sea cero. Luego de la aplicación de un campo magnético suficientemente alto (campo de saturación, H_s), la muestra adquiere una magnetización de saturación (M_s) que es posible calcular desde la extrapolación de esa parte del ciclo al eje Y. Sin embargo, para hacer una estimación apropiada es necesario descontar la influencia de materiales con comportamiento paramagnético, a partir de la determinación de la susceptibilidad magnética de alto campo (χ_{hf}), es decir, la pendiente de la curva de magnetización a altos campos magnéticos (Blundell, 2003; Evans & Heller, 2003; Tauxe, 2005). La ponderación de este comportamiento se realiza restando punto a punto el valor de χ_{hf} multiplicada por el campo magnético externo o, en caso de ajuste, incluyendo la fase paramagnética como componente relevante.

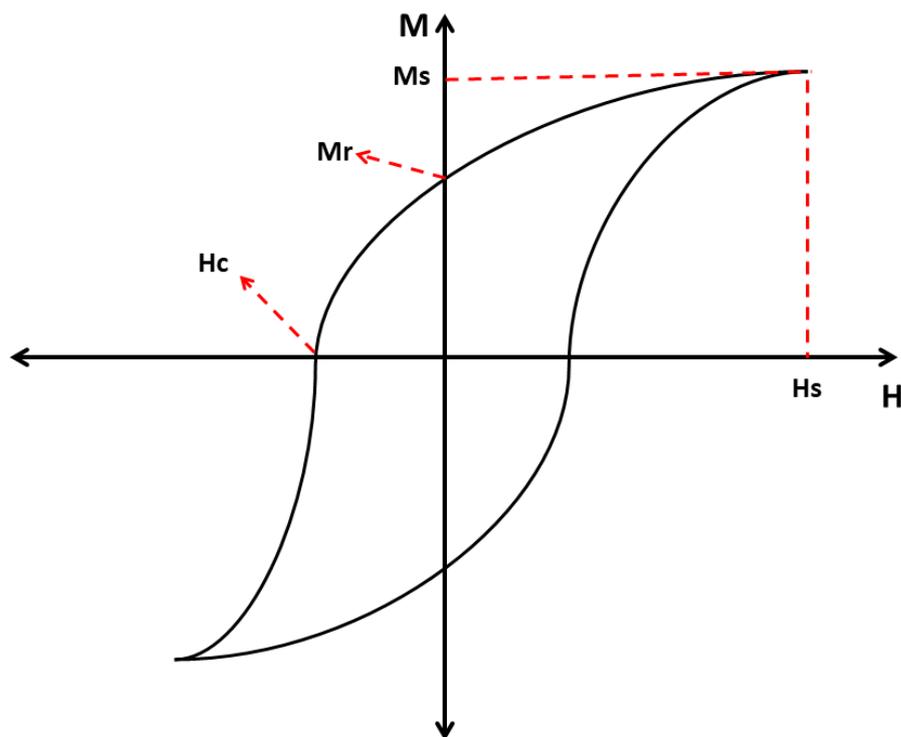


Figura AII.6. Curva de histéresis típica de un material ferromagnético.

Para el análisis de los materiales sintetizados durante esta tesis, los ciclos de histéresis fueron obtenidos utilizando un magnetómetro de muestra vibrante marca LakeShore Cryotronics. El rango de campo magnético aplicado fue de -1.9 a 1.9 Teslas. Para realizar las medidas, las muestras fueron colocadas en un soporte diamagnético con respuesta magnética despreciable. Mediante esta técnica se obtuvieron gráficamente los parámetros del campo coercitivo (H_c) y la magnetización remanente (M_r), mientras que la susceptibilidad de alto campo (χ_{hf}) y la magnetización de saturación (M_s) fueron obtenidos mediante ajustes lineales.

Anexo III. Métodos de cuantificación de contaminantes.

1. Cuantificación de albúmina sérica bovina.

La albúmina sérica bovina (ASB) fue utilizada como proteína modelo, en los ensayos de adsorción por el composito magnético MtMag. La concentración de la proteína fue determinada mediante cromatografía líquida de alta presión con detección UV-Vis. Esta técnica permite la separación del analito de otros componentes por diferencias de movilidad dentro de la columna de acuerdo al nivel de interacción/retención en la misma, para su posterior cuantificación. El procedimiento involucra la elución de la muestra con una fase móvil (líquida) a través del lecho o columna cromatográfica, la cual está rellena con la fase estacionaria, y el aprovechamiento de alguna propiedad fisicoquímica para su detección, como puede ser su carga, su tamaño, la posibilidad de que el analito desarrolle fluorescencia o absorba en el espectro UV-visible. En este caso, la ASB contiene residuos de aminoácidos con grupos aromáticos como el triptófano que absorben la radiación ultravioleta y visible, es por esto que posterior a la separación de la matriz, la detección se realizó mediante espectroscopia UV-Vis.

El método cromatográfico utilizado consistió en un gradiente de una mezcla de agua y acetonitrilo (1 mL min^{-1}), ambas fases acidificadas con ácido trifluoroacético (TFA) al 0,1% de su volumen, desde una concentración 95/5 a 35/65 en 5 minutos (Umrethia et al., 2010). El volumen de inyección fue $100 \mu\text{L}$. La columna cromatográfica utilizada fue una columna de fase reversa C5 de 250 mm de largo, 4,60 mm de diámetro interno, tamaño de partícula de $5 \mu\text{m}$ y tamaño de poro 300 \AA (marca Phenomenex). El pico cromatográfico de interés tuvo un tiempo de retención de 9,9 minutos y cada corrida duró 18 minutos. La figura AIII.1 muestra el cromatograma obtenido para una muestra de ASB de concentración 50 mg L^{-1} . El grado de pureza de la ASB utilizada durante la

tesis fue $\geq 99\%$ y el pasaje tanto de los patrones de la proteína como de los sobrenadantes de las adsorciones por la columna cromatográfica permitió su cuantificación desde concentraciones cercanas a 10 ppm. La longitud de onda utilizada para la detección fue $\lambda = 280$ nm. Estas medidas fueron realizadas utilizando un cromatógrafo de alta presión marca Shimadzu, acoplado a un detector UV-Visible.

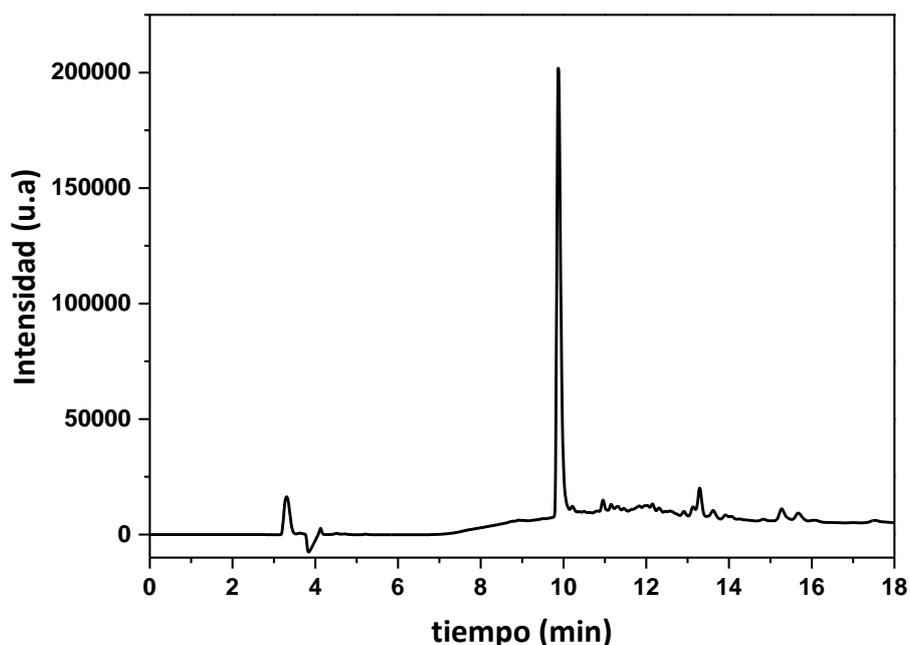


Figura AIII.1. Cromatograma correspondiente a una muestra de ASB de concentración 50 ppm.

2. Cuantificación de Colorantes.

Las estructuras químicas de los colorantes permiten su cuantificación directa mediante la medida de absorbancia en el rango visible (400 - 700 nm). Para esta tesis se incluyeron, particularmente, análisis de resultados de adsorción de Azul de metileno y Rojo de Ponceau. Los sobrenadantes resultantes de las adsorciones fueron separados por aplicación de un campo magnético y por filtración con filtros de jeringa de Nylon (22 μm), luego fueron directamente colocados en cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico para su medida en un espectrofotómetro Shimadzu UV- 2600. Previamente se realizaron ensayos para evidenciar que los colorantes no hayan sido retenidos en los filtros durante el proceso de filtrado. La

concentración de colorantes en los sobrenadantes fue extrapolada desde los valores de absorbancia obtenidos para cada muestra utilizando una curva de calibración para cada colorante (Figuras AIII.2A y AIII.2B). La absorbancia del colorante Azul de Metileno fue seguida a $\lambda = 664$ nm y la de Rojo de Ponceau a $\lambda = 508$ nm. En las figuras AIII.3A y AIII.3B se muestran los espectros UV-visibles característicos para el Azul de metileno y el Rojo Ponceau, respectivamente.

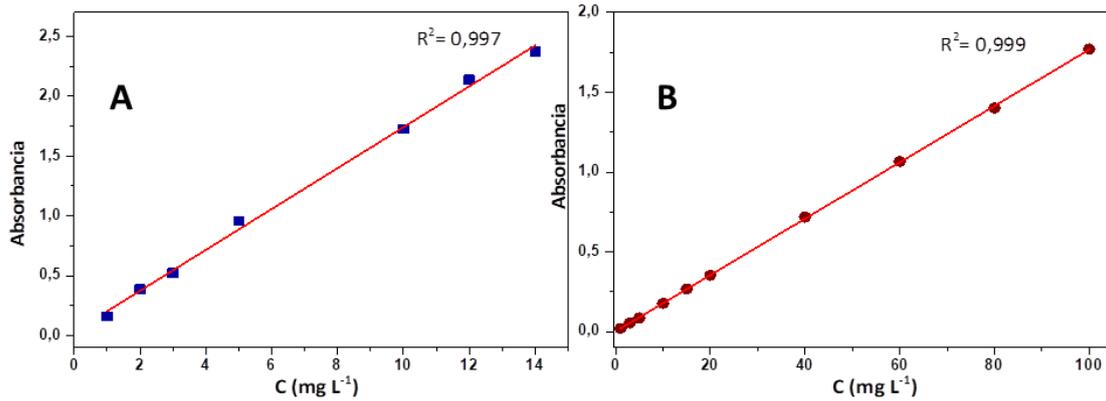


Figura AIII.2. Curvas de calibración para la determinación de la concentración de los colorantes Azul de Metileno (A) y Rojo de Ponceau (B).

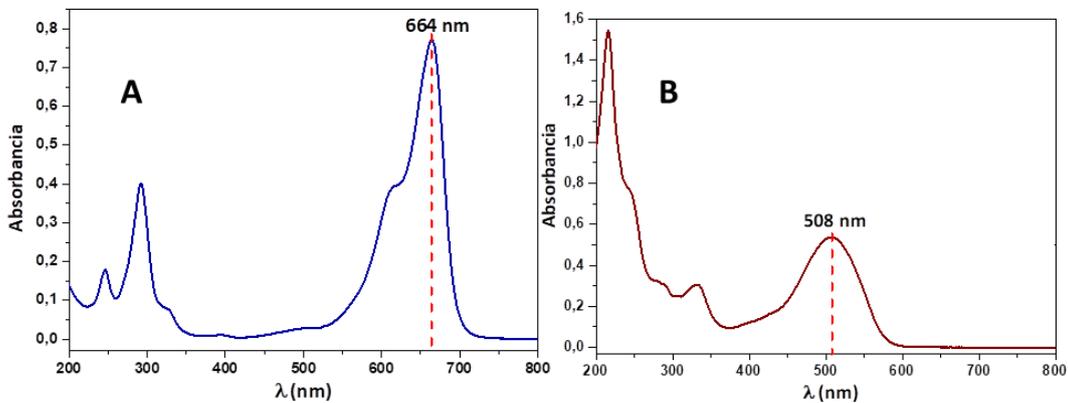


Figura AIII.3. Espectros UV-Visible de los colorantes Azul de Metileno (A) y Rojo de Ponceau (B). Los valores expresados en nanómetros sobre el gráfico indican las λ a las cuáles fueron realizadas las medidas.

3. Cuantificación de Cobalto

La cuantificación del ión cobalto (Co^{2+}) se llevó a cabo mediante el método del Tiocianato. Esta determinación es posible porque en un medio que contiene suficiente acetona, el tiocianato de

potasio (KSCN) produce en presencia de cobalto un complejo $\text{Co}(\text{SCN})^-$ de color azul que puede ser medido mediante espectroscopia UV-Vis. La influencia de la acetona en la formación del complejo radica en que en solución acuosa (medio de constante dieléctrica relativamente alta) el complejo es disociado y no se observa la coloración a menos que exista un gran exceso de KSCN (Sandell, 1950).

Las determinaciones de cobalto se realizaron de la siguiente manera: los sobrenadantes de las adsorciones fueron filtrados con filtros de jeringas de Nylon ($0,22 \mu\text{m}$) y 2,40 mL de muestra se colocaron en un matraz de 10,00 mL, luego se le agregaron 0,8 mL de HCl 6M y 2 ml de KSCN 50% p/v y se enrasó hasta el aforo con acetona. Inmediatamente formado el complejo coloreado, se midió la absorbancia a $\lambda = 620 \text{ nm}$ utilizando un espectrofotómetro UV-visible Hewlett-Packard 8453 y celdas de cuarzo. El cálculo de concentración fue realizado por introducción del valor de absorbancia para cada muestra en una curva de calibración previamente conformada por soluciones de diferente concentración de Co^{2+} en un medio ácido conteniendo KSCN y acetona.

4. Cuantificación de Arsénico

La concentraciones de As fueron determinadas mediante espectroscopia de masas con plasma de acoplamiento inductivo (Perkin Elmer, Optima DV 2000, USA) de acuerdo a la metodología reportada por Iriel et al., (Iriel et al., 2019) utilizando una celda de colisión modelo 7500 cx, marca Agilent. Esta técnica se basa en la deshidratación de la muestra, atomización, excitación e inmediata formación de iones mediante una fuente de plasma. Estos iones pueden estar finalmente formados por una mezcla del componente mayoritario de la muestra, átomos provenientes del solvente y átomos o pequeñas moléculas que involucran al argón, dado que este gas inerte es utilizado como gas de arrastre. El haz de iones, positivamente cargados, es guiado mediante una serie de lentes conformados por electrodos cilíndricos sometidos a un potencial eléctrico particular a través de un sistema en vacío hacia el analizador o detector. Los iones son

individualmente separados del haz que los contiene de acuerdo a su relación de masa/carga por un detector de masas (Taylor & Taylor, 2001).

La metodología para la cuantificación fue basada en un método estandarizado para determinación de metales («3125 metals by inductively coupled plasma», 2018) utilizando la técnica analítica de agregado de estándares interno. La curva de calibración realizada contempló un rango de concentraciones de 0,3-450 $\mu\text{g L}^{-1}$. Las muestras cuya concentración resultó superior al límite de la curva de calibración, fueron diluidas previo a su cuantificación y acidificadas con 2 % v/v de HNO_3 .

5. Referencias

- 3125 metals by inductively coupled plasma mass spectrometry (2017). (2018). En *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater* (Vol. 1-0). American Public Health Association. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.048>
- Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1967). *Physical chemistry of surfaces* (Vol. 150). Interscience publishers New York.
- Blundell, S. (2003). *Magnetism in condensed matter*.
- Butt, H.-J., Graf, K., & Kappl, M. (2013). *Physics and chemistry of interfaces*. John Wiley & Sons.
- Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons.
- Dultz, S., Riebe, B., & Bunnenberg, C. (2005). Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals: II. Structural effects. *Applied Clay Science*, 28(1-4), 17-30.
- Emmerich, K., Plötze, M., & Kahr, G. (2001). Reversible collapse and Mg²⁺ release of de- and rehydroxylated homoionic cis-vacant montmorillonites. *Applied Clay Science*, 19(1), 143-154. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00049-7](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00049-7)
- Evans, M., & Heller, F. (2003). *Environmental magnetism: Principles and applications of enviromagnetics*. Elsevier.
- Fernández Solarte, A. M., Villarroel-Rocha, J., Morantes, C. F., Montes, M. L., Sapag, K., Curutchet, G., & Torres Sánchez, R. M. (2018). Insight into surface and structural changes of montmorillonite and organomontmorillonites loaded with Ag. *Comptes Rendus Chimie*. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.09.006>
- Foner, S. (1959). Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30(7), 548-557.
- Gallagher, P. K., Brown, M. E., & Kemp, R. B. (1998). *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Elsevier New York.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- Goodhew, P. J., & Humphreys, J. (2000). *Electron microscopy and analysis*. CRC Press.
- Greenwood, N. N. (2012). *Mössbauer spectroscopy*. Springer Science & Business Media.
- He, H., Ding, Z., Zhu, J., Yuan, P., Xi, Y., Yang, D., & Frost, R. L. (2005). Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 53(3), 287-293. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2005.0530308>
- He, H., Frost, R. L., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., & Klopogge, J. T. (2006). Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. *Applied Clay Science*, 31(3), 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.011>
- Hiemenz, P. C., & Rajagopalan, R. (2016). *Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded*. CRC press.
- Hunter, R. (1981). The calculation of zeta potential. *Zeta potential in colloid science*.

Tesis doctoral Facundo Barraqué
Año 2020

- Iriel, A., Marco-Brown, J. L., Diljkan, M., Trinelli, M. A., dos Santos Afonso, M., & Fernández Cirelli, A. (2019). Arsenic Adsorption on Iron-Modified Montmorillonite: Kinetic Equilibrium and Surface Complexes. *Environmental Engineering Science*. <https://doi.org/10.1089/ees.2019.0220>
- Jenkins, R. (1999). *X-ray fluorescence spectrometry* (Vol. 2). Wiley New York.
- Keidar, O., Lapides, I., Shoval, S., & Yariv, S. (2015). Thermogravimetry and differential thermal analysis of montmorillonite treated with 1, 4-diaminoanthraquinone. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 120(1), 33-43.
- Lagarec, K., & Rancourt, D. G. (1998). RECOIL, Mössbauer spectral analysis software for windows (version 1.0). Department of Physics, University of Ottawa, Canada.
- MacKenzie, R. C., & RC, M. (1970). *Differential thermal analysis*.
- Montes, M. L., Rivas, P. C., Taylor, M. A., & Mercader, R. C. (2016). 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. *Journal of Environmental Radioactivity*, 162-163, 113-117. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.05.016>
- Mössbauer Effect—Books. (s. f.). Recuperado 21 de agosto de 2020, de <http://www.mossbauer.info/books.html>
- Murad, E., & Cashion, J. (2011). *Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Industrial Utilization*. Springer Science & Business Media.
- Pacula, A., Bielańska, E., Gaweł, A., Bahranowski, K., & Serwicka, E. M. (2006). Textural effects in powdered montmorillonite induced by freeze-drying and ultrasound pretreatment. *Applied Clay Science*, 32(1), 64-72. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.002>
- Rasband, W. (2012). *ImageJ: Image processing and analysis in Java*. ascl, ascl-1206.
- Sandell, R. (1950). *Colorimetric determination of traces of metal* 2nd Ed. Interscience pub. Inc. New York.
- Schoonheydt, R., Johnston, C. T., & Bergaya, F. (2018). *Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals*. Elsevier.
- Tauxe, L. (2005). *Lectures in Paleomagnetism*, 2005. L. Tauxe.
- Taylor, H. E., & Taylor, H. M. (2001). *Inductively coupled plasma-mass spectrometry: Practices and techniques*. Academic press.
- Umrethia, M., Kett, V. L., Andrews, G. P., Malcolm, R. K., & Woolfson, A. D. (2010). Selection of an analytical method for evaluating bovine serum albumin concentrations in pharmaceutical polymeric formulations. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 51(5), 1175-1179.
- Vandenbergh, R. E., & De Grave, E. (2013). Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences. En Y. Yoshida & G. Langouche (Eds.), *Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book* (pp. 91-185). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-32220-4_3
- Williams, J. M., & Brooks, J. S. (1975). The thickness dependence of Mössbauer absorption line areas in unpolarized and polarized absorbers. *Nuclear Instruments and Methods*, 128(2), 363-372.
- Xie, W., Gao, Z., Pan, W.-P., Hunter, D., Singh, A., & Vaia, R. (2001). Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. *Chemistry of Materials*, 13(9), 2979-2990. <https://doi.org/10.1021/cm010305s>

Yariv, S. (2003). Differential thermal analysis (DTA) in the study of thermal reactions of organo-clay complexes. En Natural and laboratory-simulated thermal geochemical processes (pp. 253-296). Springer.