

S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“MATERIALES ARCILLOSOS Y COMPOSITOS
POLÍMERO-ARCILLOSOS PARA LA REMOCIÓN DE
2,4,5-TRICLOROFENOL EN SOLUCIONES ACUOSAS”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**PRESENTA:
I.Q. YESENIA PÉREZ JIMÉNEZ**

**DIRECTORA DE TESIS
DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA**

**CODIRECTOR
DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, JUNIO DE 2017

"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Metepec, Méx., 06/Junio/2017

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-976/2017

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "MATERIALES ARCILLOSOS Y COMPOSITOS POLÍMERO-ARCILLOSOS PARA LA REMOCIÓN DE 2,4,5,-TRICLOROFENOL EN SOLUCIONES ACUOSAS", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la C. YESENIA PÉREZ JIMÉNEZ, con número de control 0628M0909 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE



DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA
DIRECTORA DE TESIS



DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
CO-DIRECTOR DE TESIS



DR. GUILLERMO CARBAJAL FRANCO
REVISOR



DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA
REVISORA



M. en C. ROSA ELBNA ORTEGA AGUILAR
REVISORA



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



Av. Tecnológico S/N. Col. Agrícola Bellavista, C.P. 52149.
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@toluca.tecnm.mx, www.toluca.tecnm.mx





"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos"

Metepec, Méx., 23/junio/2017

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-1110/2017

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. YESENIA PÉREZ JIMÉNEZ
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "**MATERIALES ARCILLOSOS Y COMPOSITOS POLÍMERO-ARCILLOSOS PARA LA REMOCIÓN DE 2,4,5,-TRICLOROFENOL EN SOLUCIONES ACUOSAS**" la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE
Educación, Integridad y Ciencia

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

JLGR/magj



Av. Tecnológico S/N, Fraccionamiento La Virgen, C.P. 52149,
Metepec, Estado de México. Tels. Dirección (01722) 208 7205, Subd. Académica 208 7207,
Subd. de Planeación 208 7206, Subd. Administrativa 208 7208, Conmut. 208 72 00
e-mail: info@ittoluca.edu.mx, www.ittoluca.edu.mx



AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las autoridades del Instituto Tecnológico de Toluca por ayudarme en mi desarrollo como profesionista y en la realización de los estudios de maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental.

A mis revisores: Dra. Claudia Rosario Muro Urista por sus comentarios para la realización de esta tesis, Dr. Guillermo Carbajal Franco, M. en C. Rosa Elena Ortega Aguilar por su colaboración en mi formación académica, Dr. Francisco Javier Illescas Martínez y a la Dra. María del Carmen Díaz Nava por darme la oportunidad de trabajar con ellos.

Agradezco al Dr. Ernesto Rivera, Dr. Omar Novelo, Fis. Josué Romero, M.C. Adriana Tejeda, por su asistencia y por su apoyo con las micrografías de SEM, al igual en la ayuda de los difractogramas.

Al financiamiento del Proyecto TecNM 5887.16-P Arcillas modificadas y soportadas en matrices poliméricas para la descontaminación de aguas residuales con atrazina y clorotalonil y Proyecto Cátedras CONACYT “Síntesis de nanocompositos arcillosos para la remoción de compuestos orgánicos de interés ambiental”.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado a través de la beca con No. 709440.

DEDICATORIA

A Dios:

Por darme la oportunidad de vivir cada día y darme la fortaleza para lograr cada meta en mi vida.

A mi familia:

Por apoyarme en cada momento y alentarme a seguir hacia adelante, gracias por siempre estar a mi lado.

A mis amigas:

Laura Sierra, Dania Carrillo, Sonia Flores y Gudelia Cruz, por sus consejos y ser unas grandes amigas, gracias por su amistad.

RESUMEN

El uso de diferentes sustancias de origen antropogénico ha dado origen a la contaminación de diversos cuerpos de agua, debido a su composición química y a su mal manejo. La mayoría son altamente tóxicas y producen daños severos a la salud. Entre los compuestos más notables están los fenoles y sus derivados que son utilizados como intermediarios en la industria petrolera, papelera, farmacéutica y en la producción de plaguicidas. La mayoría no existen como productos permisibles en suelo y agua; tal es el caso del 2,4,5-triclorofenol (TCF), que se encuentra presente en el agua potable y residual, y es considerado como un posible agente carcinógeno para el ser humano.

Debido al problema que genera la contaminación de efluentes acuosos a causa del TCF, en este trabajo se propone, como alternativa, el uso de arcillas modificadas y de materiales polímero-arcillosos, cuyas propiedades de adsorción ayuden a remover este compuesto orgánico. Para ello, se sintetizaron compositos a partir de una matriz polimérica de alginato en la que se soportaron una bentonita natural proveniente de la región Puebla-Tlaxcala modificada con un surfactante catiónico Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y una bentonita comercial tipo montmorillonita modificada con el surfactante Dimetildialquilamonio (C_{14} - C_{18}), respectivamente.

Además, con las arcillas y compositos se llevaron a cabo diferentes experimentos cinéticos, y con los resultados obtenidos se aplicaron modelos para establecer el mecanismo de adsorción. Se comprobó que el modelo cinético de Ho y McKay fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales obtenidos, ya que la capacidad de remoción tanto para las organoarcillas como para los compositos polímero-arcillosos se incrementó al cambiar la relación masa-volumen y concentración. Finalmente, el proceso de remoción del TCF fue descrito por el modelo de la isoterma de Langmuir-Freundlich que se ajustó a las dos organoarcillas, que presentaron el mayor porcentaje de remoción entre los materiales utilizados en este trabajo.

ABSTRACT

The use of different substances of anthropogenic origin has given rise to the pollution of various water effluents, due to their chemical composition and their mismanagement. Most of them are highly toxic and cause severe health issues. The most notable compounds are phenols and their derivatives that are used as intermediaries for the oil industry, paper mill, pharmaceutical, and pesticides production. One example is 2,4,5-trichlorophenol (TCF), which is present in potable and residual water, and is considered as a possible carcinogen for humans.

Due to the problem generated by these pollutants in aqueous effluents, this work proposes the use of modified clays and clay-polymer materials whose adsorption properties improve the removal of TCF. For this purpose, composites were synthesized from a natural bentonite from the Puebla-Tlaxcala region, modified with a cationic surfactant Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA), and a commercial montmorillonite type bentonite, modified with the surfactant Dimethyldialkylammonium (C₁₄-C₁₈), respectively, supported in an alginate polymer matrix.

In addition, different kinetics experiments were carried out with clays and composites, and from the obtained results, it was verified that the Ho and McKay model was the one that best fits the experimental data acquired. From this model, it has been found that the removal capacity for both materials, organoclays and the clay-polymer composites, increased when the mass-volume and concentration ratio changed.

Finally, the TCF removal process was best described by the Langmuir-Freundlich isotherm model, which was adjusted for the two organoclays that presented the highest removal percentage among the materials used in this work.

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	xvi
1. FUNDAMENTOS	1
1.1 Contaminación del agua por compuestos orgánicos	1
1.1.1 Compuesto fenólico 2,4,5-triclorofenol	2
1.2 Características y propiedades de las arcillas	6
1.2.1 Arcillas modificadas	9
1.3 Características y propiedades de los compositos	14
1.3.1 Matrices poliméricas	16
1.3.2 Compositos con matrices de alginato	17
1.4 Adsorción	19
1.4.1 Cinéticas de adsorción	20
1.4.2 Isotermas de adsorción	24
1.5 Métodos de caracterización	26
1.5.1 Espectroscopia de infrarrojo (IR)	27
1.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS)	27
1.5.3 Difracción de rayos X (XRD)	28
1.5.4 Área específica por el método BET	29
2 MÉTODO	30
2.1 Materiales	31
2.2 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla natural APueN	32
2.3 Modificación de la arcilla natural APueN con HDTMA	33
2.4 Síntesis de los compositos polímero-arcillosos con las organoarcillas APueM y AS	33

2.5	Caracterización de los materiales arcillosos y de los compositos polímero-arcillosos	34
2.5.1	Análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR) de los materiales arcillosos y de los compositos polímero-arcillosos	34
2.5.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) de los materiales arcillosos y compositos polímero-arcillosos	35
2.5.3	Difracción de rayos X (XRD) de los materiales arcillosos	35
2.5.4	Área específica por el método BET de los materiales arcillosos y compositos polímero-arcillosos	35
2.6	Cuantificación del TCF	35
2.7	Cinéticas de adsorción del TCF con los materiales arcillosos y compositos polímero-arcillosos	36
2.8	Isotermas de adsorción del TCF con las organoarcillas APueM y AS	37
3	RESULTADOS	38
3.1	Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla natural APueM	38
3.2	Modificación de la arcilla APueN con HDTMA	39
3.3	Síntesis de los compositos polímero-arcillosos CM y CS	40
3.4	Caracterización de los materiales arcillosos y compositos polímero-arcillosos	41
3.4.1	Análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR) de las organoarcillas y de los compositos polímero-arcillosos	42
3.4.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) de los materiales arcillosos y compositos polímero-arcillosos	45
3.4.3	Difracción de rayos X (XRD) de los materiales arcillosos	50

3.4.4	Área específica por el método BET de los materiales arcillosos y compositos polímero-arcillosos	52
3.5	Curva de calibración del TCF	55
3.6	Cinética de adsorción del TCF de las organoarcillas APueM y AS y de los compositos polímero-arcillosos CM y CS	57
3.6.1	Cinética de adsorción de la APueM y AS a una concentración inicial de 5 mg·L ⁻¹	57
3.6.2	Cinética de adsorción de los CM y CS base húmeda a una concentración inicial de 5 mg·L ⁻¹	63
3.6.3	Cinética de la APueM y AS variando la relación masa-volumen y concentración	70
3.6.4	Cinética de adsorción de los CM y CS base húmeda variando la relación masa-volumen y concentración	79
3.6.5	Cinética de adsorción de los compositos secos CM y CS variando la relación masa-volumen y concentración	85
3.6.6	Isoterma de adsorción de la APueM y AS para la remoción del TCF	88
	CONCLUSIONES	94
	RECOMENDACIONES	97
	REFERENCIAS	98
	ANEXOS	112
	Anexo A	112
	Caracterización por SEM de las organoarcillas y compositos polímero arcillosos después del contacto con TCF.	

RELACIÓN DE FIGURAS

Figura		Página
Figura 1.1	Estructura tetraédrica y octaédrica de una arcilla 2:1.	7
Figura 1.2	Estructura molecular de la montmorillonita.	9
Figura 1.3	Surfactante ordenado en forma de monocapa y en forma de micela.	11
Figura 1.4	Orientación de los iones alquilamonio en las galerías de las capas de los silicatos: a) monocapa, b) bicapa, c) capa pseudotrimolecular, y d, e) arreglos tipo parafina de iones alquilamonio con diferentes ángulos de inclinación de las cadenas alquilo.	12
Figura 1.5	Conformación molecular del HDTMA ⁺ .	13
Figura 1.6	Proceso de organofilizado de una arcilla del tipo MMT. Modificación orgánica con HDTMA.	14
Figura 1.7	Tipos de nanocompositos poliméricos.	16
Figura 1.8	Estructura del alginato. a) conformación en cadena y b) distribución en bloques.	17
Figura 2.1	Diagrama de flujo del desarrollo experimental.	30
Figura 2.2	Arcilla natural de la región Puebla-Tlaxcala.	31
Figura 2.3	Arcilla comercial adquirida de Sigma Aldrich.	31
Figura 3.1	Compositos polímero-arcillosos húmedos (a) CM y (b) CS.	40
Figura 3.2	Compositos polímero-arcillosos secos (c) CM y (d) CS.	41
Figura 3.3	Espectro de Infrarrojo del HDTMA, arcilla natural (APueN), arcilla natural modificada con HDTMA (APueM) y arcilla comercial (AS).	42
Figura 3.4	Espectro de Infrarrojo del alginato, compositos CM y CS.	44
Figura 3.5	Imágenes SEM a, b) de la arcilla natural (APueN), c, d) arcilla modificada con HDTMA (APueM) y e, f) arcilla comercial (AS).	46

Figura 3.6	Imagen SEM a, b) de la perla de alginato, c, d) compositos CM y e, f) compositos CS.	48
Figura 3.7	Difractograma de la arcilla natural (APueN) y la arcilla modificada con HDTMA (APueM).	50
Figura 3.8	Difractograma de la arcilla comercial modificada con Dimetildialquilamonio (AS).	51
Figura 3.9	Isoterma de adsorción-desorción del N ₂ de las muestras de BET.	53
Figura 3.10	Espectro del UV-Vis del TCF en el cual se muestra una λ_{\max} = 290 nm.	55
Figura 3.11	Curva de calibración de 0 a 10 mg·L ⁻¹ para el TCF en solución acuosa.	56
Figura 3.12	Curva de calibración de 0 a 100 mg·L ⁻¹ para el TCF en solución acuosa.	56
Figura 3.13	Curva de calibración de 0 a 180 mg·L ⁻¹ para el TCF en solución acuosa.	57
Figura 3.14	Cinética de adsorción del TCF para la APueM y AS a una C ₀ de 5 mg·L ⁻¹ .	59
Figura 3.15	Modelos cinéticos aplicados a la adsorción del TCF por la APueM.	60
Figura 3.16	Modelos cinéticos aplicados a la adsorción del TCF por la AS.	60
Figura 3.17	Cinética de adsorción del TCF con los compositos CM y CS.	65
Figura 3.18	Modelos cinéticos para CM a una C ₀ de 5 mg·L ⁻¹ .	66
Figura 3.19	Modelos cinéticos para CS a una C ₀ de 5 mg·L ⁻¹ .	66
Figura 3.20	Aplicación del modelo de difusión intraparticular para los CM.	68
Figura 3.21	Aplicación del modelo de difusión intraparticular para los CS.	69

Figura 3.22	Cinética de adsorción del TCF de la APueM y AS a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.	72
Figura 3.23	Aplicación de los modelos cinéticos para la APueM a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TCF.	75
Figura 3.24	Aplicación de los modelos cinéticos para la AS a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TCF.	76
Figura 3.25	Cinética de adsorción del TCF con los CM y CS a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.	81
Figura 3.26	Modelos cinéticos aplicados a la adsorción del TCF por los CM a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.	82
Figura 3.27	Modelos cinéticos aplicados a la adsorción del TCF por los CS a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.	82
Figura 3.28	Aplicación del modelo de difusión intraparticular para los CM a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.	84
Figura 3.29	Aplicación del modelo de difusión intraparticular para los CS a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.	84
Figura 3.30	Cinética de adsorción del TCF con los CM y CS secos a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.	87
Figura 3.31	Ajuste de los datos experimentales a los modelos de isotermas para la adsorción del TCF con la APueM y AS.	90
Figura 3.32	Gráfica de R_L contra la concentración inicial de TCF.	93

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla		Página
Tabla 1.1	Propiedades fisicoquímicas y estructura del TCF.	3
Tabla 1.2	Adsorción del 2,4,5-triclorofenol y 2,4,6-triclorofenol con diferentes materiales.	5
Tabla 1.3	Clasificación de poros de la IUPAC.	29
Tabla 3.1	Valores de la CIC de diversas bentonitas.	39
Tabla 3.2	Resultados del análisis elemental de CHON.	39
Tabla 3.3	Grupos funcionales de las organoarcillas y de los compositos polímero-arcillosos.	45
Tabla 3.4	Resultados de EDS de la APueN, APueM y AS.	47
Tabla 3.5	Resultados de EDS de los compositos CM y CS.	49
Tabla 3.6	Parámetros obtenidos para las organoarcillas y compositos por el método BET.	52
Tabla 3.7	Adsorción del TCF a una C_0 de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por la APueM y AS a diferentes tiempos.	58
Tabla 3.8	Parámetros obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos para la adsorción del TCF a una C_0 de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por la APueM y AS.	61
Tabla 3.9	Adsorción del TCF a una C_0 de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por los CM y CS a diferentes intervalos de tiempo.	64
Tabla 3.10	Parámetros obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos para la adsorción del TCF a una C_0 de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por CM y CS.	67
Tabla 3.11	Adsorción del TCF con una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para la APueM y AS a diferentes tiempos.	71
Tabla 3.12	Parámetros obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos para la adsorción del TCF a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por la APueM y AS.	76

Tabla 3.13	Parámetros del modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción del TCF en organoarcillas.	77
Tabla 3.14	Adsorción del TCF a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por los CM y CS a diferentes intervalos de tiempo.	80
Tabla 3.15	Parámetros obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos para la adsorción del TCF a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por los CM y CS.	83
Tabla 3.16	Adsorción del TCF a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por los CM y CS secos a diferentes intervalos de tiempo.	86
Tabla 3.17	Valores obtenidos de las isothermas de adsorción de la APueM y AS.	89
Tabla 3.18	Parámetros obtenidos de la aplicación de las isothermas de adsorción para el TCF por la APueM y AS.	91

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por compuestos orgánicos se debe a diversos factores, entre ellos la contaminación antropogénica, que es una de las principales causas de alteración a los ecosistemas y daños a la salud del ser humano.

Dada esta problemática, surge la necesidad de evitar que estos compuestos sean vertidos a los cuerpos de agua, generando el interés en el uso de materiales adsorbentes para la remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos, entre los que se encuentran las arcillas del tipo bentonita, que cuentan con propiedades fisicoquímicas favorables para sorber contaminantes presentes en agua.

De manera natural las arcillas pueden remover contaminantes inorgánicos, sin embargo debido a su naturaleza hidrofílica no remueven contaminantes orgánicos, por lo que es necesario su modificación. Ésta se puede realizar con compuestos orgánicos como los surfactantes catiónicos. Cuando las arcillas se modifican con surfactantes catiónicos se convierten en organoarcillas capaces de adsorber contaminantes orgánicos disueltos en agua. Sin embargo, cuando se utilizan estos materiales arcillosos en tratamientos de efluentes contaminados, existe la dificultad de recuperar las partículas de arcilla de las soluciones después del proceso de adsorción, lo cual no es muy viable para el tratamiento del agua de origen industrial.

Es por esto que la síntesis de compositos a base de arcillas y matrices poliméricas ha dado un nuevo giro a la aplicación de novedosos materiales, mejorando las propiedades mecánicas de las arcillas modificadas, soportadas en matrices poliméricas para el tratamiento de los efluentes contaminados.

La utilización de estos materiales tiene grandes ventajas como: la remoción de metales pesados, de plaguicidas, de colorantes, así como su uso como agente antibacterial en soluciones acuosas.

Por tal motivo, el objetivo general de este trabajo fue sintetizar composites polímero-arcilloso a partir de una bentonita natural modificada con Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y una arcilla comercial modificada con Dimetildialquilamonio soportada en una matriz polimérica de alginato, con el fin de evaluar y comparar sus propiedades adsorbentes con las organoarcillas en un sistema en lote, en presencia de soluciones acuosas de 2,4,5-triclorofenol (TCF), partiendo de la siguiente hipótesis:

“Las condiciones de modificación de la bentonita con HDTMA o el uso de una arcilla comercial, para la síntesis de los composites polímero-arcillosos, determinarán las propiedades físicas y químicas de los materiales obtenidos, e incrementarán la capacidad de remoción para el TCF en soluciones acuosas”.

En el primer apartado de los fundamentos se presentan los antecedentes relacionados con el TCF, además de la descripción de las propiedades de las arcillas, la definición de los materiales compuestos, el proceso de adsorción y modelos matemáticos que se aplicaron en el proceso de remoción del TCF.

En el segundo apartado se describe la metodología de la modificación de la arcilla natural con HDTMA, de la síntesis de los composites con la arcilla natural modificada y la organoarcilla comercial, de su caracterización, así como de las cinéticas e isothermas de adsorción del TCF con los composites sintetizados y las arcillas.

Posteriormente, en el tercer apartado se presentan los resultados obtenidos del proceso de adsorción del TCF, su discusión y finalmente, las conclusiones.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Contaminación del agua por compuestos orgánicos

Desde el inicio de la Revolución Industrial, los procesos de producción requerían de la utilización de una gran cantidad de agua para la transformación de las materias primas; sin embargo, los efluentes producidos eran vertidos en los cauces naturales, con una infinidad de contaminantes.

Actualmente esta práctica sigue siendo muy común, debido a que la mayoría de estas sustancias son compuestos orgánicos de origen antropogénico potencialmente peligrosos y se encuentran como compuestos recalcitrantes. Además de la gran demanda de agua para los procesos de manufactura y agua para consumo humano.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, USEPA por sus siglas en inglés, enlista en su catálogo de contaminantes potencialmente peligrosos a los plaguicidas, hidrocarburos alifáticos halogenados, fenoles, éteres halogenados, metales, entre muchos otros, como compuestos orgánicos altamente tóxicos, debido a que, la mayoría de éstos compuestos son capaces de generar daños a los seres vivos y a la biota en concentraciones muy bajas.

Un ejemplo claro de contaminantes y compuestos orgánicos potencialmente peligrosos son los compuestos fenólicos que se pueden encontrar como intermediarios en la síntesis de productos industriales como en farmacéuticas, petroquímicas, refinerías de petróleo y plásticos, pesticidas, insecticidas, cuero, papel, madera, pintura y otros productos químicos para diferentes procesos de manufactura (Nafees y Waseem, 2014).

Los compuestos fenólicos tales como los clorofenoles, son estructuras que contienen un anillo aromático, con al menos un átomo de cloro y un grupo hidroxilo (-OH) en los

anillos de benceno. Dentro de este grupo se han reconocido cinco grupos con base en sus estructuras químicas, los monoclorofenoles, policlorofenoles, cloronitrofenoles, cloroaminofenoles y los clorometilfenoles (Arora y Bae, 2014). La mayoría de estos compuestos se enlistan como sustancias peligrosas debido a su alta toxicidad, resistencia a la biodegradación y ser considerados como contaminantes tóxicos prioritarios

Algunos fenoles sustituidos como el pentaclorofenol, 2,4,5-triclorofenol, 2,4-diclorofenol, 2-clorofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 4-cloro-3-metilfenol (USEPA, 1994), han sido usados como plaguicidas y en un sinnúmero de procesos industriales.

El pentaclorofenol es el compuesto más sustituido y de más alta peligrosidad, debido a que una gran fracción es absorbida por el cuerpo y se fija en las proteínas, éstas se distribuyen a otros tejidos del cuerpo incluyendo los riñones, corazón y las glándulas suprarrenales. Su evidencia epidemiológica sugiere que las personas expuestas pueden sufrir el riesgo de aborto espontáneo (Reigart y Roberts, 1999).

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, el límite máximo permisible en agua potable para fenoles o compuestos fenólicos es de $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la exposición con altos niveles de clorofenoles puede causar daño al hígado y al sistema inmunitario (Ramos *et al.*, 2015), e incluso el consumo de éstos causan parálisis en el sistema nervioso central, deterioro en el riñón y el páncreas (Nourmoradi *et al.*, 2016).

1.1.1 Compuesto fenólico 2,4,5-triclorofenol

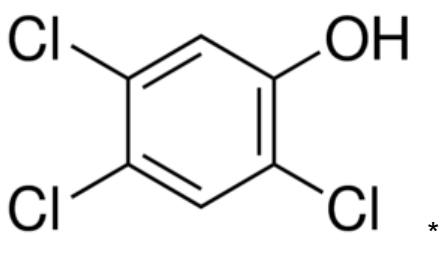
El 2,4,5-triclorofenol (TCF) es un sólido gris con forma de aguja o escama, que se usa como intermediario en la fabricación de herbicidas, fungicidas y bactericidas. A

pesar de que la aplicación del TCF ha sido restringida en muchos países, aún es usado como un fungicida para la madera y cuero (Michałowicz, 2010).

Especialmente, el TCF es considerado como un compuesto con efectos altamente tóxicos y con un potencial carcinogénico. Se incluye dentro de los compuestos prioritarios por la USEPA, lo que representa una seria amenaza para la salud humana y el ecosistema, debido a que es resistente a la biodegradación en sistemas aeróbicos y anaeróbicos, por lo tanto tiende a bioacumularse en el medio ambiente (Wei *et al.*, 2014).

El contacto con el TCF puede irritar nariz, pulmones, quemar la piel y los ojos con la posibilidad de daño ocular. Si se manejan altos niveles del compuesto puede causar debilidad, dificultad respiratoria, convulsiones y el coma. Algunas de sus propiedades fisicoquímicas se enlistan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Propiedades fisicoquímicas y estructura del TCF

Propiedades fisicoquímicas		Estructura
Fórmula	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	
Peso (g·mol ⁻¹)	197.45	
Punto de fusión (°C)	67	
Punto de ebullición (°C a 740 mmHg)	253	
Solubilidad (mg·L ⁻¹)	1.2x10 ³ a 25 °C	
pK _a ^{**}	7.00	
Log K _{ow} ^{**}	3.72	

ICSC, *Sigma Aldrich, 2016, ** (Kim *et al.*, 2005)

Este compuesto también puede estar presente en el suelo como resultado de la liberación accidental de aguas residuales generadas en la industria del papel, ya que se puede formar durante el proceso de blanqueado (Bello *et al.*, 2013).

La presencia del TCF en agua es más común de lo que se piensa debido a que es un compuesto orgánico ionizable resistente a la degradación microbiana aeróbica, ampliamente usado como un compuesto para la producción de fungicidas.

La mayoría de los fenoles sustituidos incluyendo el TCF tienen un tiempo de vida media de entre 2 y 72 días (Anirudhan y Ramachandran, 2014), por su resistencia a la degradación y solubilidad en agua, la presencia de algunos clorofenoles en cuerpos de agua, como el 2,4,6-triclorofenol también se ha encontrado en concentraciones de hasta $28.65 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en el Río Amarillo, en China (Zhang *et al.*, 2014).

Dentro de las técnicas que se han usado para la degradación y adsorción de este contaminante se menciona el uso de biorreactores (Marsolek *et al.*, 2014), la oxidación avanzada (Marsolek y Rittmann, 2016), el uso de materiales compuestos como la clinoptilolita-polipropileno para su adsorción (Motsa *et al.*, 2012), el carbón activado, zeolitas modificadas con surfactantes catiónicos y organoarcillas (Nafees y Wasseem, 2014), entre muchos otros. En la Tabla 1.2 se menciona el uso de algunos materiales para la adsorción del TCF.

Tabla 1.2 Adsorción del 2,4,5- y 2,4,6-triclorofenol con diferentes materiales

Referencia	Adsorbente	Modificación	Compuesto	Condiciones experimentales	Sorción Cinética (q _e)
Zaghouane <i>et al.</i> , 2011	Hidrotalcita	Dodecilsulfonato de sodio	2,4,5-TCF	T= 25 °C pH= 4 C ₀ =50-250 mg·L ⁻¹	q _e =52-155 mg·g ⁻¹
Zaghouane y Boutahala, 2011	Bentonita	HDTMA-Br	2,4,5-TCF	T= 20 °C pH= 4 C ₀ = 100 mg·L ⁻¹ t=30-40 min	q _e =153.8 mg·g ⁻¹
		Activada H ₂ SO ₄ /HDTMA	2,4,5-TCF	T= 20 °C pH= 4 C ₀ = 100 mg·L ⁻¹ t=30-40 min	q _e =140.6 mg·g ⁻¹
Zaghouane <i>et al.</i> , 2014	Bentonita	Bromuro de: Dodeciltrimetilamonio Tetradeciltrimetilamonio Hexadeciltrimetilamonio Octadeciltrimetilamonio	2,4,5-TCF	T= 23 °C pH= 4 C ₀ = 150 mg·L ⁻¹ t=120 min	q _e C ₁₂ =48.43 mg·g ⁻¹ q _e C ₁₄ =78.13 mg·g ⁻¹ q _e C ₁₆ =105.3 mg·g ⁻¹ q _e C ₁₈ =119.3 mg·g ⁻¹
Motsa <i>et al.</i> , 2012	Composito (Clinoptilolita-polipropileno)	Clinoptilolita modificada con HDTMA-Cl	2,4,6-TCF y orto-nitrofenol	pH= 6 y 5 C ₀ =150 mg·L ⁻¹ t=18h	q _e TCF=5.58 mg·g ⁻¹ q _e o-NF=0.997 mg·g ⁻¹
Zhang <i>et al.</i> , 2014	Zeolita	-----	2,4,6-TCF	pH= 6.2-6.5 C ₀ = 10, 25, 50, 75, 100 mg·L ⁻¹ t=6h	q _e 100=3.18 mg·g ⁻¹ q _e 75=2.29 mg·g ⁻¹ q _e 50=1.33 mg·g ⁻¹ q _e 25=0.45 mg·g ⁻¹ q _e 10=0.15 mg·g ⁻¹

C₀: concentración inicial, q_e: capacidad de adsorción al equilibrio

En años recientes se han realizado investigaciones para remover diversos compuestos fenólicos utilizando diferentes materiales adsorbentes como el carbón activado, zeolitas, arcillas y organoarcillas. Este último se trata de un mineral ampliamente utilizado para la remoción de contaminantes orgánicos y sus características se describen en la siguiente sección.

1.2 Características y propiedades de las arcillas

La arcilla se define como un material de origen natural compuesto principalmente de minerales de grano fino, con un cierto contenido de agua que les proporciona una característica de plasticidad. Por otro lado, los minerales arcillosos se definen como una clase de filosilicatos hidratados, de naturaleza inorgánica, compuestos principalmente por Si^{4+} , Al^{3+} , H_2O y frecuentemente Fe^{3+} (Ray, 2013). Estos están conformados de redes de tetraedros que dan origen a las estructuras laminares.

Cada tetraedro está compuesto por un átomo de silicio y cuatro átomos de oxígeno en cada una de sus esquinas, teniendo la posibilidad de sustituir su átomo de silicio por otro de menor carga como el Al^{3+} generando una deficiencia de carga positiva o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo: Na^+ , K^+ y Ca^{2+} .

Las láminas de arcillas pueden formar cadenas simples, dobles o hexagonales formando silicatos minerales, esto se debe a la unión de los vértices de los tetraedros formando una hoja tetraédrica tipo **T**, al igual se pueden formar un arreglo octaédrico para formar una hoja del tipo **O** (Urquiza y Rulduà, 2009). En la Figura 1.1 se muestra la estructura de tetraedro y octaedro.

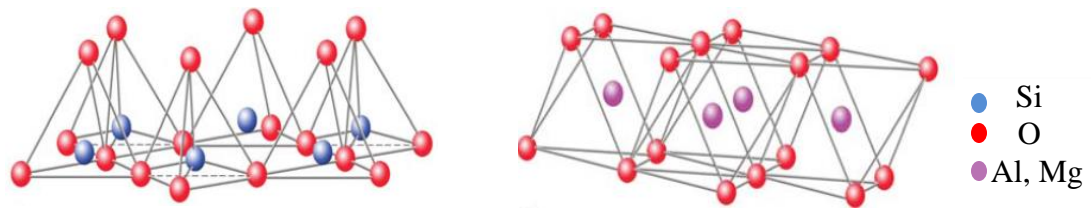


Figura 1.1 Estructura tetraédrica y octaédrica de una arcilla 2:1 (Urquiza y Rulduà, 2009).

Si la estructura está conformada por dos capas, una tetraédrica (T) y otra octaédrica (O) se le denomina **T:O**, también conocidas como estructura **1:1**. Por otro lado, si se añade una capa tetraédrica, formando una estructura tipo emparedado, donde una capa octaédrica se encuentra acompañada por dos capas tetraédricas se formaría una estructura **T:O:T** denominada estructura **2:1**.

La clasificación más general de las bentonitas está basada en el tipo de cationes dominantes en su espacio interno, sodio, calcio o raramente magnesio (Kozak *et al.*, 2002).

Generalmente las arcillas están divididas en tres grupos principales (Ray, 2013):

1. Grupo de la caolinita: los principales miembros de este grupo son la caolinita, dickita y nacrita, con su fórmula química $Al_2O_5(OH)_4$. Todos los miembros tienen la misma química pero diferentes en estructura, su estructura general se compone de láminas de silicato unidos a las capas de óxido-hidróxido de aluminio denominadas capas gibbsita.
2. Grupo de las esmectitas: éste grupo consta de varios minerales de silicato estratificados, los más importantes son la vermiculita, saponita, hectorita, montmorillonita, sauconita, y nontronita. La fórmula general de estos miembros es $(Ca, Na, H) (Al, Mg, Fe, Zn)_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_{2-x} H_2O$, donde x representa la cantidad variable de agua que los miembros de este grupo pueda contener. La estructura de este grupo se compone de capas de silicato

con una capa de brucita intercalada en el medio, y las moléculas de agua están presentes entre las capas T:O:T.

3. Illita o grupo de mica-arcilla. Los minerales de este grupo son básicamente moscovitas, con su fórmula general $(K, H) Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_{2-x}H_2O$, donde x representa la cantidad variable de agua que el miembro de este grupo contiene, y la estructura de este grupo es similar a la del grupo de las esmectitas.

La bentonita, perteneciente a las esmectitas del tipo montmorillonita (MMT) con estructura 2:1 (Figura 1.2), está representada por su fórmula general $(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2 Si_4 O_{10} (OH)_{2-n}H_2O$. Es una de las bentonitas de mayor uso para la adsorción, ya que cuenta con un tamaño de partícula inferior a $2 \mu m$, un área superficial de 580 a $750 m^2 \cdot g^{-1}$, un espacio basal aproximado de 0.9 a 1.2 nm y la presencia de cationes en sus espacios interlaminares como Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , lo que les confiere la propiedad denominada capacidad de intercambio catiónico (CIC) que se expresa en meq / 100 g, para las montmorillonitas se menciona un valor de 90 meq / 100 g, sin embargo este valor puede variar de acuerdo a los iones presentes en sus espacios interlaminares.

Los iones Na^+ y K^+ , son los predominantes en el proceso de intercambio catiónico de las arcillas tipo montmorillonita (Ismadji *et al.*, 2015), en la literatura se encuentra reportado que el Na^+ es el ión más afín para intercambiarse por otros iones, por lo que en muchos minerales empleados como intercambiadores o adsorbentes se utiliza el NaCl para un preacondicionamiento u homoionización, con el objetivo de incrementar su CIC, como en el caso de las zeolitas (Díaz-Nava *et al.*, 2003).

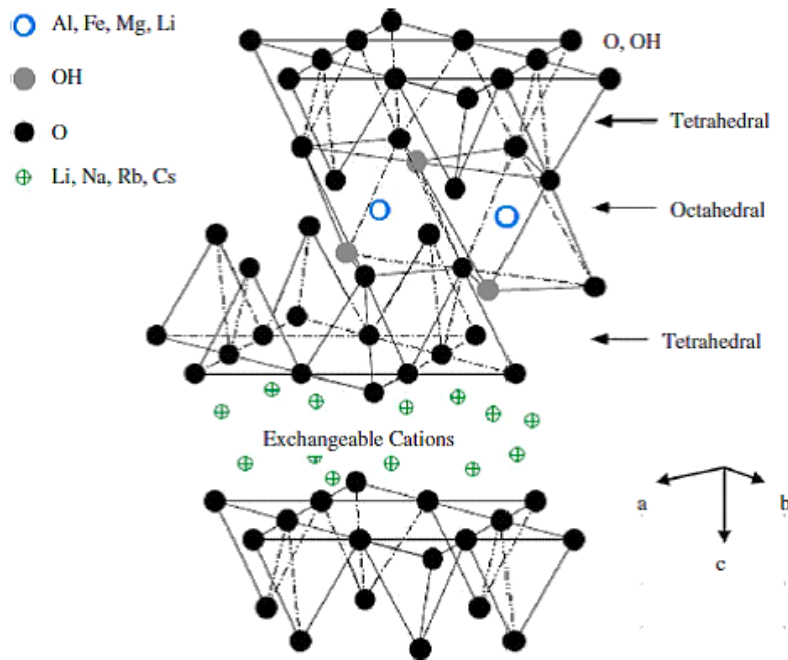


Figura 1.2 Estructura molecular de una montmorillonita (Shattar *et al.*, 2015).

1.2.1 Arcillas modificadas

La superficie de las arcillas está cargada negativamente y se mantiene en equilibrio por los cationes que se encuentran en las capas internas. Éstos pueden sustituirse por cationes de compuestos orgánicos, que permiten mejorar sus capacidades de adsorción. Cuando se modifica con un compuesto orgánico, la naturaleza de las arcillas cambia de hidrofílicas a hidrofóbicas.

Las arcillas pueden ser modificadas con sales cuaternarias de amonio llamadas también surfactantes, que pueden ser retenidas en los espacios interlaminares y en la superficie del material. Esta modificación se da por intercambio catiónico, donde los cationes presentes de la arcilla se intercambian por los cationes de las sales cuaternarias, para obtener organoarcillas, las cuales han sido ampliamente utilizadas como adsorbentes para la depuración de aguas (Gámiz *et al.*, 2012).

Cuando la adsorción se genera en los espacios interlaminares de las arcillas se le denomina intercalación o solvatación; cuando existe esta solvatación con compuestos orgánicos, las arcillas tienden a aumentar su espacio basal. Su grado de solvatación depende, principalmente, de tres factores: 1) el grado de revestimiento de la superficie de las partículas de arcilla por la materia orgánica; 2) el grado de saturación de la capacidad de intercambio del mineral arcilloso por cationes orgánicos y 3) la naturaleza del líquido orgánico que se emplea (De Paiva *et al.*, 2008).

Los compuestos orgánicos, como los surfactantes, tienen una gran superficie activa. Éstos se clasifican de acuerdo a su disociación en el agua, como: surfactantes catiónicos, surfactantes aniónicos, y surfactantes no iónicos (Ismadji *et al.*, 2015).

1. Surfactantes catiónicos: son en su mayoría aminas alquil-lineales y sustancias alquilamonio (sales de aminas grasas y amonio cuaternario).
2. Surfactantes aniónicos: estos incluyen sulfonatos de alquilbenceno, jabones, lauril sulfatos y lignosulfatos.
3. Surfactantes no iónicos: estos no se disocian en agua e incluyen alcoholes lineales, alquilfenoles etoxilados, ésteres de ácidos grasos, aminas y derivados de aminas, entre otros.

A medida que aumenta la concentración de surfactante, las moléculas tienden a formar una monocapa y cuando está por encima de una determinada concentración de surfactante, llamada concentración micelar crítica (CMC), se forman agregados llamados micelas. En disoluciones acuosas las micelas se forman cuando todas las regiones lipofílicas de las moléculas se orientan hacia un centro en común, mientras las regiones hidrofílicas se orientan hacia el exterior, como se observa en la Figura 1.3 (Reija, 2007).

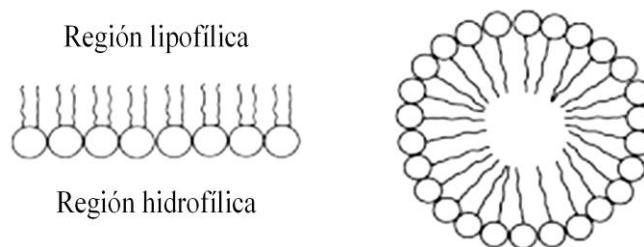


Figura 1.3 Surfactante ordenado en forma de monocapa y en forma de micela (Reija, 2007).

A pesar de que los surfactantes catiónicos no son buenos detergentes, estas sustancias son empleadas como agentes para la modificación de las arcillas, principalmente debido a su carga positiva.

La disposición de los surfactantes catiónicos intercalados depende de la carga de la capa y de la longitud de la cadena alquilo; así, estas cadenas de alquilo adoptan una estructura en capas.

Por otra parte, los iones alquilamonio de cadena corta están dispuestos en monocapas, la cual tiene un espacio basal de 1.4 nm, y los iones alquilamonio de cadena larga están dispuestos en bicapas con la cadena alquilo paralela a los ejes a las capas de los silicatos, con un espacio basal de 1.8 nm (Lagaly *et al.*, 2013).

Las estructuras de triple capa de cadenas alquilo curvadas son observadas en esmectitas con surfactantes catiónicos de cadena larga. Este arreglo pseudo trimolecular tiene un espacio basal de 2.2 nm, el término pseudo es usado porque los grupos de surfactantes positivos se adjuntan en las capas de silicato; mientras que las cadenas alquilo asumen un arreglo trimolecular para la formación de pliegues curvados. Los arreglos de tipo parafina en el espacio entre capas de esmectita están formados por iones de sales alquilamonio cuaternarias, con dos o más cadenas de alquilo largas (Lagaly *et al.*, 2013). En la Figura 1.4 se presenta la orientación de los iones alquilamonio en las galerías de las capas de los silicatos.

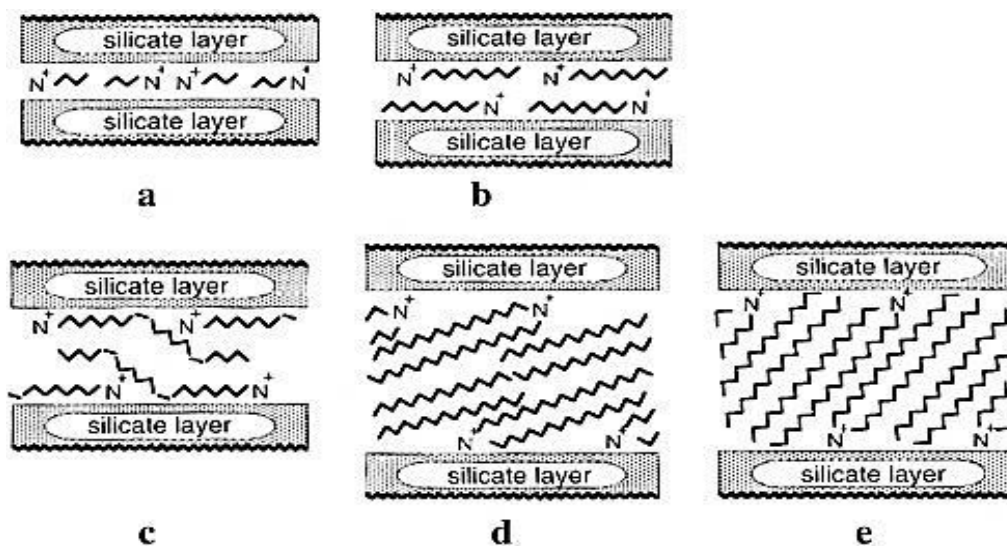


Figura 1.4 Orientación de los iones alquilamonio en las galerías de las capas de los silicatos: a) monocapa, b) bicapa, c) capa pseudotrimolecular, y d, e) arreglos tipo parafina de iones alquilamonio con diferentes ángulos de inclinación de las cadenas alquilo (De Paiva *et al.*, 2008).

Los surfactantes catiónicos comúnmente utilizados para modificar las arcillas son las sales cuaternarias de amonio como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), bromuro de octadeciltrimetilamonio (ODTMA), bromuro de tetradeciltrimetilamonio (TMAB) y bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB).

Estos pueden representar cadenas de hasta 18 átomos de carbono, esto es importante ya que se ha demostrado que la exfoliación laminar se ve favorecida cuando se emplean iones con una longitud de cadena superior a 8 átomos de carbono, mientras que con cadenas cortas, se conduce a la formación de estructuras aglomeradas (Urquiza y Rulduà, 2009).

De todos los mencionados, el HDTMA ha sido un buen surfactante para la modificación de arcillas tipo montmorillonita (Figura 1.5). Está constituido por el ion amonio tetrasustituido con nitrógeno pentavalente y una cadena alifática de 16 átomos de carbono a lo largo de su estructura, que le proporciona un alto grado de

hidrofobicidad (Shattar *et al.*, 2015), con una concentración micelar crítica (CMC) de $0.9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

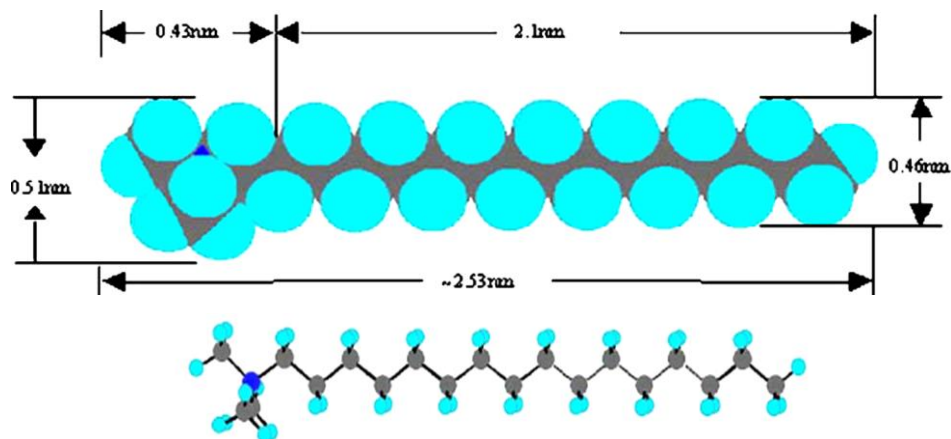


Figura 1.5. Conformación molecular del HDTMA⁺ (He *et al.*, 2006).

Las arcillas tipo montmorillonita, son de carácter hidrofílico; sin embargo cuando se tratan con sales cuaternarias de amonio (como el HDTMA) se transforman en organofílicas (Figura 1.6), lo cual les confiere propiedades muy importantes, ya que la interfase orgánica que se genera en la organoarcilla es de gran interés para la remoción de compuestos orgánicos (Mondelo *et al.*, 2014).

Para el caso de esmectitas modificadas con HDTMA, estas se comportan como un adsorbente dual para compuestos orgánicos, en el cual la fracción del mineral funciona como un adsorbente sólido y la fase orgánica (HDTMA) como un medio de partición (Marsal *et al.*, 2009).

Mecánicamente, el proceso de adsorción parece similar a la disolución de los compuestos orgánicos, en mayor parte a una fase orgánica-disolvente tal como hexano u octanol (Jaynes y Boyd, 1991).

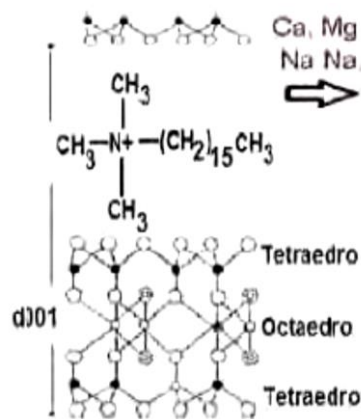


Figura 1.6 Proceso de organofilizado de una arcilla del tipo MMT. Modificación orgánica con HDTMA (Mondelo *et al.*, 2014).

El uso de esmectitas modificadas con diferentes surfactantes como las mencionadas con anterioridad ha sido de gran utilidad para la remoción de diversos compuestos orgánicos; sin embargo existe un inconveniente en el manejo del material, ya que la organobentonita al ponerse en contacto con el agua forma una suspensión coloidal altamente estable, lo que se convierte en un problema durante la etapa de post-tratamiento debido a que es difícil de separar del sistema acuoso.

En recientes investigaciones, Unuabonah y Taubert (2014) han descrito la intercalación de arcillas modificadas y sin modificar en matrices poliméricas sintéticas y naturales para diferentes estudios de adsorción, puesto que presentan una mayor capacidad de adsorción de diferentes contaminantes y le otorga al material propiedades de resistencia y un fácil manejo en la separación del sistema acuoso.

1.3 Características y propiedades de los compositos

El término composito se refiere a un material sólido resultante de la combinación de dos o más materiales simples que se presentan en dos fases: la fase continua o matriz y la fase dispersa o carga. Además, presentan propiedades mecánicas distintas, generalmente mejoradas con respecto a los materiales originales.

Por otro lado, las partículas agregadas a la matriz pueden ser de tres tipos: esféricas, fibrosas y laminares (Rosales, 2013), las cuales permiten una mejora en las propiedades mecánicas, térmicas o de barrera.

Dentro de este tipo de materiales, algunos de los más estudiados son los formados por un polímero (matriz) y la adición de arcillas (carga), las cuales en la mayoría de los casos, están constituidas por agregados de silicatos de aluminio hidratados.

Si se utilizan estos silicatos es importante determinar el grado de dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, siendo éste uno de los factores que más inciden en la mejora de las propiedades de los materiales compuestos (Rosales, 2013; Anadão, 2012).

Existen tres tipos de dispersión del material arcilloso en la matriz polimérica:

1. Aglomerado: el polímero rodea la estructura de la arcilla sin que ésta se disperse.
2. Intercalado: el polímero se introduce entre las láminas de la arcilla dando como resultado un estado ordenado.
3. Exfoliado: las láminas logran dispersarse completamente en la matriz polimérica generando una distribución completamente aleatoria.

En la Figura 1.7 se muestra la clasificación de los nanocompositos polímero-arcillosos según el tipo de dispersión empleado.

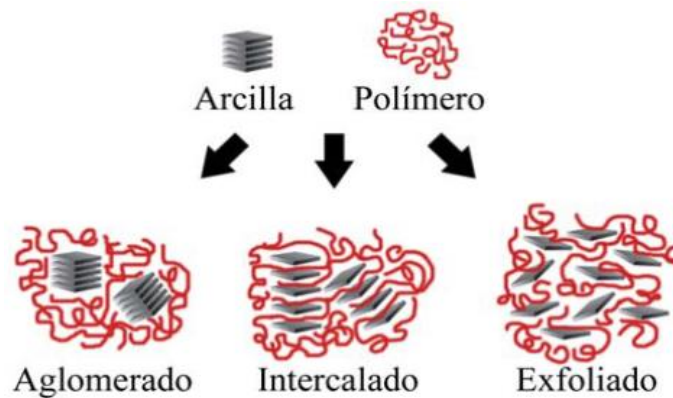


Figura 1.7 Tipos de nanocompositos poliméricos (Urquiza y Rulduà, 2009).

1.3.1 Matrices poliméricas

Se le denomina matriz polimérica al componente que se encuentra en mayor proporción en el composito. En general están constituidas por compuestos orgánicos de elevado peso molecular, producto de reacciones de polimerización por adición o condensación de diferentes compuestos base, las cuales influyen en las propiedades mecánicas y de fabricación de los compositos (Urquiza y Rulduà, 2009).

Las matrices pueden estar formadas por polímeros sintéticos como el polipropileno, el alcohol polivinílico, la poli(4-vinilpiridina-co-estireno), y la poliacrilamida, que unidas a una fase dispersa son capaces de aumentar su propiedades mecánicas y ser eficientes en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Unuabonah y Taubert, 2014).

Sin embargo, existe otra alternativa que son los polímeros naturales como el alginato y el quitosano, los cuales son usados en la preparación de matrices biodegradables para la formación de compositos. Estos materiales han sido probados para la remoción de metales pesados y como bactericidas en soluciones acuosas (Barreca *et al.*, 2014).

Particularmente, la matriz formada de alginato es altamente versátil, biocompatible y no tóxica para la protección de componentes activos, microorganismos, pH, oxígeno y luz (Pasin *et al.*, 2012). Cuando ésta se une a la fase dispersa, se puede crear un biocomposito, este término se debe a que es un compuesto biodegradable, por lo que durante su uso se reducen la generación de residuos y se considera amigable con el ambiente.

1.3.2 Compositos con matrices de alginato

El alginato es un polisacárido estructural de las algas, su nombre genérico se debe a las sales del ácido algínico las cuales son solubles en agua y pueden precipitar en presencia de cationes polivalentes tales como Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (Lencina *et al.*, 2013).

Actualmente el alginato es obtenido de las algas como la *Laminaria digitata*, *Laminaria hyperborea* y la *Macrocystis pyrifera*. Su estructura es una mezcla compleja de poli (ácido manurónico) bloques M, poli (ácido gulurónico) bloques G, y una combinación de ambos bloques (M-G) Figura 1.8.

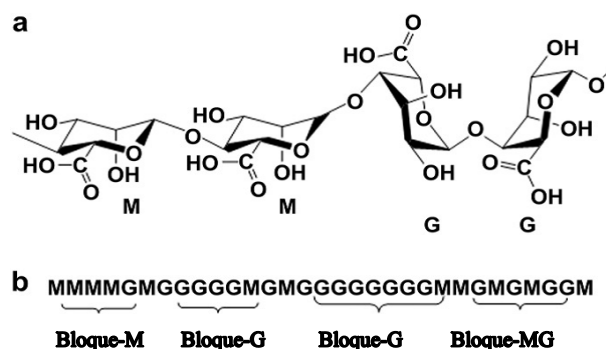


Figura 1.8 Estructura del alginato: a) conformación en cadena y b) distribución en bloques (Pawar y Edgar, 2012).

Su solubilidad depende considerablemente del estado de la cadena principal del grupo carboxilo, la fuerza iónica del medio y el pH del disolvente. El proceso de

gelación se da por la interacción de su estructura con los cationes divalentes, entre diversos cationes, el Ca^{2+} ha recibido una atención particular, ya que se forma una estructura de "caja de huevo" única entre los iones Ca^{2+} y los bloques G (Lencina *et al.*, 2013).

La reticulación con calcio se puede dar por el método de difusión, en el cual los iones se difunden en la solución de alginato (Pawar y Edgar, 2012). Por lo general se deja caer gota a gota una solución de alginato de sodio en una solución de CaCl_2 .

Este método de difusión es usado en la formación de matrices de alginato para la síntesis de compositos polímero-arcillosos, ya que se dispersan las láminas de sílice en la solución de alginato bajo condiciones controladas de temperatura, pH y agitación (Taleb *et al.*, 2012).

Las arcillas dispersadas tienen que estar en una menor proporción a la matriz, puesto que en concentraciones mayores de arcilla, éstas tienden a no quedar retenidas o a liberarse del composito. Es por esto que las concentraciones más adecuadas de la arcilla se han reportado entre el 1 y 5% en masa respecto al alginato. Al igual se puede obtener un alto grado de dispersión de las arcillas en la matriz polimérica, cuando se tienen bajos contenidos de arcilla (Alboofetileh *et al.*, 2013).

Cuando las arcillas se unen con las matrices de alginato, forman los biocompositos. Una de las características que se tienen en cuenta en la formación de estos biocompositos, es su estabilidad térmica, y ésta puede verse influida por las propiedades de las arcillas y la intercalación probable del polímero en sus espacios interlaminares.

1.4 Adsorción

La adsorción surge de aquellas fuerzas moleculares insaturadas y desequilibradas que están presentes en la superficie de un sólido. Cuando se pone en contacto la superficie del sólido con un soluto, existe una fuerza de interacción entre ambos, en donde la superficie del sólido tiende a equilibrar estas fuerzas residuales (Ismadji *et al.*, 2015), atrayendo y reteniendo en su superficie las moléculas del soluto.

La adsorción implica la acumulación en la interfase o la concentración de sustancias en una superficie o interfase. El proceso puede ocurrir en una interfase que separa a dos fases, tales como líquido-líquido o líquido-sólido. El material que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama *adsorbato* y la otra fase se llama *adsorbente* (Weber, 2003).

Estas fuerzas de atracción entre el adsorbato y el adsorbente pueden ser fuerzas de van der Waals, donde el adsorbato no está adherido fuertemente al adsorbente lo que tiende a ser un proceso reversible en el que predomina una menor temperatura en el sistema y se alcanza el equilibrio con mayor rapidez. Por el contrario, el adsorbato se puede mantener unido a la superficie del sólido mediante enlaces químicos, su fuerza de adhesión es mayor en comparación con las fuerzas de van der Waals y por lo general se cataloga como un proceso irreversible. A estos dos procesos de adsorción se les clasifica como fisisorción y quimisorción (León y Rodríguez, 2008).

A diferencia de estos dos procesos de adsorción, existe la atracción electrostática entre el adsorbato y el adsorbente, en donde los iones de una solución se concentran en una superficie, siendo la carga del ion un factor importante para esta interacción. A este proceso se le conoce con el nombre de intercambio iónico (Weber, 2003).

1.4.1 Cinéticas de adsorción

El equilibrio de adsorción no se establece instantáneamente, la transferencia de masa de la solución a los sitios de adsorción dentro de las partículas adsorbentes están restringidos por la resistencia de transferencia de masa que determina el tiempo requerido para alcanzar el estado de equilibrio, este tiempo del proceso de adsorción se denomina cinética de adsorción. La cinética de adsorción es necesaria para determinar los mecanismos de transferencia de masa que están limitando la velocidad y para evaluar los parámetros característicos de la transferencia de masa.

El proceso de adsorción puede estar caracterizado por cuatro pasos consecutivos (Worch, 2012):

1. El primero es el transporte del adsorbato desde la fase líquida a la capa límite localizada alrededor de la partícula adsorbente.
2. El segundo es el transporte a través de la capa límite a la superficie externa del adsorbente, denominada difusión de película o difusión externa.
3. El tercer paso es transportar el adsorbato al interior de la partícula adsorbente (denominado difusión intraparticular o difusión interna) por difusión del adsorbato en el poro (difusión de poros) y/o por difusión en el estado adsorbido a lo largo de la superficie interna (difusión superficial).
4. El cuarto paso es la interacción energética entre las moléculas del adsorbato y los sitios de adsorción final del adsorbente.

Para predecir la cinética que existe en el proceso de adsorción del contaminante, se han desarrollado modelos que permiten evaluar esta interfase. Un ejemplo es el modelo de pseudo-primer orden descrito por Lagergren, comúnmente utilizado para adsorbentes homogéneos, en el cual supone que a cada ion se le asigna un sitio en el material adsorbente (Hassani *et al.*, 2015; Tan y Hameed 2017).

La ecuación que describe al modelo es:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{ec. (1.1)}$$

En donde q_e es la capacidad de adsorción al equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_t es la cantidad de sorbato sorbido en un tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y k_1 es la constante de pseudo-primer orden (min^{-1}).

Integrando la ecuación anterior:

$$\int \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_1 \int dt \quad \text{ec. (1.2)}$$

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t \quad \text{ec. (1.3)}$$

Aplicando las condiciones $q_t = 0$, $q_t = q_t$ y $t = 0$, $t = t$ se tiene que:

$$\ln(q_e - q_t) - \ln(q_e) = -k_1 t \quad \text{ec. (1.4)}$$

$$\ln \frac{q_e - q_t}{q_e} = -k_1 t \quad \text{ec. (1.5)}$$

$$q_e - q_t = q_e e^{-k_1 t} \quad \text{ec. (1.6)}$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{ec. (1.7)}$$

Otro ejemplo es el modelo de pseudo-segundo orden desarrollado por Ho y McKay, donde asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente (quimisorción), sin embargo este proceso involucra varios mecanismos, incluyendo químicos e interacciones electrostáticas entre las moléculas del adsorbato y grupos funcionales en la superficie del

adsorbente (Hassani *et al.*, 2015; Ho y McKay, 1999), la ecuación que describe a este modelo es:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{ec. (1.8)}$$

Integrando la ecuación:

$$\int \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 \int dt \quad \text{ec. (1.9)}$$

$$\frac{1}{q_e - q_t} = k_2 t \quad \text{ec. (1.10)}$$

Aplicando las condiciones $q_t = 0, q_t = q_t$ y $t = 0, t = t$ se tiene que:

$$\frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} = k_2 t \quad \text{ec. (1.11)}$$

$$\frac{q_e - (q_e - q_t)}{(q_e - q_t)q_e} = k_2 t \quad \text{ec. (1.12)}$$

$$\frac{q_t}{q_e - q_t} = q_e k_2 t \quad \text{ec. (1.13)}$$

Elevando a la -1 se tiene que:

$$\frac{q_e - q_t}{q_t} = \frac{1}{q_e k_2 t} \quad \text{ec. (1.14)}$$

$$\frac{q_e}{q_t} = 1 + \frac{1}{q_e k_2 t} \quad \text{ec. (1.15)}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{ec. (1.16)}$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden en ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), q_e es la capacidad de sorción al equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y q_t es la cantidad de sorbato sorbido en un tiempo t por unidad de masa de material adsorbente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

El modelo de segundo orden (Elovich) describe la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, aunque también se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas, la ecuación generalmente se expresa como (Ho, 2006; Chien y Clayton, 1980).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad \text{ec. (1.17)}$$

Asumiendo que $q_t = 0$ y $t = 0$, la integral queda como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad \text{ec. (1.18)}$$

La forma simplificada de esta ecuación (Chien y Clayton, 1980), asumiendo $\alpha\beta t \gg 1$ y aplicando las condiciones $q_t = 0$ cuando $t = 0$ y $q_t = q_t$ cuando $t = t$, se puede expresar como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{ec. (1.19)}$$

Donde q_t es la cantidad de contaminante removido en el tiempo t por el material adsorbente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), α y β son los parámetros de la ecuación de velocidad de Elovich, α es la constante de velocidad de sorción del contaminante ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), β es la constante de desorción del contaminante ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y t el tiempo (h).

Finalmente, el modelo de difusión intraparticular, es a menudo utilizado en las cinéticas de adsorción para identificar el paso limitante de la velocidad de este proceso, este modelo es expresado por la ecuación:

$$q_t = k_i t^{0.5} + C_i \quad \text{ec. (1.20)}$$

Donde q_t es la cantidad de contaminante removido en el tiempo t por el material sorbente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), k_i ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-0.5}$) es la constante de velocidad de la etapa i , y se obtiene de la pendiente de la línea recta de q_t vs $t^{0.5}$. C_i es la intercepción de la etapa i , es una constante que da una idea sobre el espesor de la película líquida que rodea al adsorbente. Si ocurre la difusión intraparticular, q_t vs $t^{0.5}$ será lineal y si la gráfica pasa a través del origen, entonces el proceso limitante de la velocidad es únicamente debido a la difusión intraparticular (Zaghouane *et al.*, 2014).

1.4.2 Isotermas de adsorción

El proceso de adsorción en un sistema sólido-líquido se debe a la separación del soluto de la solución y su concentración en la superficie del sólido, hasta que establece un equilibrio dinámico en la superficie, entre la concentración de soluto que permanece en solución y la concentración superficial del soluto (Weber, 2003). Las isotermas de adsorción describen la interacción que hay entre el adsorbato y el adsorbente, ya que dan información acerca de la naturaleza de la adsorción.

Los equilibrios de adsorción de un sistema son descritos por las isotermas de adsorción. Varias isotermas de adsorción que originalmente se desarrollaron para la adsorción en fase gaseosa se han utilizado para correlacionar los equilibrios de adsorción de diversas sustancias en fase líquida en minerales arcillosos.

El modelo de Langmuir asume que la adsorción se da en monocapa sobre la superficie del adsorbente conteniendo un número finito de sitios definidos de adsorción sin transmigración de adsorbato en el plano de la superficie del adsorbente (Oladipo y Gazi, 2014; Alkaram *et al.*, 2009). Esta isoterma puede ser descrita en su forma no lineal como:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{ec. (2.7)}$$

En su forma lineal como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{ec. (2.8)}$$

En donde q_e es la cantidad de adsorbato sorbido por unidad de peso de adsorbente en ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e es la concentración de adsorbato en la solución al equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_{max} es la concentración de adsorbato adsorbido por unidad en peso de adsorbente requerido para obtener una monocapa ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y K_L es la constante de adsorción de Langmuir dada en ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$).

La isoterma de Freundlich no considera la existencia de una monocapa homogénea, sino una superficie heterogénea, esta isoterma es típicamente aplicada para una adsorción en multicapas (Oladipo y Gazi, 2014; Ho, 2003).

En su forma no lineal se expresa como:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{ec. (2.9)}$$

En su forma lineal:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \left(\frac{1}{n}\right) \log(C_e) \quad \text{ec. (2.10)}$$

Donde el parámetro de K_F indica la capacidad de adsorción del adsorbente ($\text{L}^{1/n}/(\text{g}\cdot\text{mg}^{1/n-1})$), C_e es la concentración de adsorbato en la solución ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_e es la concentración del adsorbato removida por el adsorbente en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) mientras n indica el factor de heterogeneidad del sistema.

Existe otro modelo en donde se presenta una combinación de los modelos de Langmuir y de Freundlich que fue descrito por Sips, este modelo se basa principalmente en que el material es heterogéneo y las fuerzas de adsorción corresponden a una quimisorción en mayor medida.

$$q_e = \frac{KC_e^{1/n}}{1+aC_e^{1/n}} \quad \text{ec. (2.11)}$$

Donde q_e es la concentración del adsorbato removida por el adsorbente en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e es la concentración del adsorbato en la solución en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K es la constante relativa a la afinidad ($\text{L}^{1/n}/(\text{g}\cdot\text{mg}^{1/n-1})$), a es una constante empírica (adimensional) y n indica la intensidad del adsorbato por el adsorbente (Torres-Pérez *et al.*, 2008; Foo y Hameed, 2010).

1.5 Métodos de caracterización

Las técnicas de caracterización para diferentes materiales son herramientas que ayudan a proporcionar información de sus propiedades como su estructura, composición y morfología, para posteriormente comprender su comportamiento frente a especies químicas, como por ejemplo contaminantes orgánicos.

Dentro de las técnicas que se aplican para la caracterización de las arcillas y los compositos se encuentran: Espectroscopia de Infrarrojo (IR), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS), el método de superficie de contacto (método BET) y Difracción de Rayos X (XRD) que se mencionan a continuación.

1.5.1 Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La Espectroscopia Infrarroja es una técnica analítica instrumental que permite conocer los principales grupos funcionales de un compuesto a través de la radiación infrarroja absorbida por los enlaces de una molécula, lo que ocasiona una modificación en sus niveles energéticos vibracionales, como resultado de la interacción radiación-materia.

Estas vibraciones corresponden a las categorías básicas de tensión y flexión. Una vibración por tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones por flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijera, de oscilación, de balanceo y de torsión (Wade, 2004). Entre más pequeño sea el átomo, mayor serán las frecuencias vibracionales.

1.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite hacer un barrido de la superficie de los materiales, en donde la muestra es irradiada con un haz de electrones de alta energía que genera varios tipos de señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos x característicos, electrones Auger y catodoluminiscencia, que se llevan a un tubo de rayos catódicos. En este tubo la señal barre la pantalla de una manera sincronizada con el movimiento del haz electrónico sobre la muestra formando una imagen punto a punto de la superficie (Leng, 2013).

Para analizar una muestra en el microscopio de barrido se requieren condiciones de vacío en el interior del microscopio, ya que de lo contrario los electrones pueden ser dispersados por las moléculas de aire. Además se obtienen mejores resultados con

muestras conductoras o convertidas en conductoras mediante un recubrimiento con un material conductor, generalmente grafito, oro o aluminio (Melgarejo *et al.*, 2010). La composición química elemental se determina mediante EDS, que es una técnica semicuantitativa, la cual se fundamenta en que un haz de electrones colisiona con los electrones de las capas más internas de los átomos de la muestra y saca un electrón de su sitio, con lo que se crea una vacancia, la cual es ocupada por un electrón de las capas más externas. La transición de ese electrón de la capa externa a una interna genera radiación X, donde el detector de rayos X de dispersión de energía recoge un único espectro emitido por todos los elementos de la muestra a la vez. Para que se originen todas estas transiciones, los átomos deben tener electrones suficientes para producir todas las capas necesarias de electrones (Morales *et al.*, 2015).

La principal ventaja del análisis por dispersión de energía es su rapidez, debido a que el espectrómetro recoge simultáneamente todas las radiaciones características de los elementos presentes en la muestra.

1.5.3 Difracción de rayos X (XRD)

En esta técnica se hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra dando lugar a una difracción (interferencias entre los rayos) donde se espera que un número significativo de partículas orientadas en todas las direcciones posibles cumplan la ley de Bragg de la reflexión para todos los espacios interlaminares. Esta ley establece que los rayos X se reflejen sobre los planos reticulares de los cristales formando un ángulo θ , que está en función de la longitud de onda y de los valores de sus espaciados d_{hkl} , con la obtención de estos valores se puede identificar la muestra, puesto que cada material está caracterizado por una serie de valores de d_{hkl} . (Guinebretière, 2013). Los valores de d_{hkl} corresponden al espaciado de cada sucesión de planos paralelos de la red cristalina de cada compuesto.

Esta técnica puede identificar cualitativamente y cuantitativamente los compuestos cristalinos, basado en que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único.

1.5.4 Área específica por el método BET

El método BET para la determinación de la superficie interna se basa en la adsorción de un gas inerte a baja temperatura (típicamente adsorción de nitrógeno a 77 K) sobre la superficie del material y en las paredes de los poros que están accesibles al gas, subsecuentemente se aplica la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Este modelo de isoterma se basa en la suposición de una adsorción en multicapa sobre un adsorbente no poroso con superficie energéticamente homogénea sin interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas (Worch, 2012).

En general el área específica es la superficie por donde un sólido interactúa con lo que le rodea, ya sea gas, líquido u otro sólido. El estudio de éste fenómeno permite determinar por un lado la superficie específica de las partículas sólidas que componen la muestra y la porosidad dentro de un rango muy determinado de tamaños de poro En la Tabla 1.3 se muestra la clasificación de poros según la IUPAC

Tabla 1.3 Clasificación de poros de la IUPAC (Worch, 2012).

Clase de poro	Alcance del radio del poro
Macroporos	>25 nm
Mesoporos	1 nm - 25 nm
Microporos	< 1 nm

2. MÉTODO

La metodología que se desarrolló en este trabajo se presenta en la Figura 2.1.

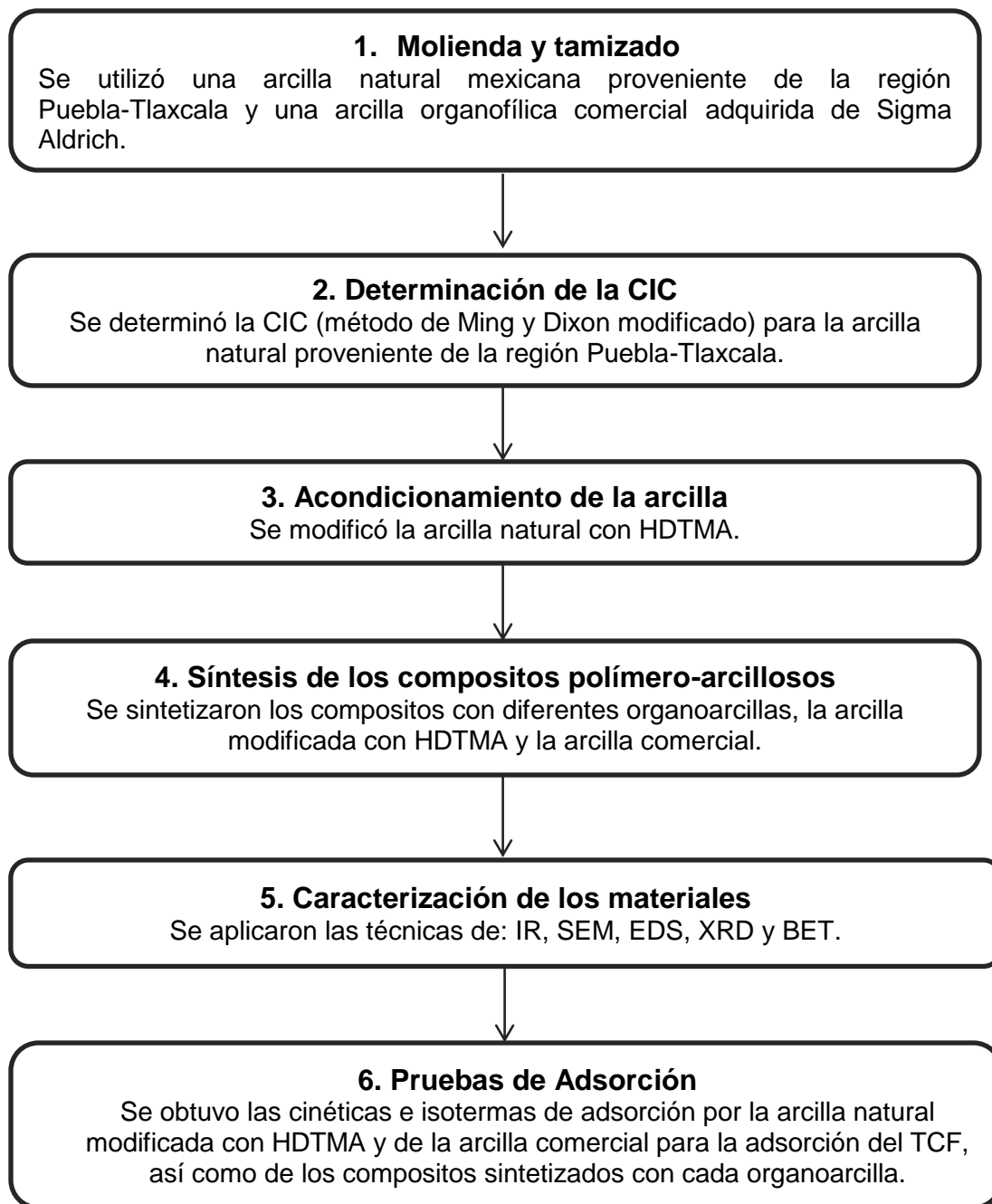


Figura 2.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

2.1 Materiales

Se utilizó una arcilla natural que fue extraída de un yacimiento de la región Puebla-Tlaxcala, identificada por el proveedor como EXQU 1060 y una arcilla comercial (montmorillonita) adquirida de Sigma Aldrich, modificada con una sal cuaternaria de amonio de Dimetildialquilamonio (C_{14} - C_{18}), para evaluar y comparar sus propiedades adsorbentes, además de sintetizar los compositos para la remoción del TCF.



Figura 2.2 Arcilla natural de la región Puebla-Tlaxcala.

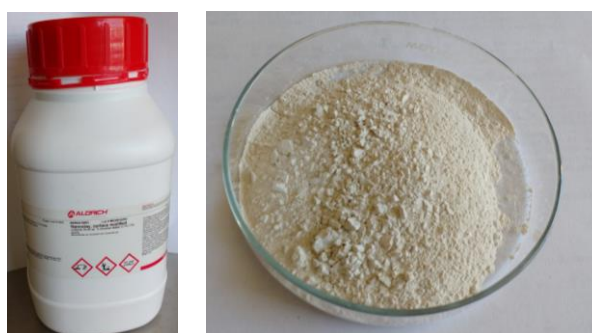


Figura 2.3 Arcilla comercial adquirida de Sigma Aldrich.

Las arcillas se molieron en un mortero de ágata y se hicieron pasar por un tamiz de malla 325 (0.045 mm), posteriormente se pusieron a sequedad a 60 °C por 3 h y se almacenaron en frascos de polietileno. A la arcilla natural se le denominó “**APueN**” y a la arcilla comercial “**AS**”.

2.2. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla natural APueN

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó para la arcilla natural APueN, aplicando el método de Ming y Dixon modificado, el cual fue utilizado por Díaz-Nava *et al.*, (2012).

Se colocó 1 g de la arcilla APueN en un frasco de vidrio con 10 mL de una disolución de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ de concentración 1 N (pH 5) a condiciones de 25 °C y 100 rpm en un baño de agitación continua por un lapso de 18h, una vez transcurrido este tiempo se procedió a decantar el sobrenadante y la muestra sólida se puso en contacto con 20 mL de una disolución de KCl de concentración 1 N (pH 7) por 18 h (esto se realizó dos veces con la disolución de KCl), el sobrenadante se colocó en un frasco de polietileno y se acidificó con H_2NO_3 grado INSTRA, hasta un pH de 2, posteriormente se realizaron lavados continuos a la muestra sólida con agua desionizada hasta asegurar que los iones cloruros no estuvieran presentes. Para ello se preparó una disolución de AgNO_3 a 0.1 M con la que se verificó la ausencia de estos iones.

Por último la muestra se puso a sequedad a 40 °C por 24 h y se pesaron 100 mg, que fueron colocados en 5 mL de una disolución de CsCl de concentración 0.2 N sin ajuste de pH en un baño ultrasónico por 10 min, posteriormente se centrifugó y se separó el sobrenadante ajustándolo a un pH de 2 (esto se realizó tres veces).

Los sobrenadantes se analizaron por Absorción Atómica (AA) para cuantificar los cationes Na^+ presentes en la arcilla APueN y determinar su CIC (expresada en meq / 100 g), parámetro importante para la modificación de la APueN con el surfactante HDTMA.

Para la arcilla comercial **AS** no se determinó su CIC, debido a que la arcilla ya se encuentra modificada con el surfactante Dimetildialquilamonio.

2.3 Modificación de la arcilla natural APueN con HDTMA

El método que se utilizó para la modificación de la arcilla APueN es el reportado por Toledo *et al.*, (2015).

Una vez realizado el tamizado de la arcilla (APueN) se puso en contacto 50 g del material en 500 mL de una solución de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) bajo agitación continua por un lapso de 48 h a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ y 100 rpm. Posteriormente el material fue lavado con agua desionizada a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar el exceso de surfactante y los iones bromuro. Para determinar la ausencia de estos iones se realizó una prueba con nitrato de plata de concentración 0.1 M, hasta la ausencia de precipitado. Una vez libre de iones bromuro se secó a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, se molió y tamizó con un tamiz malla 325 (0.045 mm), a esta arcilla se le llamo “**APueM**”.

Posteriormente se realizó el análisis elemental CHON (determinación de Carbono, Hidrogeno, Oxigeno y Nitrógeno) para la arcilla ApueN y APueM, para cuantificar la cantidad presente de carbono orgánico total antes y después de su modificación con HDTMA. La realización de este análisis se hizo por duplicado para ambos materiales.

2.4 Síntesis de los compositos polímero-arcillosos con las organoarcillas APueM y AS

La síntesis de los compositos polímero-arcillosos se llevó a cabo por el método reportado por Zuñiga *et al.*, (2015).

Se colocaron 5 g de la APueM en 50 mL de agua desionizada a una temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ por una hora, posteriormente se puso en un baño ultrasónico a la misma temperatura para promover su exfoliación. Por otro lado se pesó 1 g de alginato de

sodio que se disolvió en 50 mL de agua desionizada a 60 °C bajo agitación constante durante 2 h. Culminado este tiempo para ambas disoluciones, se mezclaron a una temperatura de 30° C por 2 h más.

Finalmente, la solución de alginato-arcilla se agregó por goteo en una solución de CaCl_2 de concentración 0.1 M (formación de los compositos); posteriormente, se dejaron reposar los compositos por 24 h, y pasado este lapso de tiempo, se cambiaron a una solución de CaCl_2 al 1% en volumen.

A los compositos de la arcilla modificada con HDTMA se le denominó “**CM**” y a los compositos con la arcilla comercial se les denominó “**CS**”. Para los ensayos de adsorción se lavaron los compositos con agua desionizada, para eliminar el exceso de iones cloro.

Para determinar su masa promedio, diámetro y geometría, se tomaron alrededor de 30 muestras en base húmeda y en base seca. Para los obtener los compositos secos, se colocaron los CM y CS en un horno a 30 °C por 72 h.

2.5 Caracterización de los materiales arcillosos y de los compositos polímero-arcillosos

2.5.1 Análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR) de los materiales arcillosos y de los compositos polímero-arcillosos

Se empleó un espectrofotómetro Infrarrojo marca Varian 640IR. Las muestras se analizaron en las regiones de 4000 a 500 cm^{-1} para la arcilla APueN, APueM y AS, así como sus compositos CM y CS.

2.5.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) de los materiales arcillosos y compositos polímero-arcillosos

Se determinó la morfología y la composición elemental de las arcillas (ApueN, APueM y AS) y de los compositos (CM y CS) mediante un análisis semicuantitativo, para lo cual se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-7600F.

2.5.3 Difracción de rayos X (XRD) de los materiales arcillosos

Se determinó la composición mineralógica de las muestra de ApueN, APueM y AS con un difractómetro de polvo de rayos X Rigaku modelo ultima IV, acoplado a un tubo de rayos X con un ánodo de Cu, con un amperaje de 44 mA, con tamaño de paso de 0.02° y una velocidad de $1.5^\circ/\text{min}$.

2.5.4 Área específica por el método BET de los materiales arcillosos y compositos polímero-arcillosos

El área específica de la arcilla natura, las organoarcillas y los compositos polímero-arcilloso se determinó por el método BET. Las muestras de los diferentes materiales (0.2 g) se desgasificaron previamente a una temperatura de 48°C durante 30 h, posteriormente se colocaron en el equipo Micromeritics Gemini 2360. Los datos obtenidos se analizaron con el software del equipo (Belsorp –max), donde se reportó el área superficial, el volumen de poro y el diámetro de poro promedio.

2.6 Cuantificación del TCF

La cuantificación del TCF para las pruebas de adsorción se realizó con el espectrofotómetro UV-Vis marca Perkin-Elmer Lambda 35, donde se determinó la

longitud de máxima absorción (λ_{\max}), haciendo barridos en un intervalo de 200 a 900 nm.

Para cuantificar la concentración en el sobrenadante de las cinéticas se prepararon curvas de calibración con disoluciones de TCF de concentraciones conocidas que fueron para baja concentración de 2 a 10 mg·L⁻¹, para las isotermas se prepararon dos curvas de calibración, una de 5 a 100 mg·L⁻¹ y otra de 40 a 180 mg·L⁻¹. La cantidad de TCF adsorbido fue calculada a partir de la concentración inicial y final en la fase líquida, así como la capacidad de adsorción (q_t) y el porcentaje de remoción mediante las ecuaciones 3.1 y 3.2.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad \text{ec. (3.1)}$$

$$\% \text{ remoción} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} 100 \quad \text{ec. (3.2)}$$

Donde q_t es la cantidad de TCF adsorbida en el tiempo t (mg·g⁻¹), V el volumen de solución (L), C_0 y C_f son la concentración inicial y final del TCF respectivamente (mg·L⁻¹) y m es la masa del adsorbente (g).

2.7 Cinética de adsorción del TCF con los materiales arcillosos y compositos polímero-arcillosos

Para determinar el tiempo de equilibrio en los sistemas organobentonita y compositos polímero-arcillosos en contacto con la solución de TCF, se realizaron las cinéticas de adsorción. El proceso consistió en colocar 100 mg de los materiales en un volumen de 10 mL de la solución de TCF con una concentración de 5 mg·L⁻¹ sin ajuste de pH. Los tiempos de contacto fueron desde 5 min hasta 72 h, los cuales se llevaron a 25 °C y 100 rpm, posteriormente las fases se separaron mediante centrifugación a

4000 rpm por 8 min y el sobrenadante se analizó por la técnica descrita en el punto 2.5. Cada uno de los experimentos se realizó por duplicado.

Para la variación de masa / volumen en la cinéticas de adsorción, se colocaron 20 mg de los materiales con 20 mL de una disolución de TCF a una concentración de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y 100 rpm, colocados a diferentes tiempos de contacto (desde 8 min hasta 72 h).

2.8 Isotermas de adsorción del TCF con las organoarcillas APueM y AS

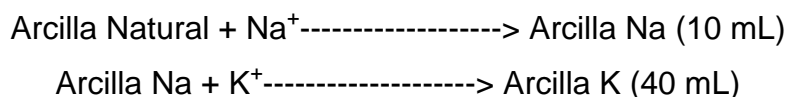
Para determinar la isoterma de adsorción se seleccionaron los materiales que mayor porcentaje de adsorción y menor tiempo de equilibrio alcanzaron en las cinéticas.

Las isotermas de adsorción se realizaron para la APueM y AS, donde se colocaron 20 mL de la solución de TCF a diferentes concentraciones, 20, 40, 80, 120, 160, 180 y $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en 20 mg del adsorbente, en un baño de agitación a 100 rpm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Después de 24 h de contacto, las fases se separaron mediante centrifugación a 4000 rpm por 8 min y el sobrenadante se analizó por la técnica descrita en el punto 2.5. Cada uno de los experimentos se realizó por duplicado.

3. RESULTADOS

3.1 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla natural APueM

Para la determinación de la CIC se tomó en cuenta el proceso de acondicionamiento con dos diferentes soluciones, así como su volumen en los diferentes contactos, para la solución de KCl se utilizó un volumen total de 40 mL, esto con la finalidad de obtener los meq de los cationes sodio correspondientes. El intercambio catiónico de la arcilla puede describirse de la siguiente manera:



Con los resultados obtenidos por Absorción Atómica se determinó la CIC de la arcilla ApueN donde se obtuvo un valor de 186.140 meq/100 g, este valor fue determinante para la modificación de la arcilla, ya que nos indica la cantidad de cationes presentes que pueden ser intercambiados por el surfactante catiónico HDTMA.

De acuerdo con lo reportado por otros autores (Tabla 3.1), la cantidad de miliequivalentes determinados por cada 100 g del material fue mayor, esto se atribuye a otros minerales presentes en la arcilla, como la albita y la cristobalita, que presentan en sus estructuras cationes intercambiables. Se presenta en la Tabla 3.1 la CIC de diversas arcillas tipo bentonita.

Tabla 3.1 Valores de la CIC de diversas bentonitas.

Adsorbente	CIC (meq /100g)	Referencia
Bentonita Mexicana	138.6	Martinez y Leyva., 2017
Montmorillonita de Turquía	159.02	Gürses <i>et al.</i> , 2014
Bentonita de la India	93	Bhatt <i>et al.</i> , 2013
Montmorillonita purificada de una bentonita de Arizona	120	Pálková <i>et al.</i> , 2015
Bentonita de Argelia	90	Zaghouane <i>et al.</i> , 2014
Bentonita APueN	186	Este trabajo

3.2 Modificación de la arcilla ApueN con HDTMA

La arcilla antes y después de su modificación, no presentó ningún cambio en su coloración, ni en su apariencia física, siguió manteniendo el mismo color beige característico de arcillas tipo bentonita.

Debido a la sensibilidad del equipo CHON, la cantidad de carbono reportado no pudo ser cuantificable ya que el exceso de carbono presente en la muestra (APueM) afectó su detección, por lo que solo se consideró el Nitrógeno para calcular el porcentaje de HDTMA intercambiado por cada gramo de arcilla. Los resultados se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Resultados del análisis elemental de CHON.

APueN (%N)	APueM (%N)
0.210	0.654
0.144	0.639
Promedio	
0.177	0.646

Los resultados obtenidos indicaron que el porcentaje de nitrógeno (%N) presente en la arcilla natural fue de 0.177% y para la arcilla modificada con HDTMA de 0.646%, esto representó un incremento de 3.643 veces con respecto a la arcilla natural.

Partiendo del porcentaje en peso del N presente en la arcilla APueM y su proporción correspondiente con el catión HDTMA se estimaron los miliequivalentes de surfactante presente en la muestra, lo que dio un valor estimado de 189.329 meq por cada 100 g de material. Tomando en cuenta el resultado obtenido de la CIC por el método Ming y Dixon modificado para la arcilla natural, ésta presentó un valor de 186.167 meq/100 g, por lo que la cantidad de HDTMA intercambiada en la APueM representó el 101.6% de su CIC.

3.3 Síntesis de los compositos polímero-arcillosos CM y CS

Los compositos se sintetizaron en forma de esfera, de los que se obtuvo una masa promedio de $5.056 \pm 1.377 \times 10^{-3}$ mg y un diámetro de 1.970 ± 0.274 mm para CM húmedos; en cambio para los compositos CS la masa promedio fue de $6.816 \pm 4.413 \times 10^{-4}$ mg y 2.090 ± 0.039 mm de diámetro, cabe señalar que la masa promedio se obtuvo en peso húmedo, Figura 3.1.

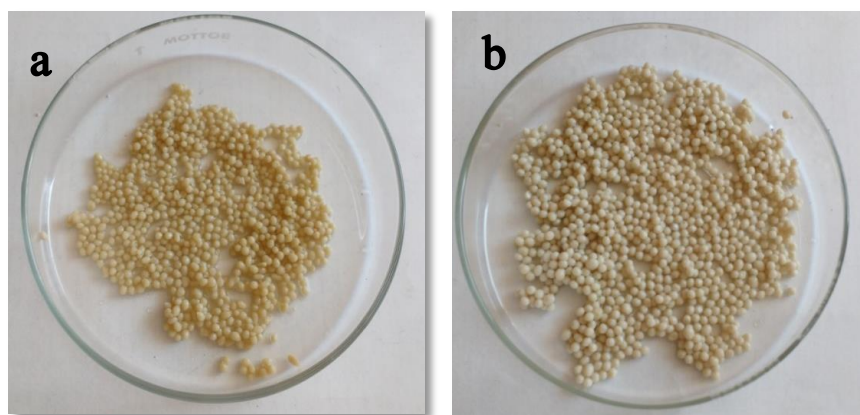


Figura 3.1 Compositos polímero-arcillosos húmedos (a) CM y (b) CS.

Los composites CM y CS no presentaron ningún cambio en su geometría después del secado. El peso promedio para los CM secos fue de $1.030 \pm 2.068 \times 10^{-4}$ mg con un diámetro de 1.343 ± 0.207 mm, y para los CS de $1.153 \pm 4.537 \times 10^{-4}$ mg y 1.117 ± 0.203 mm de diámetro, como se muestra en la Figura 3.2.

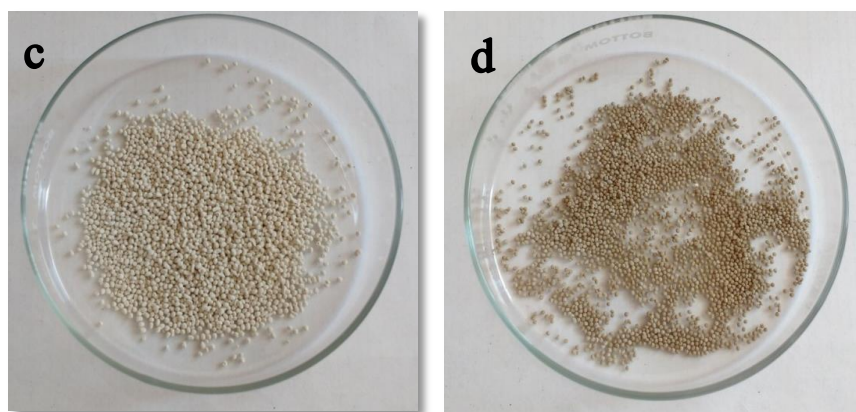


Figura 3.2 Compositos polímero-arcillosos secos (c) CM y (d) CS.

La pérdida de peso para ambos composites CM y CS después del secado fue de 4 a 5 mg (80%), respectivamente, que se relaciona con la cantidad de agua evaporada de los materiales; en cuanto a su diámetro, éstos presentaron una disminución de 0.627 mm (31%) para CM y de 0.973 mm (46%) para CS.

3.4 Caracterización de los materiales arcillosos y compositos polímero-arcillosos

Para las arcillas y los compositos se llevaron a cabo los análisis por Espectroscopia de Infrarrojo (IR), Difracción de rayos X (XRD), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) y el Área específica por el método BET para de determinar su morfología y sus principales componentes, así como identificar sus grupos funcionales.

3.4.1 Análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR) de las organoarcillas y de los compositos polímero-arcillosos

En las Figuras 3.3 y 3.4 se presentan los espectros de infrarrojo de la arcilla natural (APueN), las organoarcillas (APueM y AS), los compositos (CM y CS), el surfactante HDTMA y el alginato, medidos desde los 4000 hasta los 500 cm^{-1} .

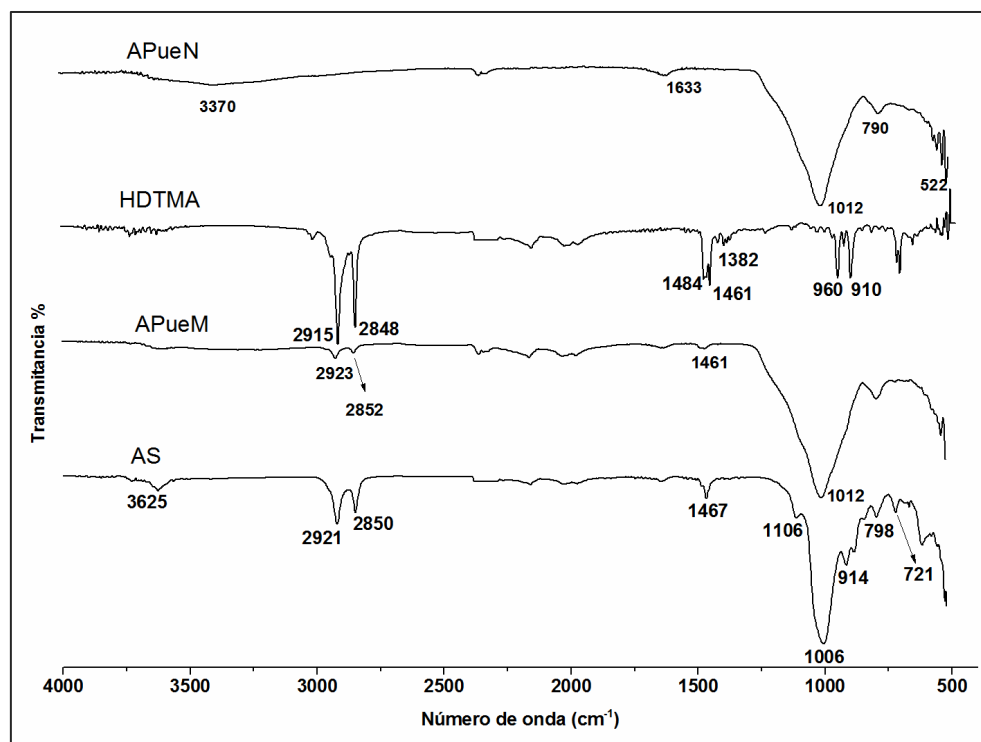


Figura 3.3 Espectro de Infrarrojo del HDTMA, arcilla natural (APueN), arcilla natural modificada con HDTMA (APueM) y arcilla comercial (AS).

Como se puede apreciar, las bandas que se observaron en el espectro de 3625 y 3370 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de estiramiento del grupo funcional OH^- en la arcilla natural, mientras que la banda a 1633 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de flexión de este mismo grupo. Las bandas más intensas aparecieron en 1012 y 1006 cm^{-1} que pertenecen a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O-Si y las

bandas cercanas a 794 y 522 cm^{-1} son vibraciones de flexión del O-Si-O (Zhang *et al.*, 2015).

Para el surfactante HDTMA se localizaron las bandas a 2915 y 2848 cm^{-1} debido a los enlaces C-H de los grupos metilo y metileno de la cadena alifática, en 1484 cm^{-1} las vibraciones de flexión asimétricas que se relaciona con el grupo metilo de $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]$, también se presentó una banda a 1382 cm^{-1} que pertenece a las vibraciones de flexión de los grupos metilo y metileno del HDTMA, mientras las bandas más cercanas a 960 y 910 cm^{-1} pertenecen al enlace C-N (Li *et al.*, 2008).

Para la arcilla modificada (APueM) las bandas que se localizaron entre los 2923 y 2852 cm^{-1} que pertenecen a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos metileno de la cadena alquílica del HDTMA presente en la arcilla, mientras que la banda en 1461 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión de éstos mismos grupos, respectivamente, este cambio en la intensidad se debió a que el surfactante se encuentra intercalado en la arcilla natural.

Para la arcilla comercial (AS) se localizaron dos bandas a 2921 y 2850 cm^{-1} correspondientes a la vibración de estiramiento asimétrico y simétrico del CH_2 cuando hay una intercalación del surfactante que comprende una cadena de entre C_{16} a C_{18} átomos de carbono en la montmorillonita (Zaghouane *et al.*, 2014), la banda de 1467 cm^{-1} debido a las vibraciones de flexión de los grupos metilo y metileno del surfactante Dimetildialquilamonio presente en la arcilla.

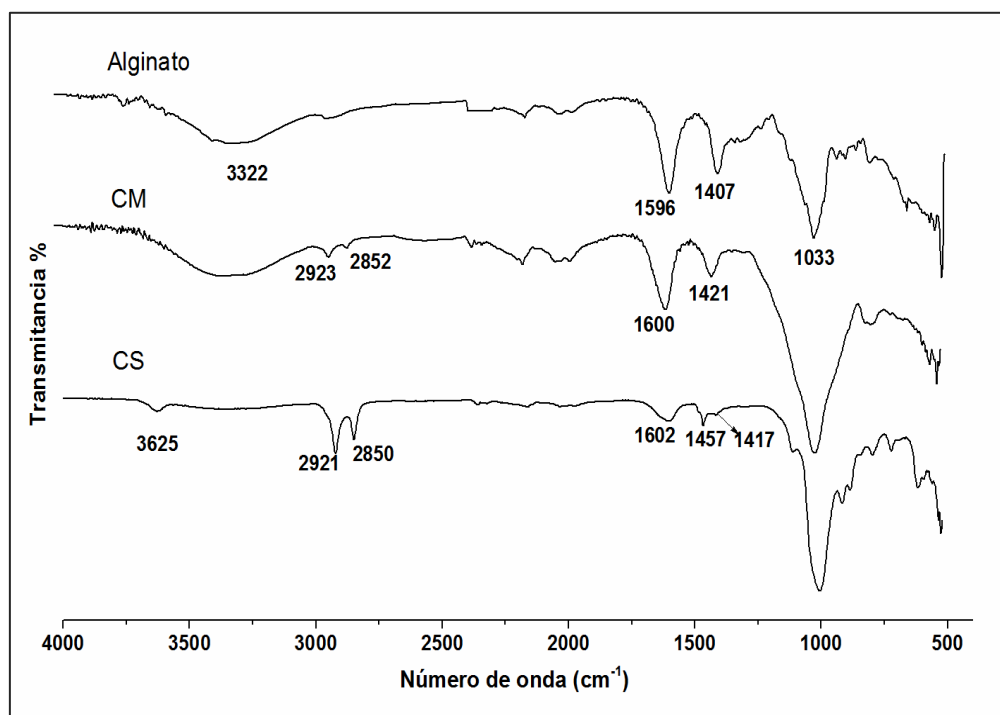


Figura 3.4 Espectro de Infrarrojo del alginato, composites CM y CS.

En la Figura 3.4 se observaron las bandas características del alginato de sodio a 1596 y 1407 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$), respectivamente (Patel *et al.*, 2017) y la banda localizada en 1033 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión del enlace O-H del alginato (Xiao *et al.*, 2014).

Mientras que las bandas de estiramiento localizadas en 1602 y 1600 cm^{-1} , corresponden al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y las bandas de 1421 y 1417 cm^{-1} corresponden al grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$) del alginato que es la matriz de los composites sintetizados CM y CS, este desplazamiento en los picos del grupo $-\text{COO}^-$ del alginato se debió a que el polímero experimentó un proceso de secado (Xiao *et al.*, 2014).

En la Tabla 3.3 se presentan los principales grupos funcionales de las organoarcillas y los composites polímero-arcillosos.

Tabla 3.3 Grupos funcionales de las organoarcillas y de los compositos polímero-arcillosos.

Grupo Funcional	Número de onda cm^{-1}
-OH (ν)	3625, 3370
-CH ₃ , -CH ₂ (ν_{as})	2915, 2923, 2921
-CH ₃ , -CH ₂ (ν_s)	2848, 2852, 2850
[(CH ₃) ₃ N ⁺ -] (ν)	1484
CH ₂ - (δ)	1461, 1467
CH ₃ -R (δ)	1382
Si-O-Si (ν)	1012, 1006
C-N	960, 910
O-Si-O (δ)	794, 522
-OH ⁻	1633
C=O (ν_{as})	1596, 1600, 1602
-COO ⁻ (ν_s)	1407, 1421, 1417

(ν): estiramiento, (δ): flexión, (ν_{as}): estiramiento asimétrico, (ν_s): estiramiento simétrico

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) de los materiales arcillosos y compositos polímero-arcillosos

Las imágenes de la arcilla natural (ApueN), la arcilla natural después de su modificación con HDTMA (ApueM) y la arcilla comercial (AS) se observaron las características morfológicas y de superficie a 2500 y 5000X (Figura 3.5), respectivamente.

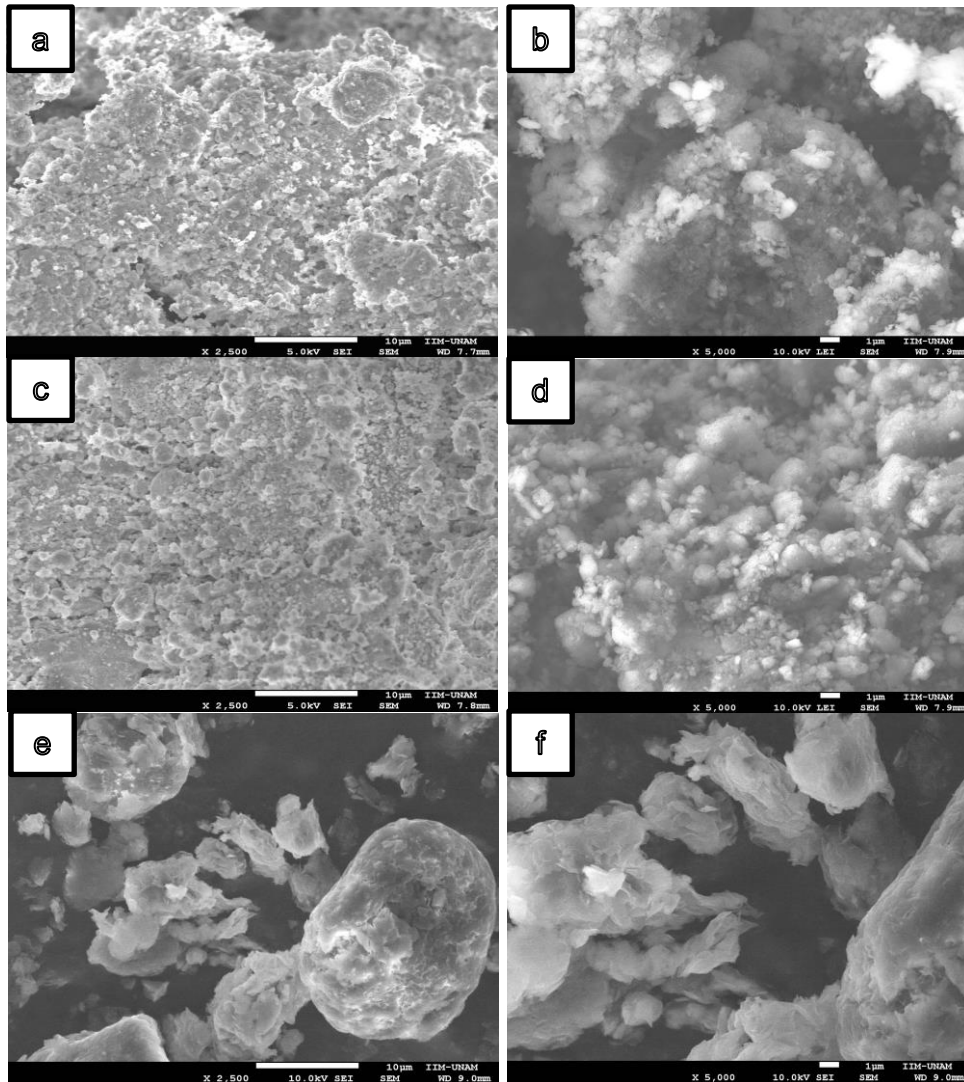


Figura 3.5 Imágenes SEM a, b) de la arcilla natural (APueN), c, d) arcilla modificada con HDTMA (APueM) y e, f) arcilla comercial (AS).

Las imágenes SEM de la arcilla natural APueN (Figura 3.5 a y b) y de la arcilla modificada APueM (Figura 3.5 c y d) presentaron una morfología heterogénea de agregados de partículas de diferentes tamaños, sin embargo, se observó un cambio evidente en la arcilla APueM, ésta presentó cúmulos en su superficie que son atribuidos al surfactante HDTMA, puesto que se encuentra intercambiado en los espacios interlaminares de la arcilla y en la superficie del material.

A diferencia de la APueM la AS es una arcilla comercial conformada principalmente de montmorillonita, por lo que en la Figura 3.5 e y f) se observó la separación de estas láminas apiladas en forma de hojuelas (Naranjo *et al.*, 2015), las cuales presentaron una superficie lisa, características de las organoarcillas del tipo montmorillonita, dicha morfología coincidió con lo reportado por Açışlı *et al.*, (2017), en la modificación de una montmorillonita con diferentes sales cuaternarias de amonio de cadena larga, Cetiltrimetilamonio, Miristiltrimetilamonio, Dodeciltrimetilamonio, Deciltrimetilamonio, Octiltrimetilamonio y Tetrabutilamonio.

En la Tabla 3.4 se presenta la composición elemental por EDS de cada una de las muestras APueN, APueM y AS.

Tabla 3.4 Resultados de EDS de la APueN, APueM y AS.

Elemento	Porcentaje en peso (%)		
	APueN	APueM	AS
O	10.048±0.675	47.789±3.148	42.235±1.745
Mg	1.114±0.118	0.700±0.124	0.870±0.130
Al	3.526±0.542	3.940±0.632	6.595±0.075
Si	25.083±2.942	23.143±3.542	17.065±0.365
K	1.395±0.194	1.292±0.383	-----
Ca	0.939±0.895	-----	-----

La arcilla APueN presentó un mayor porcentaje de silicio, aluminio y oxígeno, que son los elementos que constituyen la estructura de la arcilla; asimismo se encontró la presencia de potasio y calcio, considerados cationes dominantes que participan en el proceso de modificación de la arcilla con el HDTMA, con porcentajes de 1.4% para el potasio y 1% para el calcio respectivamente.

Para la APueM se observó una variación de los cationes presentes en su superficie donde no se encontró la presencia de calcio en las muestras analizadas, lo que indicaría un intercambio catiónico del calcio por el surfactante, sin embargo, cabe

destacar que los mismos elementos determinados por EDS variaron en porcentaje en peso para la AN y para la APueM, lo que demostró que los materiales son altamente heterogéneos, además de considerar que es un análisis semicuantitativo.

Las imágenes por SEM que se muestran en la Figura 3.6 fueron tomadas a 50 y 2500X para la perlas de alginato, los composites CM y CS, respectivamente.

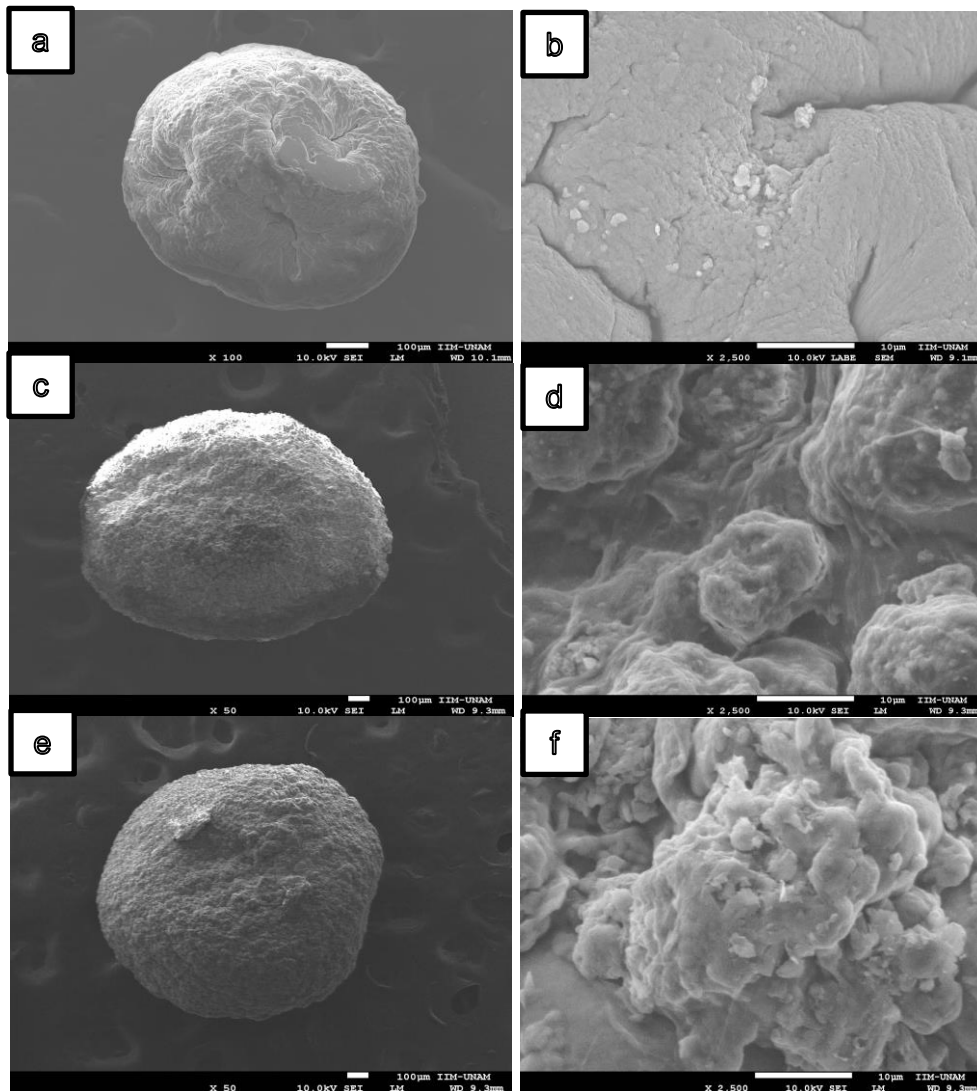


Figura 3.6 Imagen SEM a, b) de la perla de alginato; c, d) composites CM y e, f) composites CS.

Las perlas de alginato (Figura 3.6 a y b) presentaron una superficie rugosa con agrietamientos visibles a lo largo del material, además de pequeñas partículas en su superficie, atribuidas al alginato que no se disolvió completamente; mientras que para el composito CM (Figura 3.6 d), presentó una superficie con pliegues que rodean protuberancias causadas por la intercalación del material arcilloso con el alginato. Asimismo, se observó una distribución homogénea de la arcilla en toda la superficie del composito, como lo reportado por Djebri *et al.*, (2016).

Para los compositos CS (Figura 3.6 e y f) se observó una superficie rugosa con protuberancias visiblemente mayores a los CM, donde el alginato recubrió la superficie de la AS con la que fueron sintetizados, además de presentar poros visibles en su superficie.

Por otro lado, los datos obtenidos mediante el análisis EDS (Tabla 3.5) indicaron que los elementos, aluminio, silicio y oxígeno se encuentran presentes en la arcilla soportada en la matriz de alginato, además de que el porcentaje fue menor en comparación con las organoarcillas.

A diferencia de las arcillas modificadas, en los compositos se encontró el elemento calcio, y esto se debe a que en el proceso de síntesis de los compositos polímero-arcillosos se utilizó el CaCl_2 como agente reticulante.

Tabla 3.5 Resultados de EDS de los compositos CM y CS.

Elemento	Porcentaje en peso (%)	
	CM	CS
O	51.525±1.235	42.780±1.240
Mg	0.655±0.035	0.775±0.035
Al	2.070±0.010	5.545±0.475
Si	14.220±0.690	16.035±1.785
Ca	2.765±0.095	4.555±1.305

3.4.3 Difracción de rayos X (XRD) de los materiales arcillosos

Los difractogramas obtenidos de la arcilla APueN y APueM se muestran en la Figura 3.7 y el difractograma de la AS en la Figura 3.8.

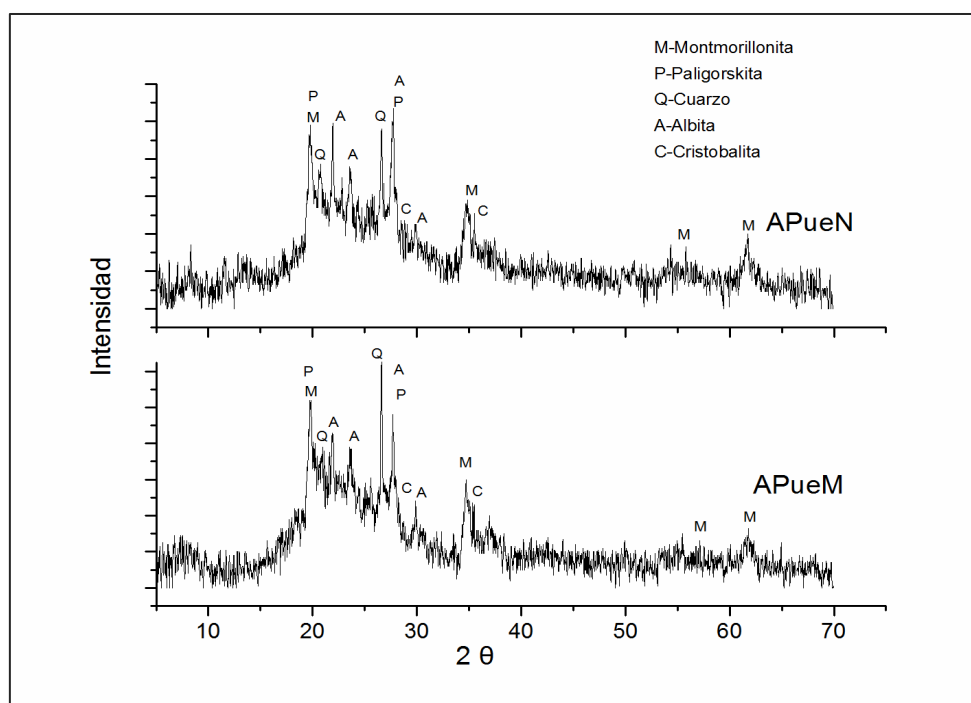


Figura 3.7 Difractograma de la arcilla natural (APueN) y la arcilla modificada con HDTMA (APueM).

Los difractogramas obtenidos del análisis de la APueN indicaron que los componentes que se encuentran presentes son: montmorillonita, paligorskita, albita, cuarzo y cristobalita, que son minerales propios de las arcillas. Para el análisis de difracción de rayos se utilizaron las diferentes tarjetas de difracción correspondientes a la biblioteca PDF (Powder Diffraction Files), albita 00-001-0739, montmorillonita 00-003-0015, paligorskita 00-005-0099, cuarzo 00-005-0490 y cristobalita 00-003-0257, como se puede observar en la Figura 3.7.

De acuerdo a la tarjeta 00-003-0015 perteneciente a la montmorillonita cuenta con una fórmula general $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, clasificada como una bentonita cálcica que contiene una mezcla de minerales, siendo la mayoría feldespatos.

Para la APueM (Figura 3.7) se encontraron los mismos componentes que para la APueN, esto se atribuyó a que no se cambió la estructura del material arcilloso, puesto que el HDTMA se encuentra presente en los espacios interlaminares de la arcilla y en su superficie. Por otra parte no se observó un desplazamiento significativo de los picos pertenecientes a la montmorillonita, esto puede ser debido a que se encuentra en menor cantidad; sin embargo, la presencia de otros minerales en la arcilla contribuyeron con sus cationes en la modificación con el HDTMA, tal es el caso de la paligorskita que cuenta con una CIC de 20 a 30 meq / 100 g.

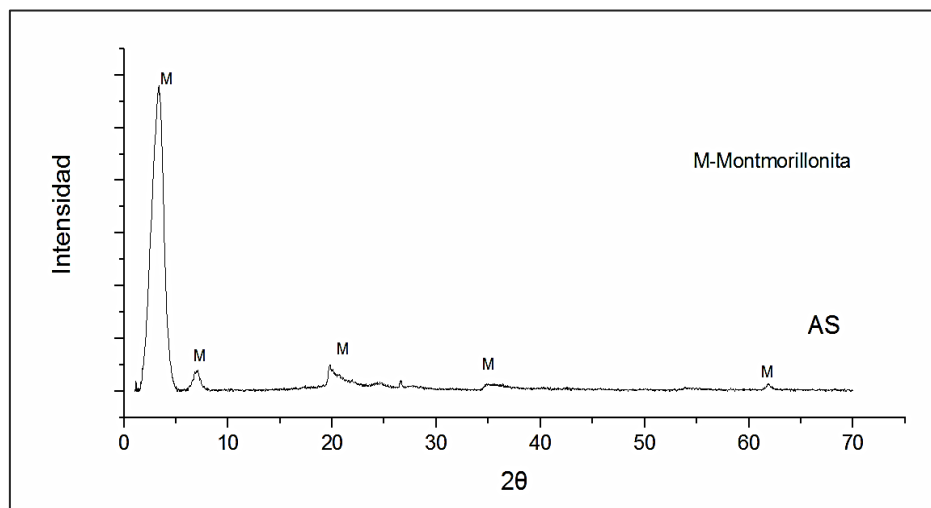


Figura 3.8 Difractograma de la arcilla comercial modificada con Dimetildialquilamonio (AS).

En la Figura 3.8 se observa el difractograma de la arcilla comercial (AS), en el cual se pudieron ver los picos característicos de la montmorillonita que predomina en el análisis de difracción de rayos X, por lo que la arcilla comercial es un material libre de

feldespatos. La tarjeta que se utilizó para el acoplamiento de este material fue 00-029-1499 donde se muestra que la montmorillonita es sódica con fórmula general $\text{Na}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, proveniente de la región de Wyoming, EE.UU.

Comparando ambos difractogramas y las tarjetas empleadas para la detección de la montmorillonita en ambos materiales, se observaron picos característicos de este mineral, sin embargo los difractogramas son diferentes puesto que los materiales no provienen de la misma región, además de que los cationes presentes en sus estructuras laminares pueden definir al material como una bentonita cálcica o sódica, estos cationes son de sumo interés puesto que contribuyen en mayor o menor medida en la modificación con surfactantes catiónicos.

3.4.4 Área específica por el método BET de los materiales arcillosos y compositos polímero-arcillosos

Los valores encontrados para las áreas específicas de las organoarcillas y los compositos polímero-arcillosos por el método BET se muestran en la Tabla 3.6, así como las isotermas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 3.17).

Tabla 3.6 Parámetros obtenidos para las organoarcillas y compositos por el método BET.

	APueN	APueM	AS	CM	CS
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	258.09	76.971	9.948	115.01	3.1562
$V_{\text{P}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.367	0.162	0.017	0.205	0.003
$D_{\text{P}} (\text{nm})$	5.695	8.453	7.027	7.136	4.054

S_{BET} : área específica, V_{P} : volumen total de poro, D_{P} : diámetro promedio de poro

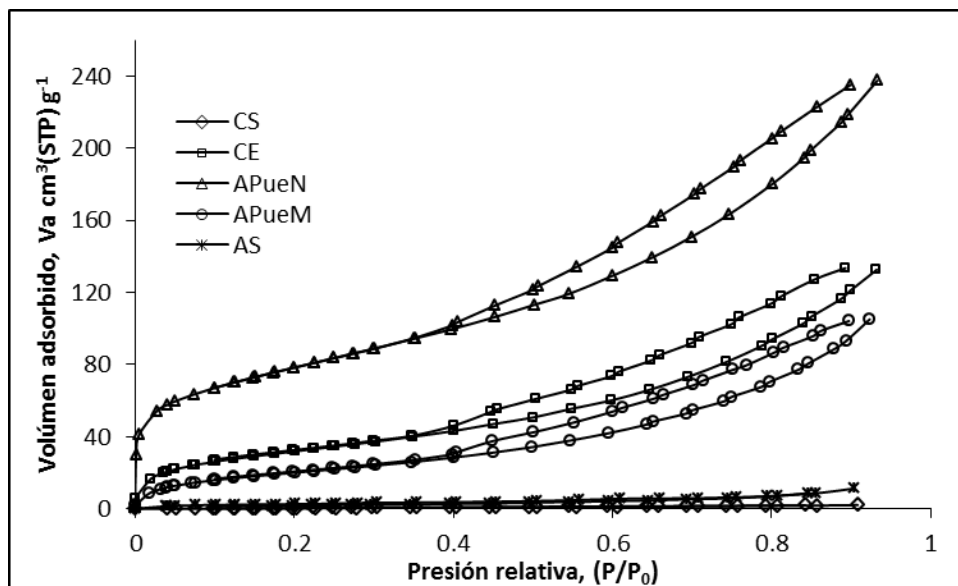


Figura 3.9 Isotherma de adsorción-desorción del N₂ de las muestras de BET.

Como se puede observar en la Tabla 3.6, el área específica de la arcilla natural disminuyó 3.3 veces al ser modificada con el surfactante HDTMA, este fenómeno se atribuyó a que el surfactante ocupó los espacios disponibles de la arcilla e impidió el paso del nitrógeno utilizado en la medición (Zhang *et al.*, 2015).

Por otra parte, el área específica de la AS fue 7.7 veces menor en comparación con la APueM, con un valor de $9.948 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, este valor encontrado se debe a que el surfactante utilizado para su modificación comprende dos cadenas alquílicas largas de entre C₁₄-C₁₈ átomos de carbono, por lo tanto ocupó mayor espacio en la bentonita tipo montmorillonita, sin embargo, el tamaño de la cadena alquílica no es lo único que influyó en el área específica obtenida, sino también la concentración de surfactante utilizada, puesto que si se encuentra por arriba de su CIC, el valor del área específica disminuye, como lo reportado por Mirmohamadsadeghi *et al.*, (2012) en la modificación de una bentonita cálcica con HDTMA a diferentes concentraciones.

Dentro de los valores que se han reportado para el área específica de esmectitas se menciona un valor de 80 a 300 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; sin embargo, se reportan valores más bajos para las bentonitas naturales, como el reportado por Naranjo *et al.*, (2015) para una bentonita natural argentina con un área específica de 56 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Los valores de diámetro de poro encontrados para la arcilla modificada con el surfactante HDTMA presentaron un incremento de 48.4% con respecto a la arcilla natural, esto se atribuye a un enlace hidrofóbico por la aglomeración de grandes grupos alquilo, asociados con la presencia del surfactante de cadena larga en los espacios interlaminares de la organoarcillas y en su superficie (Shattar *et al.*, 2015).

Este mismo fenómeno fue encontrado por Martínez y Leyva (2017), en la modificación una bentonita natural cálcica, con diferentes surfactantes catiónicos, donde el diámetro de poro promedio de la arcilla natural fue de 4.80 nm e incrementó hasta 15.6 nm después de la modificación con HDTMA.

En general los valores de diámetro de poro para las organoarcillas y los composites, oscilan entre un valor de 4 y 8 nm que son valores típicos de los materiales mesoporosos que van de 1 a 25 nm.

Las isothermas de adsorción-desorción del N_2 de las muestras de BET (Figura 3.17) presentaron una isoterma de tipo IV que se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Por lo tanto la histéresis que presentaron los materiales es del tipo H3 que se relaciona con sólidos que presentan agregados de partículas en forma de placas paralelas, lo que da lugar a poros en forma de rendijas, donde predominan mesoporos (Condon, 2006; Hernández, 2003).

3.5 Curva de calibración del TCF

En el barrido realizado de 200 a 900 nm por UV-Vis se identificó la banda de máxima absorción a una longitud de onda (λ) de 290 nm (Figura 3.10). En este caso la banda identificada coincide con lo reportado en la literatura para el TCF (Zaghouane *et al.*, 2014).

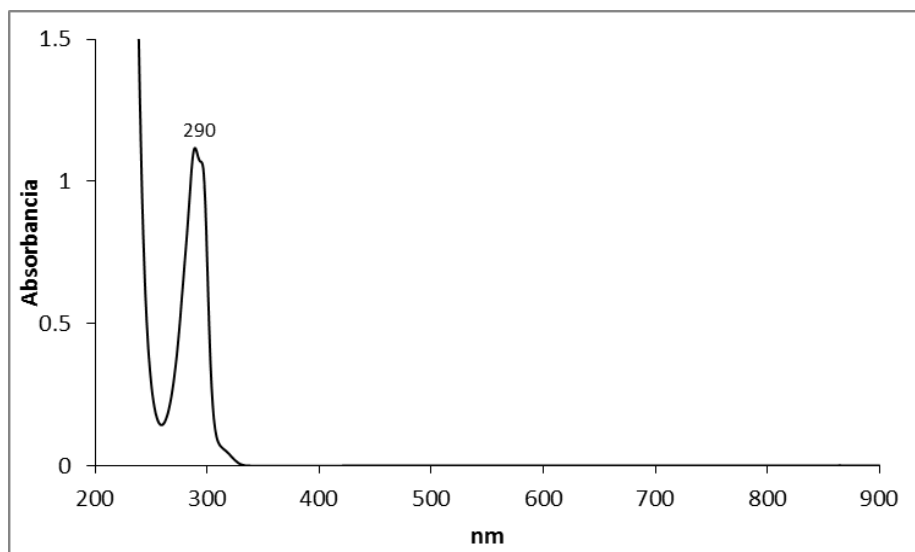


Figura 3.10 Espectro del UV-Vis del TCF en el cual se muestra una $\lambda_{\max} = 290$ nm.

En la Figura 3.11 se muestran los valores de absorbancia y concentración de la curva de calibración que se utilizó para las cinéticas a baja concentración ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y en las Figuras 3.12 y 3.13 las curvas de calibración que se utilizaron para las cinéticas (de 0 a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y para las isotermas a alta concentración (de 0 a $180 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

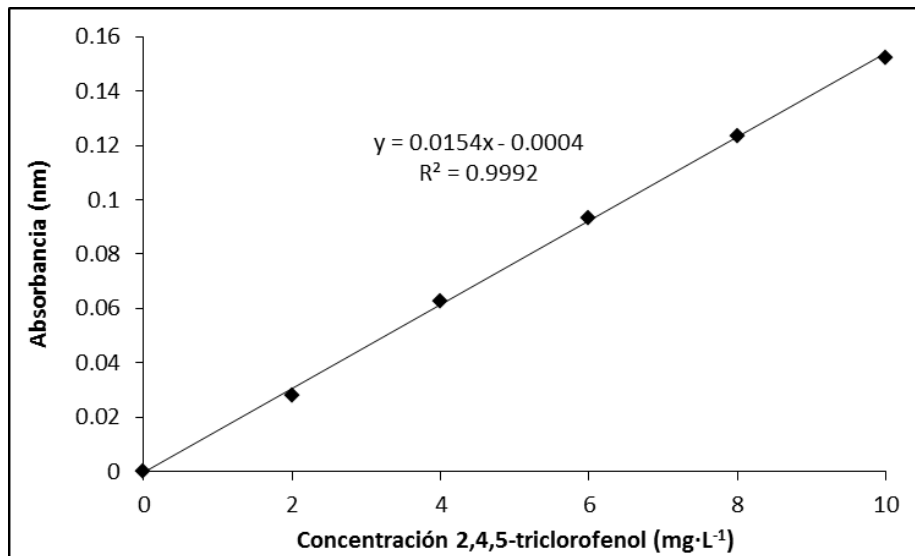


Figura 3.11 Curva de calibración de 0 a 10 mg·L⁻¹ para el TCF en solución acuosa.

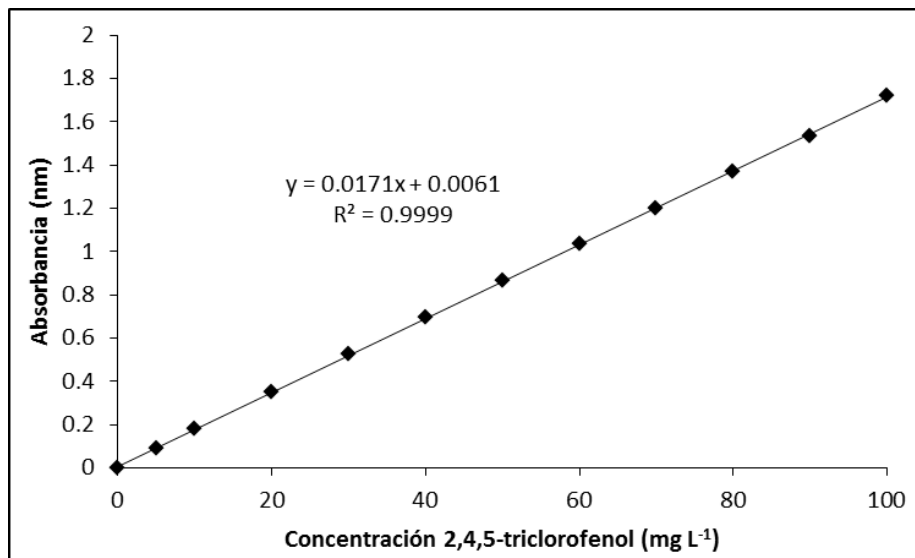


Figura 3.12 Curva de calibración de 0 a 100 mg·L⁻¹ para el TCF en solución acuosa.

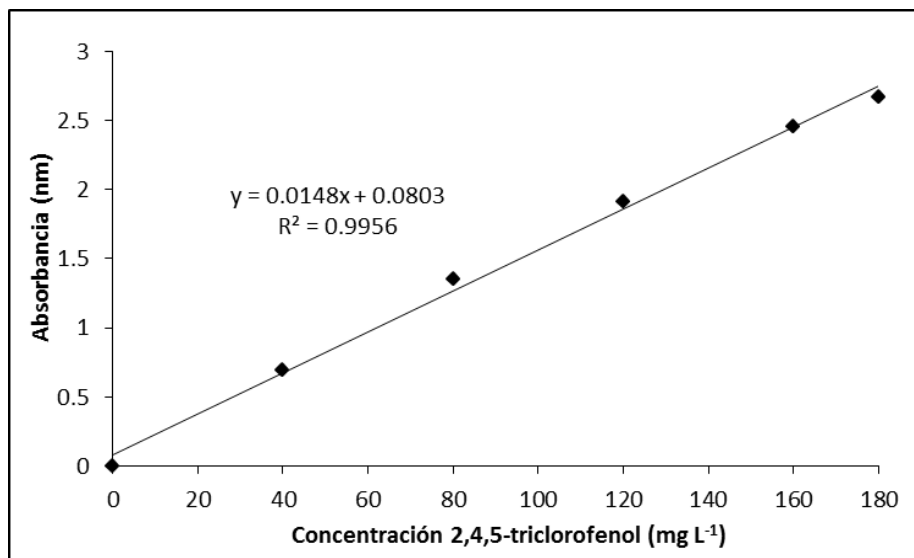


Figura 3.13 Curva de calibración de 0 a 180 mg·L⁻¹ para el TCF en solución acuosa.

En la Figura 3.11 y 3.12 se observó la linealidad que presentaron las curvas de calibración, donde se obtuvieron coeficientes de determinación (R^2) arriba de 0.99, sin embargo en la Figura 3.13 se observó que a concentraciones mayores (a partir de 160 mg·L⁻¹) disminuye la linealidad de la curva de calibración.

3.6 Cinética de adsorción del TCF de las organoarcillas APueM y AS y de los compositos polímero-arcillosos CM y CS

En esta sección se describen los resultados de adsorción de las arcillas y de los compositos sintetizados, que se emplearon para la remoción del TCF.

3.6.1 Cinética de adsorción de la APueM y AS a una concentración inicial de 5 mg·L⁻¹

El estudio de la cinética de adsorción del TCF consistió en determinar la cantidad de compuesto fenólico adsorbido por los materiales evaluados a diferentes intervalos de

tiempo, a una concentración inicial (C_0) de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 100 mg de masa y un volumen de 10 mL.

En la Tabla 3.7 se presentan los resultados de la arcilla natural modificada con HDTMA (APueM) y de la arcilla comercial (AS) tipo montmorillonita modificada con Dialquildimetilamonio ($C_{14}\text{-}C_{18}$).

Tabla 3.7 Adsorción del TCF a una C_0 de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, por la APueM y AS a diferentes tiempos.

Tiempo (h)	APueM		AS	
	q_t ($\text{mg}_{\text{TCF}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{APueM}}$)	Remoción (%)	q_t ($\text{mg}_{\text{TCF}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{AS}}$)	Remoción (%)
0.25	0.460 ± 0.014	91	0.476 ± 0.005	95
0.5	0.439 ± 0.006	86	0.469 ± 0.004	94
1	0.451 ± 0.013	92	0.468 ± 0.006	94
3	0.505 ± 0.003	100	0.475 ± 0.005	97
6	0.494 ± 0.002	100	0.468 ± 0.005	94
9	0.471 ± 0.0002	100	0.476 ± 0.002	94
12	0.466 ± 0.004	100	0.492 ± 0.0005	100
15	0.497 ± 0.002	100	0.478 ± 0.005	95
18	0.476 ± 0.001	100	0.496 ± 0.001	100
24	0.497 ± 0.002	100	0.456 ± 0.006	93
36	0.499 ± 0.002	100	0.470	100
42	0.475 ± 0.003	100	0.490	100
48	0.510 ± 0.0003	100	0.472 ± 0.002	100
60	0.531 ± 0.001	100	0.501 ± 0.0005	100
72	0.537 ± 0.001	100	0.531 ± 0.0002	100

Con los datos que se obtuvieron de la cinética de adsorción del TCF para la APueM y la AS se observó que los materiales tienen un comportamiento similar, ya que ambos presentaron altos porcentajes de remoción en el primer tiempo de contacto (15 min),

para la APueM se obtuvo un porcentaje del 91% y para la AS del 95%, esto indicó que existe una velocidad alta en la adsorción del TCF con las organoarcillas.

El tiempo de equilibrio alcanzado para ambas organoarcillas fue de 3 h, con una capacidad de remoción de 0.505 para APueM y de 0.475 para AS, sin embargo no se observó una diferencia importante entre ambos materiales, ya que el porcentaje de remoción fue arriba del 90% en las primeras horas de contacto.

En la Figura 3.14 se muestra la gráfica de los datos obtenidos de la Tabla 3.7 correspondiente a la adsorción del TCF con ambas organoarcillas.

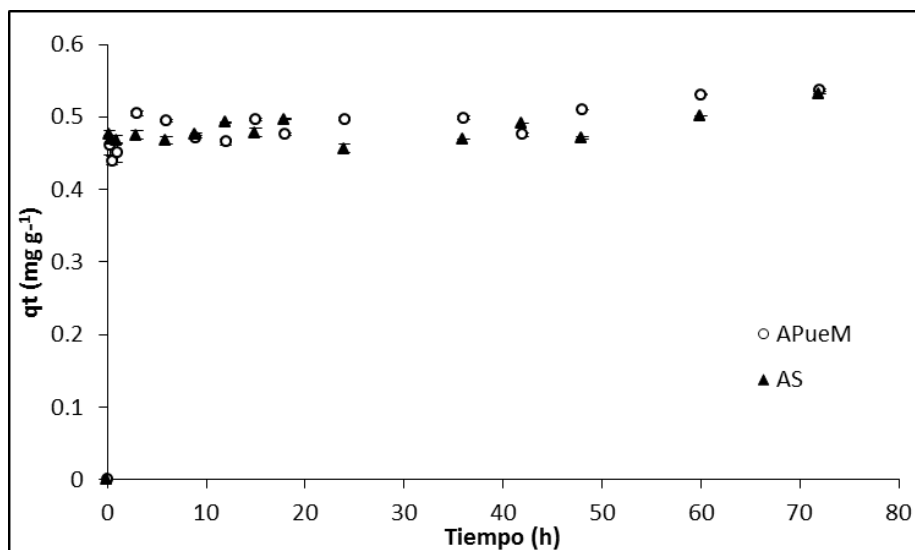


Figura 3.14 Cinética de adsorción del TCF para la APueM y AS a una C_0 de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Se probó el ajuste de los datos experimentales de las cinéticas de adsorción del TCF con las organoarcillas, empleando los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (Lagergren), pseudo-segundo orden (Ho y McKay) y segundo orden (Elovich) con el programa Statistica[®], por análisis de regresión no lineal, los resultados se muestra en las Figuras 3.15 y 3.16.

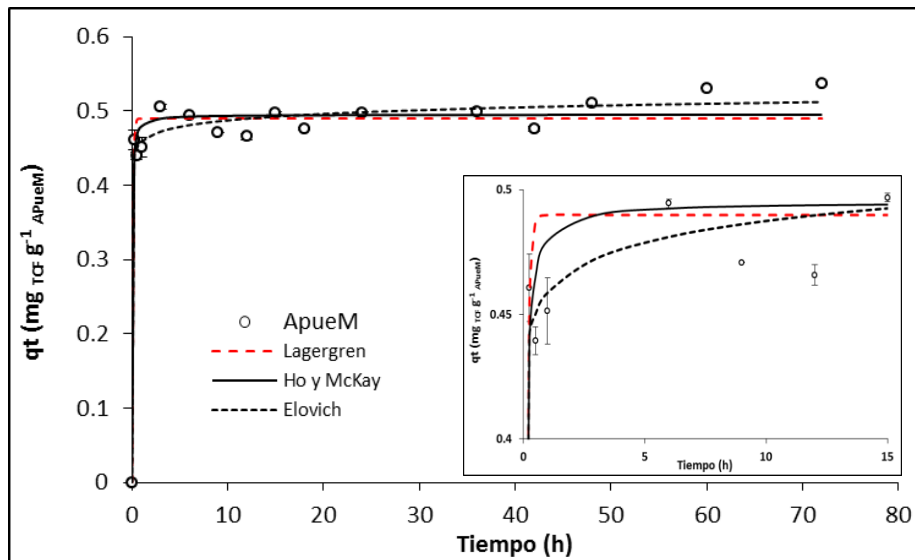


Figura 3.15 Modelos cinéticos aplicados a la adsorción del TCF por la APueM.

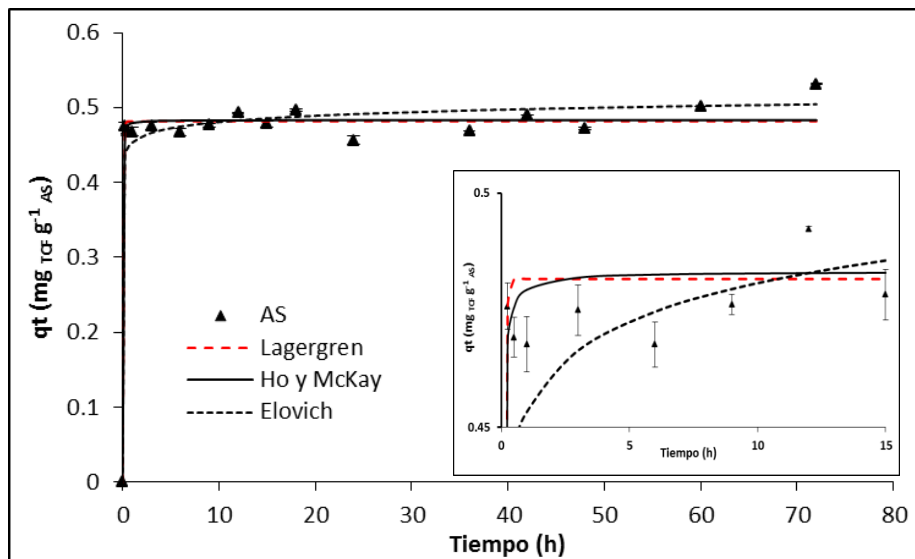


Figura 3.16 Modelos cinéticos aplicados a la adsorción del TCF por la AS.

En ambas Figuras (3.15 y 3.16) se percibe que tanto el modelo de Lagergren y el de Ho tuvieron una tendencia similar, sin embargo, gráficamente se observó que el modelo de Elovich presentó un buen ajuste a los datos obtenidos. Al comparar con lo reportado por otros autores para materiales arcillosos en la remoción de compuestos fenólicos como en el caso de Park *et al.*, (2013a), las condiciones experimentales

empleadas como: temperatura, concentración inicial, masa del adsorbente y volumen del adsorbato son diferentes a las trabajadas en este experimento.

En la Tabla 3.8 se presentan los parámetros obtenidos de los modelos cinéticos antes mencionados.

Tabla 3.8 Parámetros obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos para la adsorción del TCF a una C_0 de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por la APueM y AS.

	q_{exp} $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Lagergren			Ho y McKay			Elovich		
		q_e $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_1 h^{-1}	R^2	q_e $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_2 $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	R^2	α $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	β $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
APueM	0.505	0.489	10.39	0.957	0.495	61.996	0.967	1.070×10^{14}	79.99	0.978
AS	0.475	0.481	17.4	0.978	0.483	254.23	0.979	3.496×10^{14}	83.64	0.972

Los datos obtenidos para la APueM y AS tuvieron un buen ajuste al modelo de Elovich, sin embargo la q_e obtenida con el modelo de Ho y McKay para las dos organoarcillas fueron muy cercanos a la q_e experimental (q_{exp}), con valores de $0.495 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para APueM y de $0.483 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para la AS, con coeficientes de determinación (R^2) de 0.967 y de 0.979, respectivamente, valores ligeramente mayores a los obtenidos con el modelo de Lagergren. Por otra parte, la constante de velocidad K_2 de pseudo-segundo orden, presentó un valor mayor para la arcilla comercial que para la arcilla modificada con HDTMA, este comportamiento se atribuye a la interacción hidrofóbica entre el soluto y el medio orgánico, formado por las largas cadenas del surfactante en el espacio interlamilar (Kim *et al.*, 2005).

Por lo tanto, a partir de las gráficas mostradas en la Figuras 3.15 y 3.16, así como lo observado experimentalmente, se puede decir que el modelo de Ho y McKay es el que mejor se ajustó a los datos experimentales, donde predomina el mecanismo de

quimisorción en el proceso de adsorción del TCF por las organoarcillas AS y APueM a una concentración inicial de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

El modelo de Ho y McKay también ha sido utilizado para describir la adsorción de compuestos fenólicos clorados, como el reportado por Yang *et al.*, (2017). En la prueba de contacto realizada a 24h con ambas organoarcillas después la cinética con el TCF, no se observó la desorción del compuesto fenólico en los sobrenadantes de la solución.

De acuerdo con algunos autores (Park *et al.*, 2013a; Rawajfih y Nsour, 2006; Lin y Chen, 2002), se presenta otro mecanismo para la remoción de compuestos orgánicos con organoarcillas modificadas con surfactantes catiónicos conocido como partición, el cual no puede describirse como una quimisorción, ni como una fisorción, debido a que el mecanismo resulta del cambio de las propiedades de la arcilla, de hidrofílica a hidrofóbica, la cual es ocasionada por las largas cadenas alquílicas de la molécula del surfactante que forman una fase hidrófoba en el espacio interlaminar de la bentonita, donde el compuesto fenólico es capaz de interactuar con estas cadenas alquílicas y no directamente con las superficie del material.

Este mecanismo de partición se presenta comúnmente en la adsorción de compuestos fenólicos, ya que se asemeja a la disolución de contaminantes orgánicos en un disolvente orgánico tal como el octanol y se ve principalmente favorecido cuando la densidad de la carga del surfactante rebasa la CIC del material (Park *et al.*, 2013b).

En el presente trabajo se saturó la arcilla natural con HDTMA por arriba de su CIC, con el fin de garantizar que la mayoría de los sitios disponibles se intercambiaran por el HDTMA, por lo que se pudo favorecer el mecanismo de partición en las organoarcillas. Por otra parte, Li y Bowman (1998) mencionan que si la concentración del surfactante en solución excede la concentración micelar crítica

(CMC), se puede formar micelas en la superficie del material. En el caso de la APueM se empleó una solución 0.049 M de HDTMA, por lo que se excedió la CMC del surfactante (9×10^{-4} M a 25 °C), lo que pudo favorecer la formación de micelas en la superficie del material, aumentando con ello la hidrofobicidad de la superficie de la arcilla APueM.

3.6.2 Cinética de adsorción de los CM y CS base húmeda a una concentración inicial de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

En la Tabla 3.9 se detallan los resultados obtenidos de la cinética de sorción del TCF a una C_0 de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, con los compositos sintetizados con la arcilla modificada con HDTMA (CM) y los compositos con la arcilla comercial (CS) en base húmeda.

En la Tabla 3.9 se observan los porcentajes de remoción para los CM y CS, donde la velocidad de remoción es menor en las primeras horas de contacto. Para los compositos CM el porcentaje de remoción fue del 91% a un tiempo de equilibrio de 24 h, mientras que para los compositos CS se alcanzó el 95% de remoción a un tiempo de 12 h.

Este comportamiento se atribuye al tipo de surfactante con que se encuentran modificadas las arcillas y el lugar de donde provienen, puesto que la AS se encuentra modificada con un surfactante de doble cadena alquílica (Dimetildialquilamonio) entre un 35 a 45%, lo que supone una mejor distribución del surfactante en el espacio interlaminar de este material constituido de montmorillonita principalmente, no así para la APueM que se modificó a partir de un material comprendido de montmorillonita y otros minerales arcillosos (observado en XRD), con un surfactante de una sola cadena alquílica (HDTMA) que fue saturado por arriba del 100% de su CIC.

Tabla 3.9 Adsorción del TCF a una C_0 de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por los CM y CS a diferentes intervalos de tiempo.

Tiempo (h)	CM		CS	
	q_t ($\text{mg}_{\text{TCF}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{CM}}$)	Remoción (%)	q_t ($\text{mg}_{\text{TCF}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{CS}}$)	Remoción (%)
0.25	0.034±0.006	7	0.055±0.008	11
0.5	0.052±0.008	11	0.086±0.008	17
1	0.076±0.018	15	0.150±0.002	29
3	0.171±0.014	33	0.259±0.009	52
6	0.322±0.001	66	0.423±0.024	93
9	0.340±0.017	72	0.424±0.010	94
12	0.367±0.023	81	0.436±0.006	95
15	0.383±0.021	79	0.488±0.007	97
18	0.386±0.006	82	0.482±0.008	95
24	0.456±0.013	91	0.494±0.007	98
36	0.472±0.002	95	0.494±0.003	100
42	0.461±0.003	96	0.471±0.0002	100
48	0.458±0.004	88	0.457±0.002	100
60	0.483±0.001	90	0.452±0.001	100
72	0.479±0.001	90	0.476±0.007	100

A continuación se presenta la Figura 3.17 de los datos graficados de la cinética de adsorción de las organoarcillas APueM y AS, respectivamente.

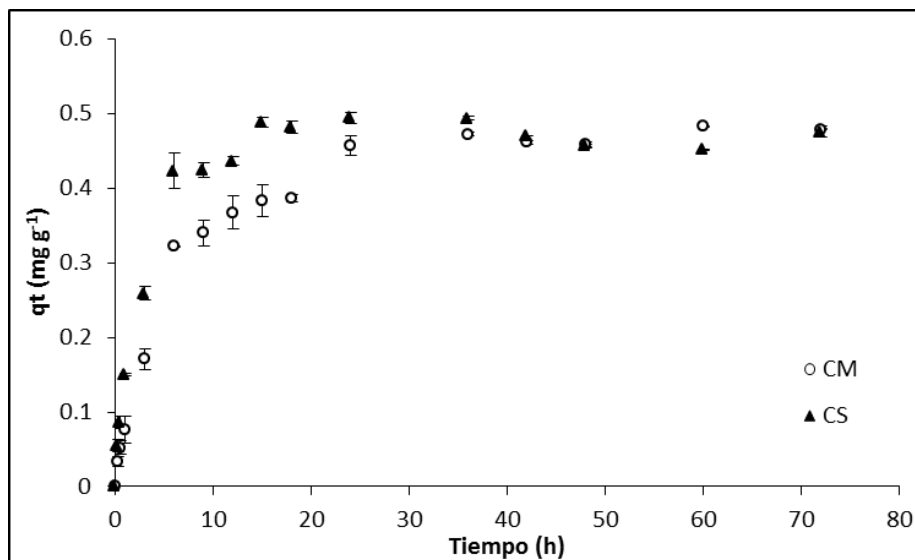


Figura 3.17 Cinética de adsorción del TCF con los compositos CM y CS.

En la Figura 3.17 se presenta la cinética de adsorción de ambos compositos, donde se aprecia que la cantidad de TCF adsorbido por los CS a partir de las 6 h es ligeramente mayor a CM, este comportamiento se atribuye a las características del material, puesto que los compositos se sintetizaron con la AS que presenta un grado mayor de hidrofobicidad.

Por otra parte, los porcentajes de remoción de los compositos fueron similares a los encontrados con las organoarcillas en las cinéticas de remoción del TCF, sin embargo, el tiempo de equilibrio alcanzado por los compositos fue mayor, atribuido a la difusión del adsorbato a través del composito que es más lenta, debido a que la cantidad de organoarcilla presente en la matriz de alginato es aproximadamente del 5% en peso.

Se ajustaron los datos obtenidos de ambos compositos a los principales modelos cinéticos propuestos en la literatura, Lagergren, Ho y McKay, además el modelo de Elovich, como se puede apreciar en las Figuras 3.18 y 3.19.

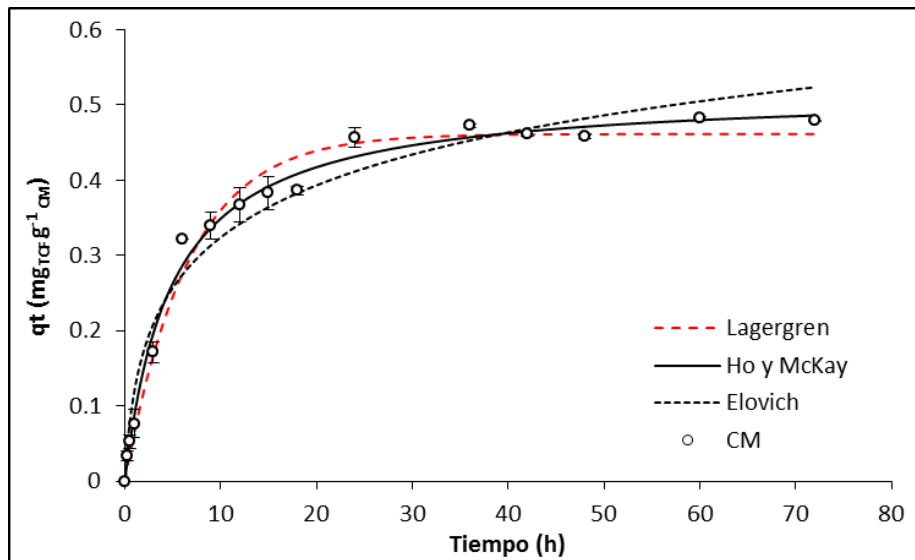


Figura 3.18 Modelos cinéticos para CM a una C_0 de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

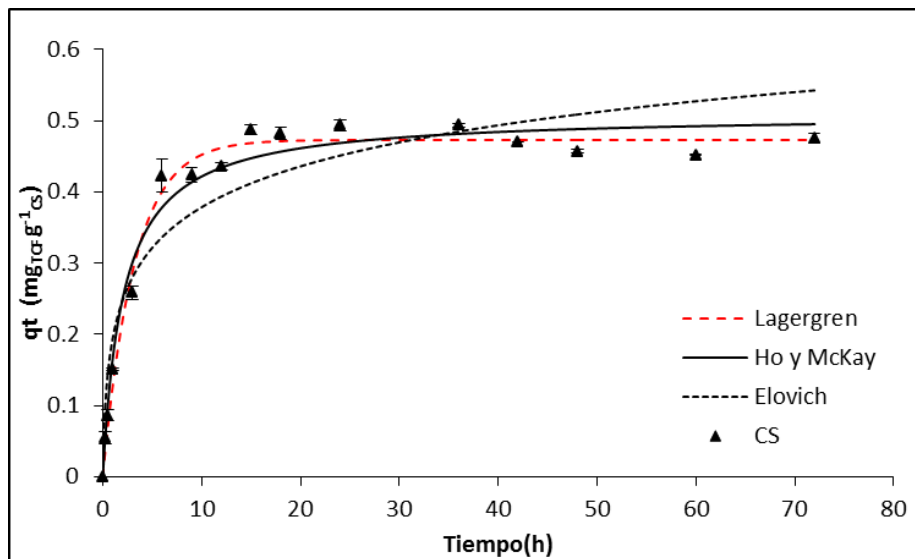


Figura 3.19 Modelos cinéticos para CS a una C_0 de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

En ambas Figuras (3.18 y 3.19) se aprecian que el modelo de segundo orden (Elovich) no se ajusta a los datos experimentales obtenidos de la cinética de adsorción del TCF. No obstante en ambas gráficas, se puede detectar que algunos puntos se encuentran alejados de la curva del modelo de Lagergren.

En la Tabla 3.10 se presentan los valores correspondientes de cada uno de los parámetros de los modelos cinéticos aplicados.

Tabla 3.10 Parámetros obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos para la adsorción del TCF a una C_0 de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por CM y CS.

	q_{exp} $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Lagergren			Ho y McKay			Elovich		
		q_e $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_1 h^{-1}	R^2	q_e $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_2 $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	R^2	α $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	β $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
CM	0.456	0.461	0.151	0.984	0.518	0.395	0.991	0.228	9.705	0.971
CS	0.436	0.473	0.312	0.987	0.509	0.944	0.977	0.769	11.976	0.907

Se obtuvieron los parámetros de los modelos cinéticos predichos con anterioridad, siendo el modelo de Ho y McKay el que mejor se ajustó a los datos experimentales de la cinética de los compositos polímero-arcillosos con valores del coeficiente de determinación ligeramente mayores a los encontrados con el modelo de Lagergren. Este modelo señala que se lleva a cabo en mayor medida el proceso de quimisorción.

Por otra parte la capacidad de adsorción al equilibrio encontrada con el modelo de Ho y McKay es similar a la q_e experimental obtenida, con una constante de velocidad para CS mayor, con un valor de 0.944 que la encontrada con los compositos con arcilla modificada CM, esto se debe a la existencia de una mayor disponibilidad de cadenas alifáticas en la arcilla, a diferencia de la arcilla modificada que solo cuenta con una cadena de 16 átomos de carbono (HDTMA).

A los compositos que estuvieron en contacto con el TCF en la cinética de adsorción al tiempo de 72 h, se les realizó una prueba de contacto para evaluar la posible desorción del compuesto fenólico, sin embargo los resultados obtenidos con esta prueba indican que no se desorbe el TCF a estas condiciones.

Por otra parte, en las mismas condiciones se evaluaron a las perlas de alginato, que se mantuvieron en contacto con una solución de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TCF, los resultados indicaron que no hay remoción de este compuesto.

Se decidió probar el modelo de difusión intraparticular, debido a que las especies adsorbentes son generalmente transportadas de la masa de la solución a la fase sólida, donde se difunde el soluto a través del material, este proceso es a menudo uno de los pasos limitantes en el proceso de adsorción (Figura 3.20 y 3.21).

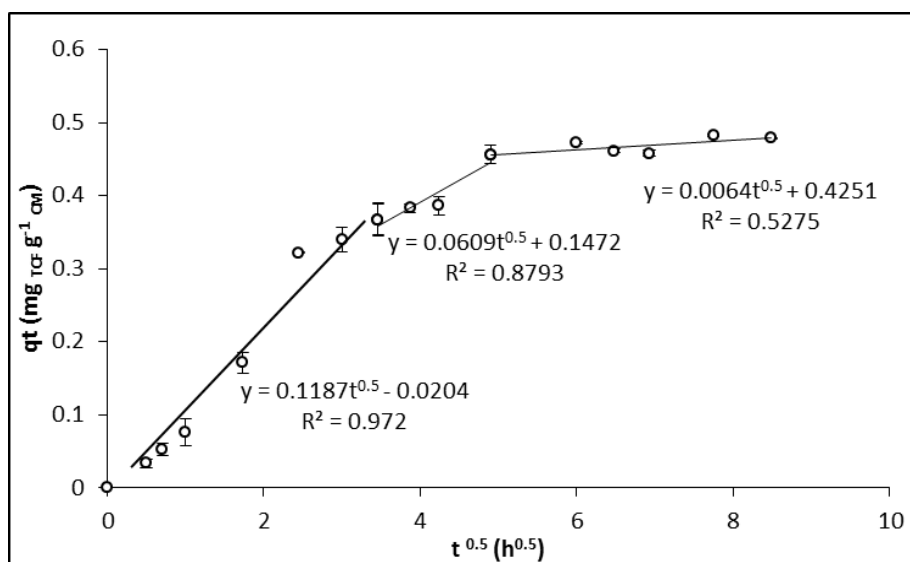


Figura 3.20 Aplicación del modelo de difusión intraparticular para los CM.

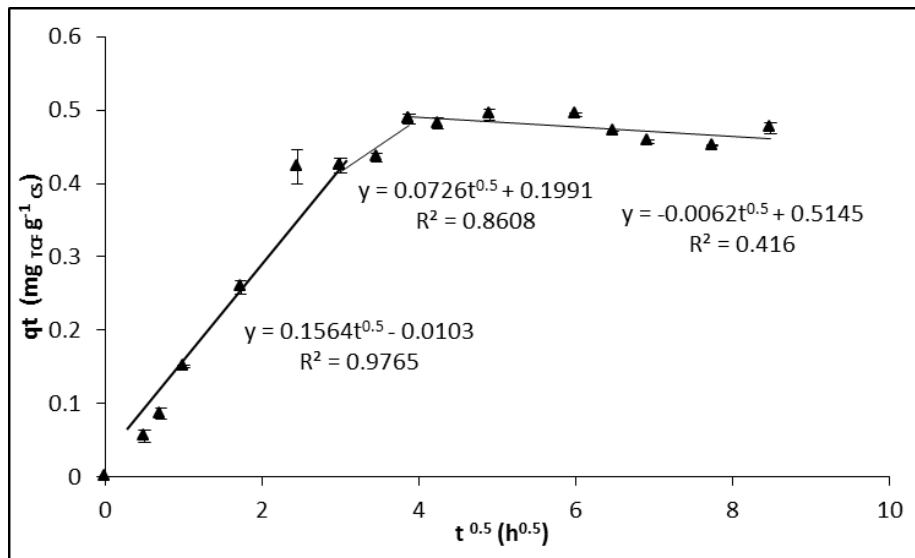


Figura 3.21 Aplicación del modelo de difusión intraparticular para los CS.

Los datos experimentales obtenidos de la cinética de ambos composites CM y CS (Tabla 3.11) se ajustaron al modelo de difusión intraparticular, en donde se graficó q_e vs $t^{0.5}$. En la primera etapa (difusión de película) se trazó una línea recta que corresponde a los primeros tiempos de contacto (12 y 9 h) para los CM y CS, esta etapa describe una adsorción alta del TCF, la segunda etapa (difusión intraparticular) se debe a una fase de adsorción gradual a través de los poros debido a la baja concentración del soluto (Djebri *et al.*, 2016), y por último la tercera etapa representa el equilibrio alcanzado entre el soluto y el adsorbente para ambos materiales (Park *et al.*, 2013a).

Como se observa, ambas gráficas (Figura 3.28 y 3.29) no presentan una línea recta que pase a través del origen, lo que indica que la difusión intraparticular no es el paso limitante de la velocidad en el proceso de adsorción, por el contrario presentan una multilinealidad lo que indica que existen más de dos pasos involucrados en el proceso de adsorción (Sivashankar *et al.*, 2014).

Cabe señalar que la adsorción está caracterizada por cuatro pasos consecutivo: el transporte del adsorbato a la capa límite alrededor del adsorbente, el transporte a través de la capa límite (difusión de película), el transporte del adsorbato al interior de la partícula (difusión intraparticular), y por último el sitio de adsorción final del adsorbato (Worch, 2012).

De acuerdo con los datos obtenidos de la prueba de desorción realizada a las 24 h, se infiere que, en el proceso de adsorción predomina la quimisorción en los compositos polímero-arcillosos, debido a que en esta prueba no se observó una desorción del TCF.

3.6.3 Cinética de la APueM y AS variando la relación masa-volumen y concentración

Los resultados mostrados en la sección 3.6.1 que corresponden a la cinética de adsorción de TCF a una concentración inicial de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en contacto con 100 mg de organoarcilla (natural modificada o comercial) en 10 mL de solución, indican que la velocidad de remoción del compuesto fenólico es rápida, debido a que los materiales presentan una alta hidrofobicidad, lo que favorece a una mayor afinidad del TCF por las organoarcillas, esto se ve reflejado en los porcentajes cercanos al 100% de remoción observados desde los primeros 15 minutos de contacto.

Por otro lado, Zaghouane *et al.*, (2011) y Zaghouane y Boutahala (2011), realizaron experimentos con 20 mg de adsorbente (montmorillonita modificada con HDTMA) en 50 mL de solución, a una concentración inicial de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TCF, donde se obtuvo una remoción del 100%.

Tomando en cuenta lo anterior, se consideró evaluar el efecto que la relación masa-volumen y concentración con los materiales obtenidos en este estudio, por lo que en este apartado se presentan los resultados para las cinéticas de remoción

empleando 20 mg de material en contacto con 20 mL de soluciones de concentración inicial de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TCF, otra diferencia importante es que los tiempos de contacto propuestos para estos experimentos iniciaron a partir de los 8 minutos (0.133 h). Los resultados obtenidos de las organoarcillas APueM y AS se presentan en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11 Adsorción del TCF con una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para la APueM y AS a diferentes tiempos.

Tiempo (h)	APueM		AS	
	q_t ($\text{mg}_{\text{TCF}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{APueM}}$)	Remoción (%)	q_t ($\text{mg}_{\text{TCF}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{AS}}$)	Remoción (%)
0.133	41.691±1.479	42	69.707±0.146	70
0.266	43.689±0.998	44	69.306±0.085	71
0.4	40.504±2.278	41	73.284±0.177	71
0.533	47.339±0.216	48	74.381±0.188	75
0.666	45.464±1.079	46	76.905±0.207	77
0.8	45.061±0.196	46	74.132±0.797	75
0.93	43.100±0.694	44	77.754±0.168	78
1.06	48.928±0.187	50	76.850±0.142	79
1.2	49.877±1.535	51	77.164±0.196	77
1.33	48.823±0.453	50	80.473±0.202	81
2	54.641±0.558	55	82.576±0.616	83
4	56.734±0.201	57	83.216±0.418	84
6	58.499±0.130	59	83.283±1.127	84
8	57.894±0.076	59	83.504±1.033	84
10	57.670±0.608	58	83.523±1.179	85
12	57.473±0.212	58	82.511±0.904	84
24	56.746±0.112	57	83.366±0.139	84
48	58.092±0.452	58	83.599±0.033	85
72	57.140±0.356	57	82.989±0.323	84

Los resultados muestran que el tiempo de equilibrio para la arcilla APueM se alcanzó a las 6 h y para AS de 1 h, con un aumento paulatino en los porcentajes de remoción en los diferentes tiempos de contacto, siendo mayor para la AS con un porcentaje del 76% y de 57% para la APueM, con una q_t experimental de 76.850 y 56.734 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ bajo las mismas condiciones.

Los valores encontrados para las dos organoarcillas se muestran en la Tabla 3.13 y en la Figura 3.22.

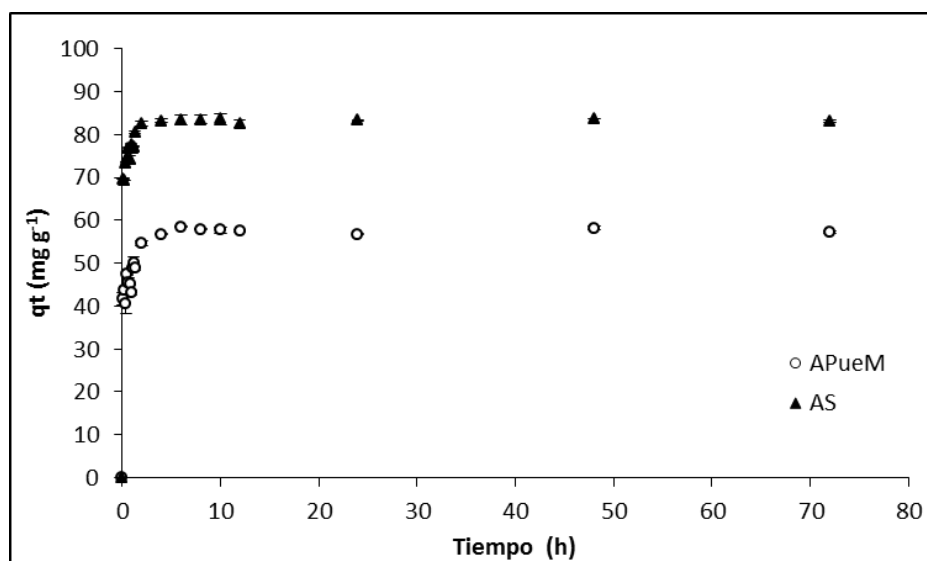


Figura 3.22 Cinética de adsorción del TCF de la APueM y AS a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

La Figura 3.22 muestra que el TCF tiene una alta afinidad por las organoarcillas debido a la superficie organofílica, donde se presentó una capacidad de adsorción experimental mayor por la arcilla comercial AS que para la arcilla modificada APueM en la adsorción del TCF.

De acuerdo a Zaghouane *et al.*, (2014), este comportamiento se atribuye a dos fenómenos, el primero se relaciona con la hidrofobicidad de las organoarcillas, ya

que a medida que se incrementan las cadenas alquílicas, se obtiene una mayor afinidad del compuesto fenólico por el material. Este mismo fenómeno se presentó para la arcilla comercial AS, ya que se encuentra modificada con un surfactante de dos cadenas alquílicas de entre 14 y 18 átomos de carbono, lo que le propicia un mayor grado de hidrofobicidad en la adsorción del TCF, como se observa en la Figura 3.30.

El segundo fenómeno es debido al aumento de moléculas de cloro en la estructura del fenol, lo que disminuye la solubilidad del compuesto fenólico en agua, por lo tanto la cantidad adsorbida de TCF por las organoarcillas se incrementó (Zhang *et al.*, 2015).

Por otro lado, la adsorción de los compuestos fenólicos también dependen de la estructura molecular del surfactante, la cantidad de surfactante en la arcilla al momento de su modificación, la especie del soluto y la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla para ser modificada con el surfactante (Díaz *et al.*, 2012).

Park *et al.*, (2013b) reportaron la adsorción de los compuestos fenólicos p-clorofenol y p-nitrofenol con una arcilla tipo montmorillonita modificada a diferentes cargas de surfactante de 0.5 a 2.0 de su CIC con didodecildimetilamonio (DDDMA) y dodeciltrimetilamonio (DDTMA) lo que influyó en la adsorción de los compuestos fenólicos, puesto que la densidad de empaquetamiento de las arcillas orgánicas y el tamaño de la molécula del surfactante, fueron factores críticos en la mejora de la capacidad de adsorción de los adsorbentes.

Yang *et al.*, (2017) reportaron la remoción del 2,4,6-triclorofenol, utilizando una montmorillonita sódica modificada con diferentes surfactantes como el cetiltrimetilamonio, 1-bromohexadecano, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina y N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamina, donde los resultados experimentales indicaron que la carga del surfactante (0.4 a 2.0 de la CIC), pH (1 a 11) y el número

de cadena alquílica tuvo un efecto significativo sobre la capacidad de adsorción de las organoarcillas.

Las condiciones reportadas por estos autores señalan que no solamente la densidad de carga y la naturaleza del material son factores que influyen en el proceso de adsorción de los compuestos fenólicos, también influyen los parámetros como pH, temperatura, concentración inicial y tipo de surfactante, como lo reportado por Anirudhan y Ramachandran (2014), que evaluaron la adsorción del 2,4,6-triclorofenol, donde influyó la adsorción del compuesto al variar la temperatura de 10 a 40 °C, la concentración inicial (10 a 400 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y pH (2 a 10), donde se obtuvo un porcentaje de remoción cercano al 100% a una concentración inicial de 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y un pH óptimo de 3.

Cabe resaltar que en este estudio, la variación de la relación masa-volumen y concentración utilizada tuvo un efecto favorecedor en el proceso de adsorción al disminuir la cantidad de adsorbente, de 100 mg a 20 mg y aumentar la concentración inicial de adsorbato de 5 a 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lo que favoreció la capacidad de remoción de TCF con las organoarcillas modificadas, mostrando incrementos de 0.5 a 76.850 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para la AS y de 0.5 a 58.499 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para la APueM, manteniendo las condiciones de temperatura (25 °C), pH (6) y carga del surfactante, 2.6 veces mayor a su CIC (186.140 meq/100 g).

Zaghouane y Boutahala (2011), reportaron que con una arcilla tipo montmorillonita modificada con HDTMA, al variar la masa utilizada de 20 a 40 mg de adsorbente en los experimentos de adsorción del TCF el porcentaje de adsorción incrementó de 58 a 87% pero disminuyó la capacidad de adsorción de 145 a 108 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, esto se debió a la relación existente entre masa-volumen y concentración, puesto que se mantuvo el mismo volumen y se aumentó la masa, presentándose así una menor capacidad de adsorción. Otro factor que influyó fue la formación de agregados debido a la

hidrofobicidad de las cadenas alquílicas lo que condujo a una disminución de la superficie total del adsorbente.

Los datos experimentales obtenidos de la cinética de remoción del TCF variando la relación masa-volumen y concentración, se ajustaron a los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y McKay, además del modelo de Elovich, este ajuste se realizó mediante una regresión no lineal que se representa en la Figura 3.23 y 3.24.

De acuerdo con los parámetros obtenidos, y el buen ajuste de los datos experimentales, se puede decir que el modelo de Ho y McKay es el que mejor describe la cinética de adsorción del TCF. En la Tabla 3.12 se muestran los parámetros de cada modelo.

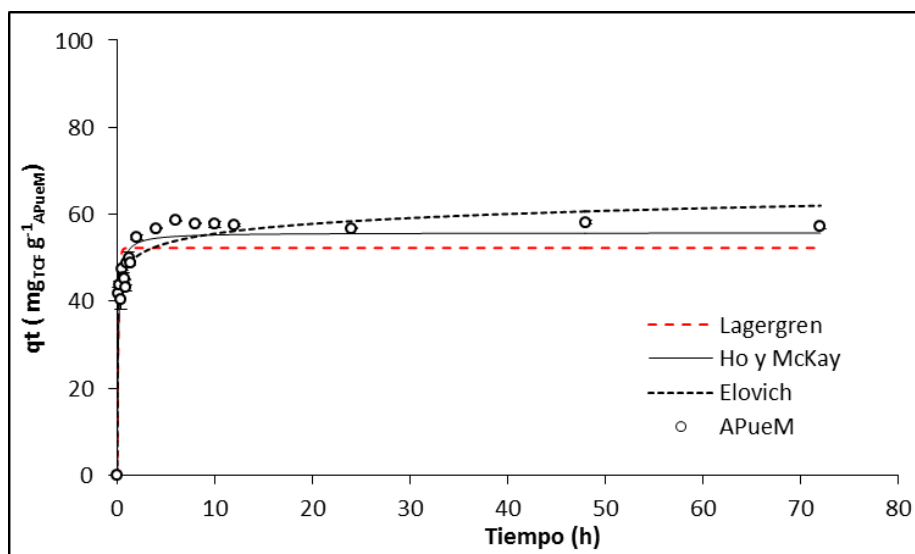


Figura 3.23 Aplicación de los modelos cinéticos para la APueM a una C_0 de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de TCF.

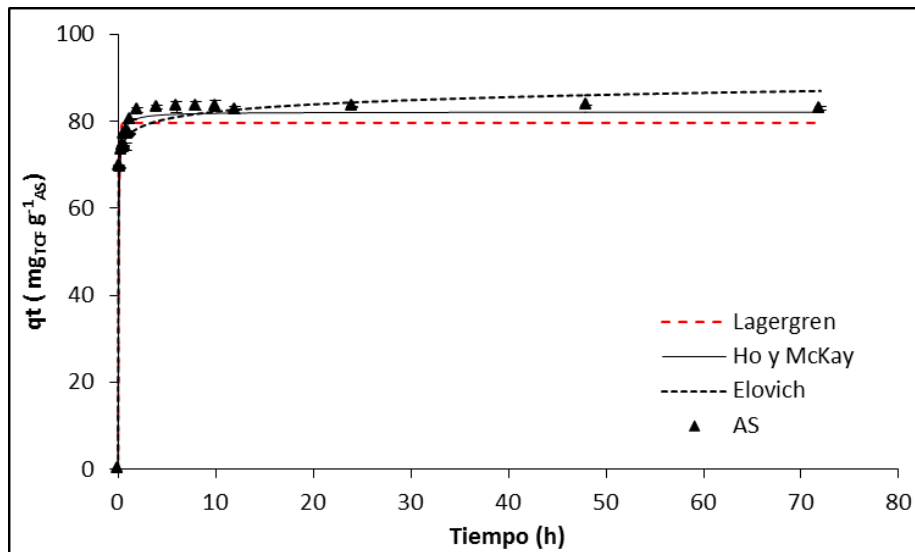


Figura 3.24 Aplicación de los modelos cinéticos para la AS a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TCF.

Tabla 3.12 Parámetros obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos para la adsorción del TCF a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por la APueM y AS.

	q_{exp} $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Lagergren			Ho y McKay			Elovich		
		q_e $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_1 h^{-1}	R^2	q_e $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_2 $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	R^2	α $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	β $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
APueM	56.734	52.261	8.501	0.812	55.766	0.196	0.912	8.903×10^6	0.308	0.95
AS	76.850	79.696	13.445	0.951	82.175	0.327	0.983	1.658×10^{14}	0.415	0.983

Tomando en cuenta los valores de los coeficientes de determinación y comparándolos con el modelo de Lagergren, el modelo que mejor describió el comportamiento del TCF por las organoarcillas, es el de Ho y McKay con una R^2 de 0.912 para la APueM y de 0.983 para la AS, partiendo de una concentración inicial de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Por otra parte, la cantidad adsorbida al equilibrio q_e fue de 55.766 y de 82.175 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, estos valores son más cercanos a la q_e experimental obtenida por ambas

organoarcillas que el obtenido con el modelo de Lagergren, donde la velocidad de adsorción es mayor que la constante de desorción 8.903×10^6 y $1.658 \times 10^{14} \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ de acuerdo al modelo de Elovich, estos datos corroboran que el medio orgánico que forman las AS y la ApueM resulta en una fuerte afinidad de adsorción por el TCF a través de una interacción hidrófoba en las condiciones utilizadas.

El mejor ajuste obtenido con este modelo también ha sido reportado para la adsorción de TCF por organoarcillas modificadas con HDTMA, como se indica en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13 Parámetros del modelo de pseudo-segundo orden para la adsorción del TCF en organoarcillas.

Referencia	Adsorbente	Cinética (q_e) $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_2 $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	R^2
Zaghouane y Boutahala, 2011	Montmorillonita con HDTMA y Activada con H_2SO_4 /HDTMA	$C_o = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $q_e = 153.8$	2.21×10^{-3}	0.998
		$C_o = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $q_e = 140.6$	6.82×10^{-3}	0.999
Zaghouane <i>et al.</i> , 2014	Bentonita modificada con surfactantes con cadenas de C_{12} a C_{16}	$C_o = 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $q_e = 105.3$	0.019	0.999
Presente investigación	APueM AS	$C_o = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $q_e = 55.7$	3.25×10^{-3}	0.912
		$q_e = 82.1$	5.45×10^{-3}	0.983

C_o : concentración inicial $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, q_e : capacidad de adsorción al equilibrio $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

Se observa que las constantes de velocidad de pseudo-segundo orden en los resultados de la presente investigación, son similares a lo reportado por Zahuane y Boutahala, (2011), con una montmorillonita modificada con HDTMA, sin embargo, las condiciones experimentales varían en masa y volumen. Además de que estos autores en su investigación homoionizaron con cloruro de sodio la arcilla con el

objetivo de favorecer en mayor medida el intercambio de los cationes presentes de la montmorillonita por el HDTMA, ya que el ion sodio es más afín a intercambiarse por otros cationes.

Relacionando lo teórico, con lo observado experimentalmente se puede decir que ambos materiales presentan ventajas y desventajas, debido a la naturaleza del material y a la modificación con diferentes surfactante.

Una de las ventajas que tiene el uso de la AS es el grado de hidrofobicidad, puesto que se lleva a cabo la adsorción del TCF con mayor velocidad, sin embargo la recuperación del material del medio acuoso resulta difícil a diferencia de la arcilla modificada APueM debido a que el material presenta una alta hidrofobicidad, no sedimenta fácilmente; otra de las desventajas que presenta la AS es su elevado costo, debido a que está constituida de montmorillonita pura lo que representa gastos adicionales para su purificación.

A diferencia de la AS, la APueM tiene grandes ventajas al ser un material natural proveniente de la República Mexicana, ya que no se requiere de recursos para importar el material y se puede encontrar en grandes volúmenes y a bajos costos (Secretaría de Economía, 2014), además los minerales presentes como albita y paligorskita en la arcilla pueden contribuir con sus cationes en la modificación del material. No obstante, el tiempo de equilibrio alcanzado con la APueM es cercano a la AS, este tiempo de equilibrio es importante debido a que permite la optimización del proceso en el tratamiento de aguas con alto contenido de compuestos fenólicos.

Una de las desventajas que presentan ambas organoarcillas es la optimización de la carga de surfactante para su modificación, ya que con el método tradicional se satura el material utilizando grandes cantidades de tensoactivo, lo que conlleva una disminución de la capacidad de adsorción de los compuestos orgánicos en general,

además de generar costos elevados por las cantidades innecesarias de reactivos (Zhu *et al.*, 2011).

3.6.4 Cinética de adsorción de los CM y CS base húmeda variando la relación masa-volumen y concentración

Para la cinética de adsorción de los compositos se decidió seguir la relación masa-volumen y concentración propuesta para las organoarcillas bajo las mismas condiciones experimentales (apartado 3.4.3), estos resultados se muestran en la Tabla 3.14.

Al cambiar las condiciones de masa-volumen y concentración para los compositos polímero-arcillosos, se observó que el porcentaje de remoción es del 15% para los CM y del 18 % para los CS, donde el tiempo de equilibrio fue alcanzado a las 24 h a una concentración inicial de TCF de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lo que indica que la velocidad de adsorción es más lenta, en comparación con las organoarcillas sin ser soportadas en la matriz de alginato, en donde el tiempo de equilibrio para la APueM fue de 4 h y para la AS de 1 h. Cabe resaltar que bajo estas condiciones, se observó un incremento en la capacidad de remoción, para las primeras 6 h de contacto con una masa de 100 mg de CM se obtuvo una q_t de $0.322 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ y para la misma masa de CS la q_t fue de $0.423 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; sin embargo, al disminuir la masa de 100 a 20 mg de composito e incrementar el volumen de 10 a 20 mL, las capacidades de remoción de los materiales alcanzadas fueron de 12.508 y $10.317 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ después de 6 h de contacto para CM y CS, lo que representa un aumento de hasta 38 y 24 veces sus capacidades iniciales.

Por lo tanto, el efecto de la relación masa-volumen y concentración es un factor muy importante en el proceso de adsorción, debido a que no se observó un incremento en la capacidad de remoción, además, el sistema alcanzó el equilibrio en un menor tiempo de contacto.

Tabla 3.14 Adsorción del TCF a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por los CM y CS a diferentes intervalos de tiempo.

Tiempo (h)	CM		CS	
	q_t ($\text{mg}_{\text{TCF}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{APueM}}$)	Remoción (%)	q_t ($\text{mg}_{\text{TCF}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{AS}}$)	Remoción (%)
0.133	0.761±0.038	1	0.780±0.213	1
0.266	1.070±0.231	1	0.795±0.021	1
0.4	1.319±0.163	1	1.225±0.061	1
0.533	1.595±0.129	2	1.699±0.331	2
0.666	2.120±0.270	2	2.005±0.214	2
0.8	2.167±0.065	2	1.977±0.024	2
0.93	2.468±0.239	2	2.371±0.124	3
1.06	2.873±0.388	3	2.611±0.102	3
1.2	3.640±0.236	4	3.089±0.330	3
1.33	3.534±0.141	4	2.862±0.149	3
2	6.315±0.170	7	6.162±0.311	7
4	8.889±0.670	9	8.301±0.241	9
6	12.508±0.386	13	10.317±0.107	11
8	12.538±0.450	13	11.584±0.024	12
10	11.831±0.497	12	13.020±0.142	14
12	14.481±1.135	14	14.449±0.136	14
24	15.083±0.043	15	15.536±0.107	17
48	15.705±0.173	16	16.564±0.462	18
72	15.927±0.387	16	16.138±0.055	17

En la Figura 3.25 se representan los datos experimentales obtenidos de la cinética de adsorción del TCF por los CM y CS.

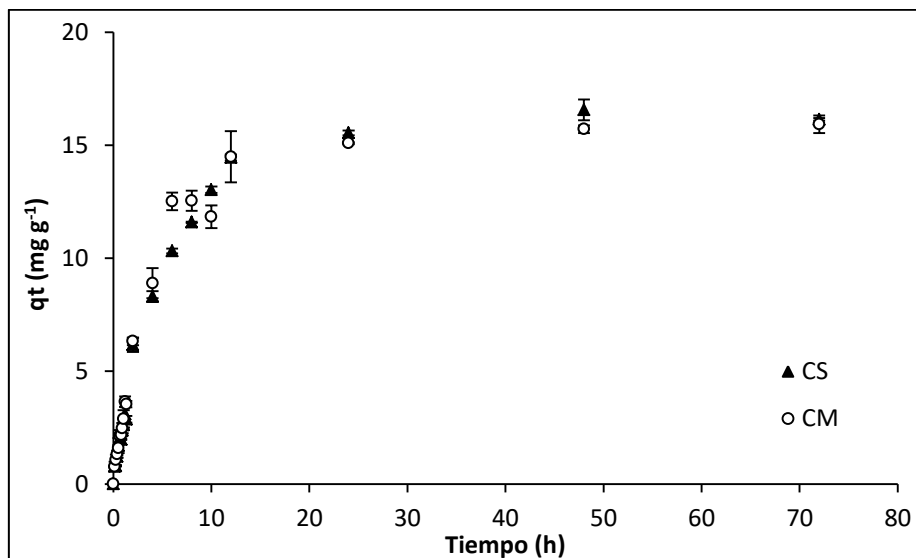


Figura 3.25 Cinética de adsorción del TCF con los CM y CS a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Los porcentajes de remoción son similares en ambos compositos, también se observó que ambos materiales presentan una tendencia similar en las curvas de las cinéticas de adsorción a una concentración inicial de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TCF.

Este fenómeno se puede atribuir a que la velocidad con la que se adsorbe el compuesto fenólico es la misma a pesar de que existe una mayor concentración, además se sugiere que la difusión del TCF se puede ver obstaculizado o que exista un impedimento estérico causado por una estructura del alginato más densa, debido a altas concentraciones de calcio utilizado como agente reticulante (Davidovich y Bianco, 2010).

En las Figuras 3.26 y 3.27, se muestran las gráficas obtenidas al ajustar los modelos cinéticos de Lagergren, Ho y McKay, así como el de Elovich. Ambas Figuras representan una velocidad de adsorción rápida al inicio de la cinética, y ésta disminuye al transcurrir el tiempo, hasta alcanzar el equilibrio.

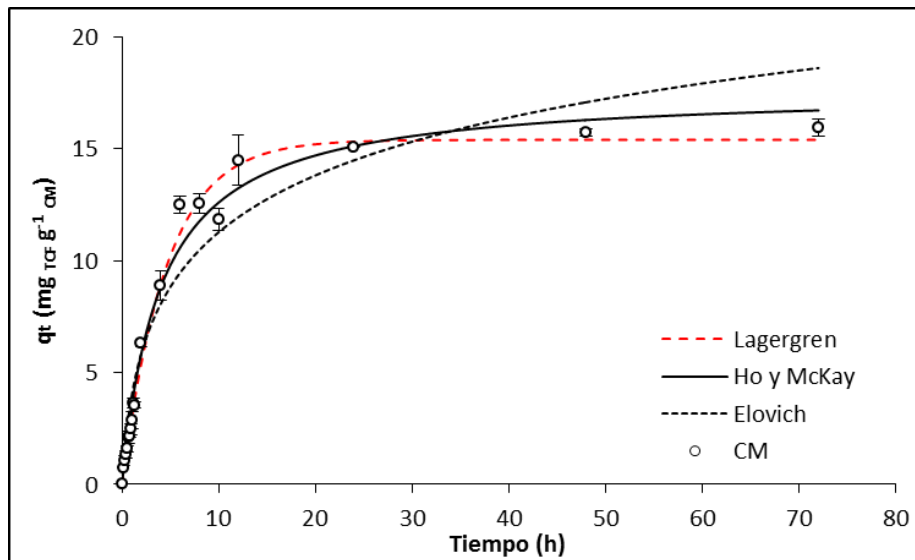


Figura 3.26 Modelos cinéticos aplicados a la adsorción del TCF por los CM a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

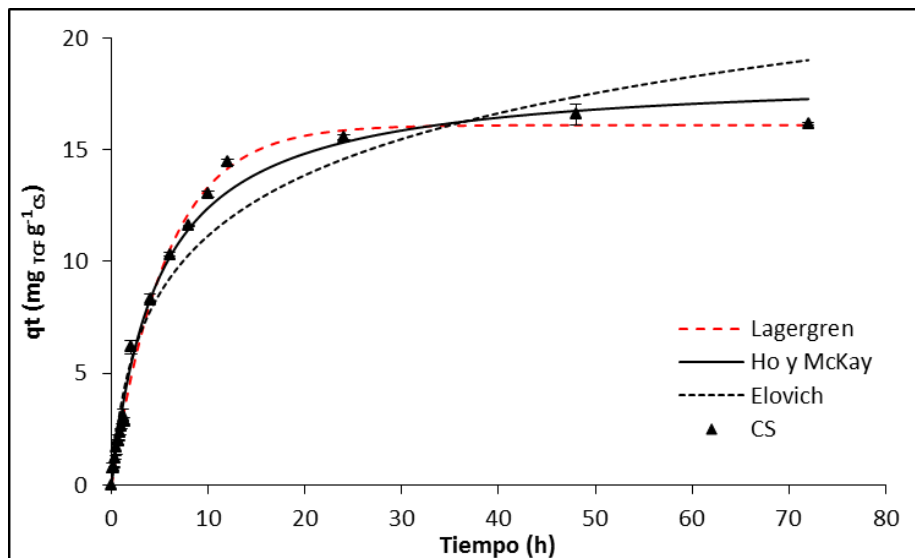


Figura 3.27 Modelos cinéticos aplicados a la adsorción del TCF por los CS a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

En la Tabla 3.15 se presentan los parámetros obtenidos con los modelos de las cinéticas de adsorción aplicados a la remoción del TCF con los compositos.

Tabla 3.15 Parámetros obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos para la adsorción del TCF a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por los CM y CS.

	q_{exp} $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Lagergren			Ho y McKay			Elovich		
		q_e $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_1 h^{-1}	R^2	q_e $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	K_2 $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	R^2	α $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	β $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
CM	15.083	15.397	0.218	0.989	17.639	0.014	0.983	7.006	0.263	0.938
CS	15.536	16.095	0.176	0.994	18.427	0.011	0.989	5.842	0.244	0.953

Los parámetros obtenidos de la aplicación de los modelos cinéticos muestran que tanto el modelo de Lagergren y Ho y McKay se ajustaron a los datos experimentales con coeficientes de determinación $R^2 > 0.98$; las constantes de velocidad de pseudo-segundo orden K_2 que presentaron ambos compositos son cercanas entre sí, con valores de 0.014 para los CM y de 0.011 para CS, lo que confirma que la velocidad de adsorción es más lenta a una masa de 20 mg y una concentración de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en comparación con los valores obtenidos en la cinética con una masa de 100 mg y una concentración inicial de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TCF, en donde los valores de K_2 fueron de 0.396 para CM y de 0.944 para CS, respectivamente.

Al igual que en las organoarcillas, después de la cinética de adsorción con el TCF, se realizó una prueba de contacto de 24 h a los compositos que mayor capacidad de remoción presentaron, cabe resaltar que no se observó desorción del compuesto fenólico en ninguno de los dos compositos (CM y CS), por lo que se puede inferir que el proceso de quimisorción predomina en estos materiales.

Para identificar el mecanismo de difusión que se llevó a cabo en los compositos sintetizados CM y CS se aplicó el modelo de difusión intraparticular, Figuras 3.28 y 3.29.

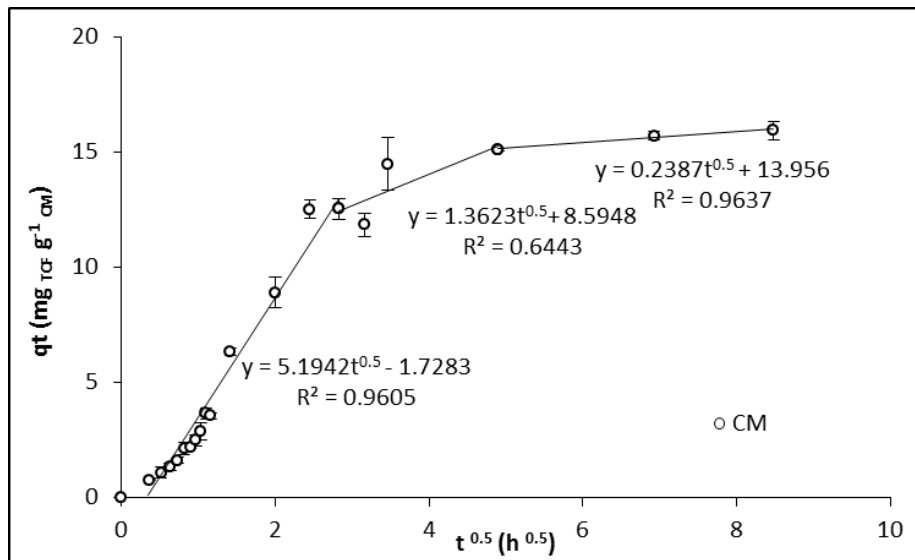


Figura 3.28 Aplicación del modelo de difusión intraparticular para los CM a una C_0 de 100 mg·L $^{-1}$.

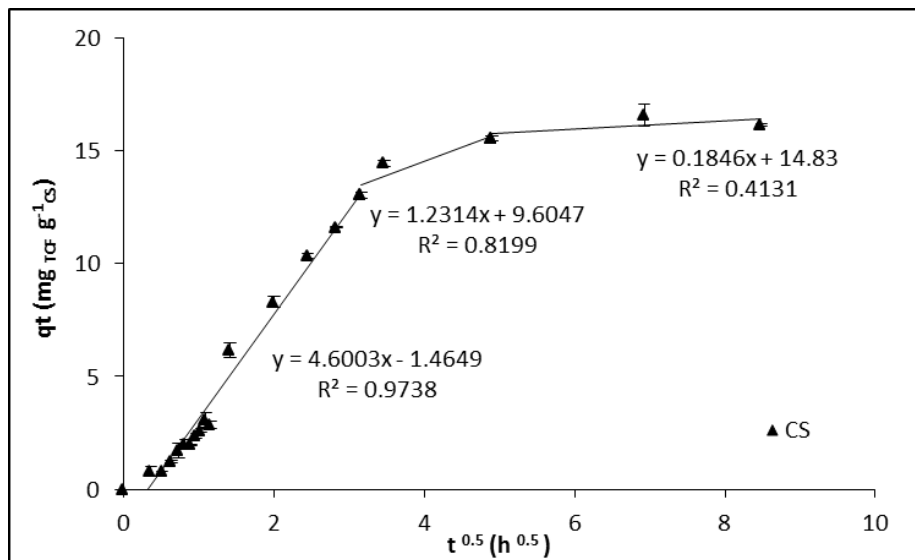


Figura 3.29 Aplicación del modelo de difusión intraparticular para los CS a una C_0 de 100 mg·L $^{-1}$.

Los resultados obtenidos al aplicar el modelo de difusión intraparticular para los CS y CM muestran tres etapas, siendo la primera referente al proceso de difusión en la capa límite. Ésta presentó un mejor ajuste con un coeficiente de determinación R^2 de

0.960 para los compositos sintetizados con la arcilla modificada con HDTMA y de 0.973 para los compositos sintetizados con la arcilla comercial. Esto significa que el proceso de difusión en la capa límite se dio con una mayor velocidad, a diferencia de la difusión intraparticular donde presentó un coeficiente menor.

Por lo tanto, la difusión intraparticular no es el paso limitante en el proceso de adsorción del TCF, donde influye una serie de pasos, como lo son: el transporte del adsorbato hacia la superficie del material, la difusión de película y la difusión intraparticular en los poros.

La adsorción de compuestos orgánicos con compositos polímero-arcillosos base húmeda ha sido poco estudiada, debido a las características que presentan, como el deterioro biológico, la disgregación y compactación cuando son utilizados en columna, por lo que se recomienda utilizarlos en base seca, ya que presentan una baja resistencia mecánica en el proceso de adsorción y reduce las posibilidades a un deterioro biológico (Tezcan *et al.*, 2012, Shah *et al.*, 2016).

Dentro de los trabajos reportados con compositos polímero-arcilloso secos, se mencionan los empleados por Barreca *et al.*, (2014) en la adsorción de compuestos bifenilos policlorados; Belhouchat *et al.*, (2017) en la adsorción del colorante azul de metileno y el de Ely *et al.*, (2009) en la remoción de 4-nitrofenol, donde el porcentaje de remoción fue arriba del 90%, lo que sugiere que el agua presente en los compositos pudo influir en la adsorción de los contaminantes antes mencionados, por lo que se decidió utilizar los compositos en base seca en la adsorción del TCF.

3.6.5 Cinética de adsorción de los compositos secos CM y CS variando la relación masa-volumen y concentración

El proceso de adsorción del TCF también se llevó a cabo para los compositos en base seca, utilizando la misma relación masa-volumen y concentración que para los

compositos en base húmeda a una concentración inicial de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, los datos obtenidos se muestran en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16 Adsorción del TCF a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ por los CM y CS secos a diferentes intervalos de tiempo.

Tiempo (h)	CM		CS	
	q_t ($\text{mg}_{\text{TCF}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{APueM}}$)	Remoción (%)	q_t ($\text{mg}_{\text{TCF}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{AS}}$)	Remoción (%)
0.133	0	0	0	0
0.266	2.328 ± 0.318	2	1.486 ± 0.076	1
0.4	3.673 ± 0.529	4	1.665 ± 0.071	2
0.533	4.484 ± 0.785	4	1.871 ± 0.154	2
0.666	5.558 ± 0.822	5	1.921 ± 0.069	2
0.8	6.045 ± 0.327	6	2.272 ± 0.096	2
0.93	6.859 ± 0.435	7	2.365 ± 0.025	2
1.06	5.546 ± 0.403	6	2.442 ± 0.530	2
1.2	9.433 ± 0.233	9	2.654 ± 0.162	3
1.33	5.845 ± 0.300	6	2.768 ± 0.126	3
2	7.062 ± 0.440	7	2.709 ± 0.178	3
4	9.398 ± 0.388	9	5.090 ± 0.035	5
6	15.579 ± 0.234	15	7.175 ± 0.283	7
8	20.981 ± 0.058	21	11.745 ± 1.085	12
10	21.185 ± 0.285	21	$12.433 \pm 3.41 \times 10^{-4}$	12
12	24.243 ± 0.317	23	16.193 ± 0.639	16
24	27.594 ± 2.194	27	16.038 ± 0.944	16
48	34.171 ± 0.039	34	24.454 ± 2.162	24
72	45.552 ± 0.096	45	37.698 ± 0.644	38

Se observó que en las primeras horas, la adsorción no aumentó conforme transcurrió el tiempo de la cinética, hasta pasadas las 24 h, con incrementos menores y no se apreció con claridad que se haya alcanzado una meseta.

La cantidad adsorbida por los CM después de 72 h de contacto con la solución de TCF a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ fue de 50.87 y de $47.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para CM, esto se observó con claridad en la Figura 3.30 al graficar los valores obtenidos de la cinética de los compositos base seca.

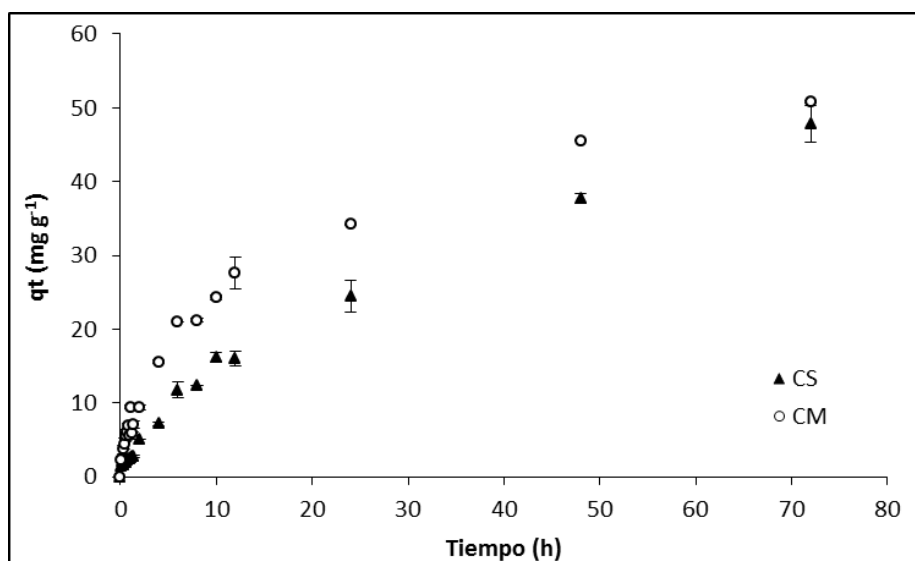


Figura 3.30 Cinética de adsorción del TCF con los CM y CS secos a una C_0 de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

En la Figura 3.30 se muestra que la remoción del TCF con ambos compositos secos siguió una misma tendencia. Los materiales sintetizados con la arcilla modificada con HDTMA (CM) presentaron una mayor adsorción por el TCF que los sintetizados con la arcilla comercial (CS), este fenómeno puede atribuirse a la reducción del tamaño de poro puesto que en el valor obtenido con el análisis de área específica se encontró que el diámetro de poro es de 4.054 nm para CS, por lo que la difusión del adsorbato a través de los poros fue más lenta.

Los compositos secos no exhibieron un hinchamiento a lo largo de la cinética, ya que el material no presentó un efecto memoria, puesto que perdió una cantidad de agua considerable sin la capacidad de volver a su estado original de hinchamiento, por lo

que al secar las perlas a un cierto tiempo y temperatura, estas se ven reducidas en tamaño, impidiendo en mayor medida la adsorción del TCF hacia el interior de los poros del composito, por lo que no se alcanzó el tiempo de equilibrio durante las 72 h de contacto.

Bajpai y Sharma, (2004) mencionan que el secado parcial de perlas de alginato reduce la porosidad de las perlas, además de que la completa deshidratación puede dar como resultado un agrietamiento superficial.

Ely *et al.*, (2009), mencionan que en la adsorción del cobre y 4-nitrofenol con compositos polímero-arcillosos (montmorillonita-alginato) secos, las constantes de velocidad observadas fueron menores que para los materiales húmedos, debido a que los materiales hidrocoloidales naturales secos formaron una matriz estable con alta porosidad, lo que podría retrasar la difusión de solutos a través de las cadenas poliméricas.

Comparando ambos materiales húmedos y secos, se observó que en base húmeda los compositos removieron un mayor porcentaje de TCF en las condiciones propuestas, debido a que durante el proceso de reticulación del alginato con el calcio, la hidratación del polímero contribuyó al aumento del tamaño de poro, lo que favoreció la difusión del compuesto fenólico. Los compositos húmedos al someterlos a un proceso de secado perdieron la mayor cantidad de agua presente en su estructura, lo que provocó que el tamaño de poro disminuyera, afectando la difusión del TCF en el material, lo cual disminuyó su capacidad de adsorción.

3.6.6 Isotherma de adsorción de la APueM y AS para la remoción del TCF

Al evaluar las cinéticas obtenidas con las organoarcillas y los compositos polímero-arcillosos, se seleccionaron los materiales con mayor capacidad de

remoción del TCF, tomando en cuenta el tiempo de equilibrio y el porcentaje de remoción, por lo que se seleccionaron los materiales AS y APueM.

Los valores obtenidos de las isothermas de adsorción del TCF por las organoarcillas se muestran en la Tabla 3.17 con concentraciones de 20, 40, 80, 120, 160, 200 y 240 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ sin ajuste de pH.

Tabla 3.17 Valores obtenidos de las isothermas de adsorción de la APueM y AS.

C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	APueM		AS	
	C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
20	4.071±0.152	14.926±0.040	0.562±0.058	18.183±0.057
40	11.241±0.349	28.843±0.343	1.768±0.020	38.364±0.020
80	31.788±0.137	47.401±0.018	9.321±0.404	69.656±0.287
120	51.671±0.074	71.240±0.430	20.673±0.074	101.224±0.073
160	78.879±0.138	79.589±0.654	41.369±0.734	116.617±0.139
200	114.230±0.020	85.351±0.869	65.099±0.118	133.236±0.445
240	143.035±0.015	97.208±0.258	88.778±0.588	148.986±0.579

En la Tabla 3.17 se observa que conforme aumentó la concentración inicial, incrementó la adsorción por las organobentonitas, a partir de una concentración inicial de 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, donde la AS presentó la mayor capacidad de adsorción experimental de 148.986 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, a diferencia de la APueM con un valor de 97.208 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

En la Figura 3.31 se trazaron las gráficas con los datos de las isothermas de adsorción para las organoarcillas, en las cuales se aplicaron tres modelos, Langmuir, Freundlich, y Langmuir-Freundlich.

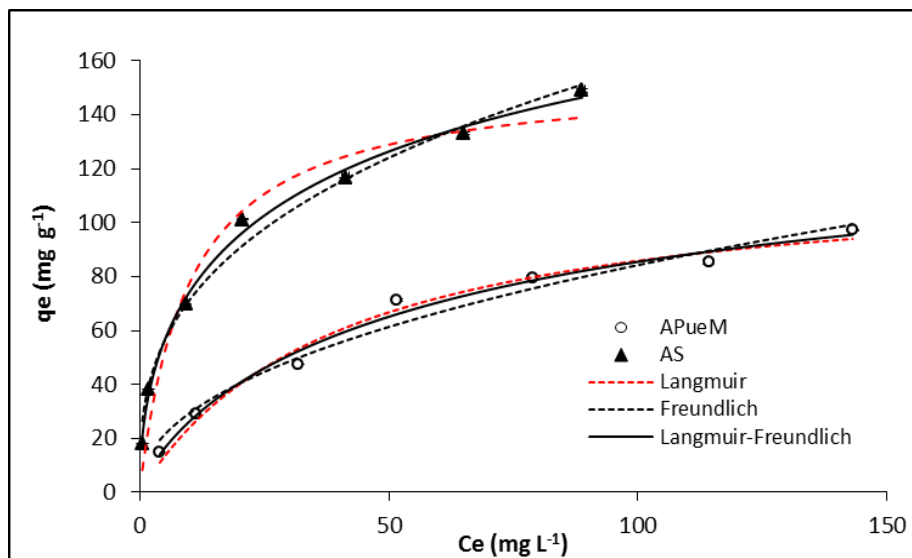


Figura 3.31 Ajuste de los datos experimentales a los modelos de isoterma para la adsorción del TCF con la APueM y AS.

Los datos indican que la APueM exhibió una isoterma larga con mayor linealidad, a altas concentraciones de TCF, lo que sugiere que existe en mayor medida el mecanismo de partición. Asimismo se observó que la arcilla AS mostró también una buena aproximación lineal en los últimos cuatro puntos, en donde la tendencia lineal fue más pronunciada cuando aumentó la cantidad de adsorbato, sin embargo, no se observó una completa correspondencia lineal a bajas concentraciones por lo que no fue una línea recta, lo que se asocia comúnmente a un mecanismo de partición, por lo que se sugiere que predomina la adsorción sobre la partición. Este mismo comportamiento fue semejante a lo reportado por Zhu *et al.*, (2000), en la remoción de p-nitrofenol con una bentonita modificada con dodeciltrietilamonio y dodecilsulfato de sodio.

Por otra parte, Park *et al.*, (2013a) señalan que cuando la densidad de carga del surfactante está por encima de su CIC, forma un medio de partición que resulta de una fuerte afinidad de adsorción con los contaminantes orgánicos vía interacción hidrofóbica.

Kim *et al.*, (2005) destacan que la mayor afinidad de adsorción del TCF en una montmorillonita modificada con HDTMA, se atribuye a una fuerte interacción hidrofóbica por la arcilla modificada con el surfactante y al coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}), puesto que un soluto con una K_{ow} superior (3.72 para el 2,4,5-triclorofenol) muestra una mayor afinidad y mayor resistencia a la desorción.

En la Tabla 3.18 se muestran los parámetros obtenidos de los modelos de las isotermas antes mencionados.

Tabla 3.18 Parámetros obtenidos de la aplicación de las isotermas de adsorción para el TCF por la APueM y AS.

	q_{exp} $mg \cdot g^{-1}$	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich			
		q_{max} $mg \cdot g^{-1}$	K_L $L \cdot mg^{-1}$	R^2	K_F $L^{1/n} / (g \cdot mg^{-1/n})$	n	R^2	K $L^{1/n} / (g \cdot mg^{-1/n})$	n	a $L \cdot mg^{-1}$	R^2
APueM	97.21	120.417	0.024	0.984	10.216	2.182	0.973	5.024	1.243	0.034	0.987
AS	149	154.468	0.100	0.963	32.223	2.901	0.987	30.481	1.888	0.115	0.995

Como se puede observar en la Tabla 3.18 los datos obtenidos para las organoarcillas se ajustaron al modelo de Langmuir-Freundlich, con valores de R^2 ligeramente mayores a los otros dos modelos propuestos. De acuerdo a este modelo, la adsorción de TCF se llevó a cabo mediante un proceso en multicapas en mayor medida sobre una superficie heterogénea y el principal mecanismo que predominó fue la quimisorción, sin embargo, también se vio involucrada la fisorción.

La intensidad de adsorción del adsorbato por el adsorbente (n) presentó valores por encima de 1 ($n > 1$), lo que indicó que el material presentó una alta afinidad por el TCF en los intervalos de concentración evaluados en este estudio.

De la isoterma de Langmuir se obtienen dos parámetros importantes: la máxima capacidad de adsorción q_{max} y la constante de Langmuir, ésta refleja la afinidad que existe entre el adsorbato y el adsorbente, por lo tanto, el mejor adsorbente es la

arcilla comercial AS, ya que presentó la mayor capacidad de adsorción del TCF con un valor de 154.47 mg·g⁻¹.

Las características esenciales de la isoterma de Langmuir pueden ser expresadas por una constante adimensional llamada factor de separación o parámetro de equilibrio, R_L , definido por Weber y Chakravorti (Hammed *et al.*, 2008) como:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Donde la C_0 es la concentración inicial (mg·L⁻¹), K_L es la constante de Langmuir (L·mg⁻¹). El valor de R_L indica el tipo de isoterma, puede ser una adsorción irreversible ($R_L = 0$), una adsorción favorable ($0 < R_L < 1$), adsorción no favorable ($R_L > 1$) y adsorción lineal ($R_L = 1$).

Como se muestra en la Figura 3.32, los valores de R_L para los dos materiales, estuvieron entre 0 y 1, lo que indicó que la adsorción del TCF fue favorable. No obstante, cuando se incrementó la concentración de 20 a 240 mg·L⁻¹, los valores de R_L se encontraron entre 0.1 a 0.7, lo que indicó que la adsorción fue más favorable a medida que se incrementó la concentración de TCF, sin embargo, con este aumento también se observó la tendencia de los valores de R_L hacia el cero, lo que se puede asociar a un proceso de adsorción irreversible (Hammed *et al.*, 2008).

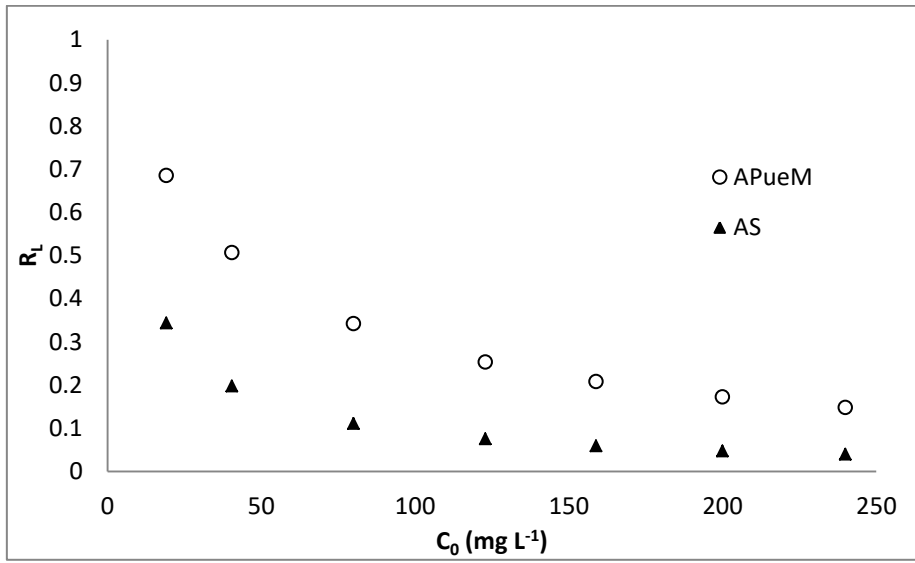


Figura 3.32 Gráfica de R_L contra la concentración inicial de TCF.

CONCLUSIONES

La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) determinada para la arcilla natural presentó un valor superior a los reportados para otras bentonitas lo que indica que la presencia de los componentes del mineral tales como feldespatos, albita, paligorskita y cristobalita, también contribuyeron con iones de intercambio cuantificados en la CIC.

El análisis realizado por CHON indica que la cantidad de HDTMA presente en la APueM es ligeramente mayor al 100 % de su CIC.

Con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) se pudieron identificar diferencias morfológicas en la superficie de los materiales como la formación de cúmulos en el mineral arcilloso después de su modificación con HDTMA, mientras que para la arcilla comercial se presentó una morfología en forma de hojuelas característica de las montmorillonitas. Para los compositos sintetizados se presentaron poros visibles y una buena dispersión de la arcilla en el alginato.

Con el análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) del mineral arcilloso se identificaron los principales elementos que lo constituyen como son silicio, aluminio, magnesio, potasio y oxígeno. En el caso de los compositos aparecen los elementos de la arcilla antes mencionados y la presencia de calcio en el material, debido a la reticulación del alginato con CaCl_2 .

La técnica de espectroscopia de infrarrojo (IR) permitió identificar la presencia de los principales grupos funcionales característicos de los minerales arcillosos, de los minerales modificados con HDTMA y de los compositos sintetizados.

La disminución del área específica determinada por el método BET para la arcilla APueM en comparación con la APueN se atribuyó al HDTMA intercambiado en la arcilla. El diámetro de poro determinado por este método indicó que todos los materiales son mesoporosos.

Los difractogramas de rayos X confirman la presencia de la montmorillonita junto con otros minerales tanto en la arcilla natural (APueN) como en la arcilla modificada (APueM). En la arcilla comercial (AS) se identificó a la montmorillonita como el principal componente.

Las condiciones que se utilizaron en la modificación de la arcilla natural tipo bentonita con la sal cuaternaria de amonio (HDTMA), permitieron obtener una organoarcilla capaz de adsorber al TCF. Los compositos sintetizados con esta organoarcilla también adsorben este compuesto fenólico, lo que no ocurre con las perlas de alginato.

En las cinéticas de adsorción, el cambio de la relación masa-volumen y concentración tuvo un efecto favorable al incrementar considerablemente la capacidad de remoción del TCF a un tiempo dado, tanto para las organoarcillas como para los compositos polímero-arcillosos.

El modelo cinético de Ho y McKay es el que presenta el mejor ajuste con los datos experimentales, lo que indica que en el proceso de adsorción del TCF con las organoarcillas y los compositos polímero-arcillosos, predomina la quimisorción.

El modelo de difusión intraparticular aplicado a los datos de la cinética de adsorción de los compositos polímero-arcillosos (CM y CS) indica que la difusión del TCF se da con mayor velocidad en la capa límite y que la difusión intraparticular no es el paso limitante en este proceso de adsorción.

Los resultados de las isothermas de adsorción del TCF que se obtuvieron con las organoarcillas, presentaron un buen ajuste con el modelo de Langmuir-Freundlich, lo que sugiere que las organoarcillas presentan una superficie heterogénea.

Las capacidades de remoción obtenidas con los materiales estuvieron fuertemente influenciadas por la relación masa-volumen y concentración propuesta en este trabajo, ya que antes de variar estas condiciones en las cinéticas de adsorción se observó que tanto las organoarcillas como sus compositos presentaron remociones similares en condiciones de equilibrio ($APueM=0.505$, $CM=0.456$, $AS=0.475$ y $CS=0.436 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Después de cambiar dichas condiciones, las capacidades de remoción en el equilibrio se incrementaron hasta 161 veces para la organoarcilla comercial y hasta 112 veces para la arcilla modificada con HDTMA ($APueM=56.734$, $CM=15.083$, $AS=76.850$ y $CS=15.536 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), lo que indica que se puede tratar el doble de volumen de soluciones acuosas con una mayor concentración de TCF, empleando cinco veces menos masa de adsorbente.

RECOMENDACIONES

Con base a los resultados obtenidos y a la experiencia adquirida durante el desarrollo del presente trabajo, se hacen las siguientes recomendaciones:

Variar la carga de surfactante de acuerdo a la CIC de la arcilla natural y de la concentración micelar crítica del surfactante para controlar las propiedades de superficie y evaluar su efecto en la capacidad de remoción del TCF.

Llevar a cabo estudios de adsorción con las organoarcillas y los compositos polímero-arcillosos variando el pH de la solución del TCF para evaluar el efecto de la remoción del TCF.

Evaluar los parámetros termodinámicos para conocer el efecto de la temperatura en el proceso de adsorción.

Estudiar el proceso de remoción del TCF en un sistema de flujo continuo con los compositos polímero-arcillosos para identificar las propiedades hidrodinámicas de estos materiales.

REFERENCIAS

Açışlı Ö.; Karaca S.; Gürses A. (2017). "Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions". *Applied Clay Science*, 142, 90-99.

Alboofetileh M.; Rezaei M.; Hosseini H.; Abdollahi M. (2013). "Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films". *Journal of Food Engineering*, 117, 26-33.

Alkaram U. F.; Mukhlis A. A.; Al-Dujaili A. H. (2009). "The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite". *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1), 324-332.

Anadão P. (2012). Polymer/Clay Nanocomposites: Concepts, Researches, Applications and Trends for The Future. Chapter 1, pp: 1-16. In: Farzad Ebrahimi (Ed) Nanocomposites-New Trends and Developments. Intech.

Anirudhan T. S. y Ramachandran M. (2014). "Removal of 2,4,6-trichlorophenol from water and petroleum refinery industry effluents by surfactant-modified bentonite". *Journal of Water Process Engineering*, 1, 46–53.

Arora P.K. y Bae H. (2014). "Bacterial degradation of chlorophenols and their derivatives". *Microbial Cell Factories*, 13 (1), 31.

Bajpai S.K. y Sharma S. (2004). "Investigation of swelling/degradation behavior of alginate beads crosslinked with Ca^{2+} and Ba^{2+} ions". *Reactive & Functional Polymers*, 59, 129-140.

Bhatt J.; Somani R. S.; Mody H. M.; Bajaj H. C. (2013). "Rheological study of organoclays prepared from Indian bentonite: effect of dispersing methods". *Applied Clay Science*, 83, 106-114.

Barreca S.; Orecchio S.; Pace A. (2014). "The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies". *Applied Clay Science*, 99, 220-228.

Belhouchat N.; Zaghouane B.H.; Viseras C. (2017). "Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads". *Applied Clay Science*, 135, 9-15.

Bello D.; Trasar C.C.; Leirós M.C.; Gil S.F. (2013). "Modification of enzymatic activity in soils of contrasting pH contaminated with 2,4-dichlorophenol and 2,4,5-trichlorophenol". *Soil Biology & Biochemistry*, 56, 80-86.

Chien S.H. y. 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.

Condon, J. B. (2006). Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory. Elsevier.

Davidovich-Pinhas M. y Bianco-Peled H. (2010). "A quantitative analysis of alginate swelling". *Carbohydrate Polymers*, 79 (4), 1020-1027.

De Paiva L.B.; Morales A.R; Díaz F.R.V. (2008). "Organoclays: Properties, preparation and applications". *Applied Clay Science*, 42 (1), 8-24.

Díaz-Nava. M. C.; Olgúin M.T.; Solache R.M. (2012). "Adsorption of phenol onto surfactants modified bentonite". *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 74, 67-75.

Díaz-Nava M. C.; Olgúin M.T.; Solache R.M.; Alarcón H.T.; Aguilar E.A. (2003). "Capacidad de intercambio catiónico de zeolitas naturales y sódicas". *Informe CB-001-2003, ININ*, 1-22.

Djebri N.; Boutahala M.; Chelali N.E.; Boukhalfa N.; Zeroual L. (2016). "Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: Modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies". *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 1277-1287.

Ely A. Baudu M.; Basly J.P.; Kankou M.O.S.A.O. (2009). "Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate microcapsules". *Journal of Hazardous Materials*, 171, 405–409.

Foo K.Y y Hameed B.H. (2010). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems". *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.

Gámiz B.; Celis R.; Cornejo J.; Hermosín M.C. (2012). "Organoarcillas como enmiendas para aumentar la eficiencia y reducir el impacto contaminante de herbicidas en suelos agrícolas". *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 16, 120-121.

Guinebretière R. (2013). *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, John Wiley & Sons, Gran Bretaña, 3-351.

Gürses A.; Günes K.; Mindivana F.; Korucu M.E.; Açıkyıldız M.; Doğar Ç. (2014). "The investigation of electrokinetic behaviour of micro-particles produced by CTA⁺ ions and Na-montmorillonite". *Applied Surface Science*, 318, 79-84.

Hameed B.H.; I.A.W. Tan I.A.W.; Ahmad A.L. (2008). "Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon". *Chemical Engineering Journal*, 144, 235–244.

Hassani A.; Soltani R.D.C.; Karaca S.; Khataee A. (2015). "Preparation of montmorillonite–alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: Isotherm, kinetic and experimental design approaches". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1197-1207.

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.

He H.; Ma L.; Zhu J.; Frost R.L.; Theng B.K.; Bergaya F. (2014) "Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues". *Applied Clay Science*, 100, 22-28.

Hernández, M.A.; Velasco J.A.; Rojas F.; Lara V.H.; Salgado. M.A.; Tamariz. V. (2003). "Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del Estado de Puebla, México". 19 (4) 183-190.

Ho Y.S. (2003). "Selection of optimum sorption isotherm". *Carbon* 42(10), 2115-2116.

Ho Y.S. (2006). "Review of second-order models for adsorption systems". *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681-689.

Ho Y.S. y McKay (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process Biochemistry*, 34, 451–465.

International Chemical Safety Cards (ISCS), Búsqueda en línea realizada 16/08/2016.México.

<http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgnnextoid=4458908b51593110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD>.

Ismadji S.; Soetaredjo F.E.; Ayucitra A. (2015). Modification of Clay Minerals for Adsorption Purpose. Chapter 3, pp: 42-52. In: Sanjay K. Sharma (Ed) Clay Materials for Environmental Remediation. Springer Briefs in Molecular Science Green chemistry for sustainability.

Jaynes W.F., y Boyd S.A. (1991). "Clay Mineral Type and Organic Compound Sorption by Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Clays". *Soil Science Society of America Journal*, 55(1), 43-48.

Kim J.H.; Shin W.S.; Kim Y.H.; Choi S.J.; Jo W.K; Song D.I. (2005) "Sorption and Desorption Kinetics of Chlorophenols in Hexadecyltrimethyl Ammonium Montmorillonites and Their Model Analysis". *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22(6), 857-864.

Kozak M.; Domka L.; Skrzypczak A. (2002). "Adsorption of the quaternary Ammonium salts on bentonite". *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 36, 299-306.

Lagaly G.; Owawa M.; Dékány I. (2013). Clay Mineral-Organic Interaction, Chapter 10.3, pp: 435-505. In: Bergaya F., Lagaly G. (Eds) Handbook of Clay Science.

Lencina M.S.; Andreucetti N.A.; Gómez C.G.; Villar M.A. (2013). Recent Studies on Alginate Based Blends, Composites, and Nanocomposites. Chapter 7, pp: 193-254. In: S. Thomas et al. (Eds) *Advanced in Natural Polymers*, Springer Berlin Heidelberg.

Leng Y. 2013. Materials Characterization. Introducción to Microscopic and Spectroscopic Methods, 2^{da} edición, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, pp. 127-153.

León M.I.C. y Rodríguez M.P. (2007). Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente, Paraninfo, Madrid España, 160-165.

Li Z.; Jiang W.T.; Hong H. (2008). "An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(4), 1525–1534.

Lin S.H y Cheng M.J. (2002). "Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organobentonites and repeated thermal regeneration". *Waste Management*, 22(6), 595-603.

Li Z., y Bowman R. (1998). "Sorption of Perchloroethylene by Surfactant-Modified Zeolite as Controlled by Surfactant Loading". *Environmental Science Thechnology*, 32, 2278-2282.

Marsal A.; Bautista E.; Ribosa I.; Pons R.; García M.T. (2009). "Adsorption of polyphenols in wastewater by organo-bentonites". *Applied Clay Science*, 44(1), 151-155.

Marsolek D. M.; Kirisits Jo M.; Gray A.K.; Rittmann E.B. (2014). "Coupled photocatalytic-biodegradation of 2,4,5- trichlorophenol: Effects of photolytic and photocatalytic effluent composition on bioreactor process performance, community diversity, and resistance and resilience to perturbation". *Water research*, 50, 59-69.

Marsolek D.M y Rittmann E. B. (2016). "Effect of substrate characteristics on microbial community structure, function, resistance, and resilience; application to coupled photocatalytic-biological treatment". *Water Research*, 90, 1-8.

Martinez-Costa J.I. y Leyva-Ramos R. (2017). "Effect of surfactant loading and type upon the sorption capacity of organobentonite towards pyrogallol". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520, 676-685.

Melgarejo J.C.; Proenza J.A.; Galí S.; Llovet X. (2010). "Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera". *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62 (1), 1-23.

Michalowicz J. (2010). "2,4,5-Trichlororophenol and Its Derivatives Induce Biochemical and Morphological Changes in Human Peripheral Blood Lymphocytes In Vitro". *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59(4), 670-678.

Mirmohamadsadeghi S.; Kaghazchi T.; Soleimani M.; Asasian N. (2012). "An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater". *Applied Clay Science*, 59, 8–12.

Mondelo G.F.J.; Jesús A. F.; Manuel S.F.; Vaín R.J.L; da Silva V. M.G.; Valenzuela-D.F.R. (2014). "Caracterización física con difractogramas e hinchamiento de bentonitas organofílicas para adicionar a materiales compuestos poliméricos". *Ingeniería Mecánica*, 17(2), 118-128.

Morales Echevarría C.; George-de Armas E.A.; López Guerra S.; Vega Torres D.; Alonso Pérez J.A. (2015). "Caracterización de rocas arcillosas sello por microscopía electrónica de barrido y microanálisis de rayos x". *Revista CENIC. Ciencias*.

Motsa M.M.; Thwala J.M.; Msagati T. A. M.; Mamba B.B. (2012). "Adsorption of 2,4,6-Trichlorophenol and ortho-Nitrophenol from Aqueous Media Using Surfactant-Modified Clinoptilolite–Polypropylene Hollow Fibre Composites". *Water, Air, & Soil Pollut*, 223(4), 1555–1569.

Naranjo P.M.; Molina J.; Sham L.E.; Torres E.M.F. (2015). "Synthesis and characterization of HDTMA-Organoclays: Insights into their structural properties", *Quim Nova*, 38 (2), 166-171.

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

Nafees M. y Wasseem A. (2014). "Organoclays as Sorbent Material for Phenolic Compounds: A Review". *Clean: Soil Air Water*, 42 (11), 1500-1508.

Nourmoradi H.; Avazpour M.; Ghasemian N.; Heidari M.; Moradnejadi K.; Khodarahmi F.; Javaheri M.; Moghadam F.M.(2016). "Surfactant modified montmorillonite as a low cost adsorbent for 4-chlorophenol: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 244-251.

Oladipo, A.A y Gazi, M. (2014). "Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: optimization and modelling using non-linear regression technique". *Journal of Water Process Engineering*, 2, 43-52.

Pálková H., Hronský V.; Bizovská V.; Madejová J. (2015). "Spectroscopic study of water adsorption on Li⁺, TMA⁺ and HDTMA⁺ exchanged montmorillonite". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, 751-761.

Pasin B.L.; Azón C.G.; Garriga A.M. (2012). "Microencapsulación con alginato en alimentos, Técnicas y aplicaciones". *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 3(1), 130-151.

Patel M.A.; AbouGhaly M.H.; Schryer-Praga J.V; Chadwick K. (2017). "The effect of ionotropic gelation residence time on alginate cross-linking and properties". *Carbohydrate Polymers*, 155, 362-371.

Pawar S.N. y Edgar K. J. (2012). "Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications". *Biomaterials*, 33(11), 3279-3305.

Park Y.; Ayoko G.A.; Kurdi R.; Horvath E.; Kristof J.; Frost R.L. (2013a). "Adsorption of phenolic compounds by organoclays: Implications for the removal of organic pollutants from aqueous media", *Journal of Colloid and Interface Science*, 406, 196–208.

Park Y.; Ayoko G.A.; Horvath E.; Kurdi R.; Kristof J.; Frost R.L. (2013b) "Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds", *Journal of Colloid and Interface Science*, 393,319–334.

Ramos R.E.; Martínez G.C.; Tzompantzi M. F.; Del Ángel M.G.A.; Mendoza D.N G.; Gutiérrez O.N.L. (2015). "Degradación del 2,4,6-Triclorofenol usando hidrotalcitas calcinadas Mg/Al como fotocatalizadores". *Superficies y Vacío*, 28(3), 92-98.

Rawajfih Z. y Nsour N. (2006). "Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite". *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(1), 39–49.

Ray S.S. (2013). An Overview of Pure and Organically Modified Clays. Chapter 1, pp: 1-22. R.S Clay-Containing Polymer Nanocompositos: From Fundamental to Real Applications. Newnes.

Reija Otero B. (2007). “Estudios estructurales y dinámicos de sistemas organizados mediante sondas fluorescentes”. Tesis para optar el título de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad de Santiago de Compostela. pp. 50-53.

Reigart J.R.; Roberts J.R. (1999). Reconocimiento y manejo de los envenenamientos por pesticidas, 5ta Edición, Certification and Worker Protection Branch Field and External Affairs Division Office of Pesticide Programs U.S Environmental Protection Agency, Capítulo 9 y 10 Pentaclorofenol, pp.106-117.

Rosales M.L. (2013). “Dinámica molecular para el cálculo de propiedades elásticas en nanocompuestos poliméricos”. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería Química. Instituto Tecnológico de Celaya. pp. 7-11.

Secretaría de Economía, Dirección General de Desarrollo Minero. “PERFIL DE MERCADO DE LA BENTONITA”. Informe publicado en versión electrónica, Búsqueda en línea realizada 17/04/2017.México. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/5567/pm_bentonita_2014.pdf.

Sigma Aldrich S.A. de C.V. Ficha técnica. Búsqueda en línea realizada 16/05/2016.México.

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/156515?lang=es®ion=MX>

Sivashankar R., Sathya A.B., Vasantharaj K., Sivasubramanian V. (2014) “Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review”, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 1, 36-49.

Shah, K. J.; Shukla, A. D.; Shah, D. O.; Imae, T. (2016). "Effect of organic modifiers on dispersion of organoclay in polymer nanocomposites to improve mechanical properties". *Polymer*, 97, 525-532.

Shattar S.F.A.; Zakaria N.A.; Foo K.Y. (2015). "Feasibility of montmorillonite-assisted adsorption process for the effective treatment of organo-pesticides". *Desalination and Water Treatment*, 57(29), 13645-13677.

Taleb M.F.A.; Hegazy D.E.; Ismail S.A. (2012). "Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate-organophilic montmorillonite nanocomposite". *Carbohydrate Polymers*, 87, 2263-2269.

Tan, K.L y 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.

Tezcan F.; Gunister E.; Ozen G.; Bedia E.F. (2012). "Biocomposite films based on alginate and organically modified clay". *International Journal of Biological Macromolecules*, 50, 1165-1168.

Toledo-Jaldín H.P.; Díaz-Nava M.C.; Gutiérrez S.E.E. (2015). "Efecto de la modificación de minerales zeolíticos y arcillosos en la cinética de adsorción de Atrazina en soluciones acuosas". *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias*. ISSN 2007-512X.

Torres-Pérez J.; Solache-Ríos M.; Colín-Cruz A. (2008). "Sorption and desorption of dye remazol yellow onto a Mexican surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff and a carbonaceous material from pyrolysis of sewage sludge". *Water, Air, and Soil Pollution*, 187(1-4), 303-313.

Unuabonah E.I. y Taubert A. (2014). "Clay-polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment". *Applied Clay Science*, 99, 83-92.

Urquiza E.A.F & Rulduá M.L.M. (2009). "Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos". *Ingenierías*, 12 (44), 35.

USEPA. (1994). List of toxic Chemicals within the chlorophenols category. United States Environmental Protection Agency, pp-1-8.

Wade L.G Jr (2004). Química Orgánica, 5ta edición, Pearson Prentice Hall, pp. 490-560.

Weber W.J. (2003) Control de la calidad del agua Procesos fisicoquímicos, Reverté, Barcelona España. 217-220.

Wei X.; Zhou Z.; Dai J.; Hao T.; Li H.; Xu Y.; Gao L.; Pan J.; Li C.; Yan Y. (2014). "Composites of surface imprinting polymer capped Mn-doped ZnS quantum dots for room-temperature phosphorescence probing of 2,4,5-trichlorophenol", *Journal of Luminescence*, 155, 298–304.

Worch E. (2012) Adsorption Technology in Water Treatment, Fundamentals, Processes and Modeling, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin/Boston. 127-149.

Xiao Q.; Gu. X.; Tan S. (2014). "Drying process of sodium alginate films studied by two-dimensional correlation ATR-FTIR spectroscopy", *Food Chemistry*, 164, 179-184.

Yang Q.; Gao M.; Zang W. (2017) “Comparative study of 2,4,6-trichlorophenol adsorption by montmorillonites functionalized with surfactants differing in the number of head group and alkyl chain”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520, 805-816.

Zaghouane-Boudiaf H. & Boutahala M. (2011). “Adsorption of 2,4,5-trichlorophenol by organo-montmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies”, *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 120–126.

Zaghouane-Boudiaf H.; Boutahala M.; Tiar C.; Araba L.; Garinb F. (2011). “Treatment of 2,4,5-trichlorophenol by MgAl–SDBS organo-layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies”, *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 36-41.

Zaghouane-Boudiaf H.; Boutahala M.; Sahnoun S.; Tiar C.; Gomri F. (2014). “Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol”, *Applied Clay Science*, 90, 81–87.

Zhang Y.; Mancke R.G.; Sabelfeld M.; Geißen S.U. (2014). “Adsorption of trichlorophenol on zeolite and adsorbent regeneration with ozone”, *Journal of Hazardous Materials*, 271, 178–184.

Zhang L.; Zhang B.; Wu T.; Sun D.; Li Y. (2015). “Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols organoclays in aqueous solution”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 484, 118–129.

Zhu L.; Chen B; Shen X. (2000). “Sorption of Phenol, p-Nitrophenol, and Aniline to Dual-Cation Organobentonites from Water”, *Environmental Science & Technology*, 34(3), 468-475.

Zhu J.; Wang T.; Zhu R.; Ge F.; Wei J.; Yuan P.; He H. (2011). "Novel polymer/surfactant modified montmorillonite hybrids and the implications for the treatment of hydrophobic organic compounds in wastewaters", *Applied Clay Science*, 51, 317-322.

Zúñiga-Pérez A.A.; Díaz-Nava M.C.; Illescas J. (2015). "Atrazine remotion from aqueous solutions with a polymer/clay composite". International Conference on Polymers and advance materials/Polymat-2015.

ANEXOS

Anexo A

Caracterización por SEM de las organoarcillas y composites polímero arcillosos después del contacto con TCF.

Se realizó la caracterización por SEM de las organoarcillas después de estar en contacto con el TCF, en las cinéticas e isotermas de adsorción, a 10 kV y 5000X (Figura A1).

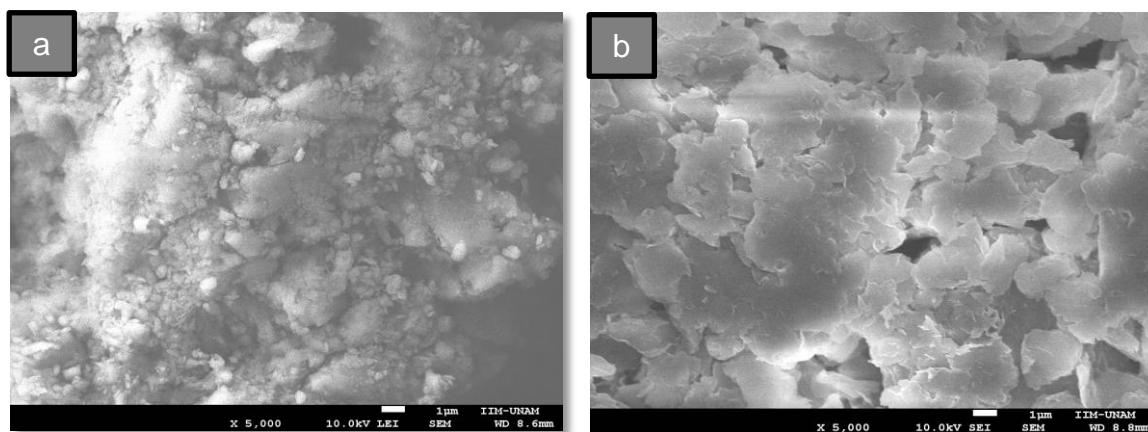


Figura A1 Imágenes SEM a) de la arcilla modificada con HDTMA (APueM-TCF) y b) de la arcilla comercial (AS-TCF) después del contacto con TCF.

Como se observa en la Figura A1 a) la arcilla modificada con HDTMA después del contacto con la solución acuosa de TCF en la cinética de adsorción (APueM-TCF), presentó partículas compactadas, debido a un aumento de la hidrofobicidad de material, puesto que el TCF se encuentra interactuando con las cadenas alquílicas del HDTMA. Para la arcilla comercial (Figura A1 b) se observó este mismo comportamiento, lo que indica que las moléculas de TCF se encuentran interactuando con las cadenas alquílicas del Dimetilalquilamonio agente surfactante con el que se encuentra modificada la arcilla comercial, este

comportamiento también fue reportado por Zhang *et al.*, (2015) en la adsorción del compuesto fenólico 2,4-diclorofenol.

Las imágenes por SEM que se muestran en la Figura 3.34 fueron tomadas a 2500X para los compositos CM y CS después del contacto con el TCF.

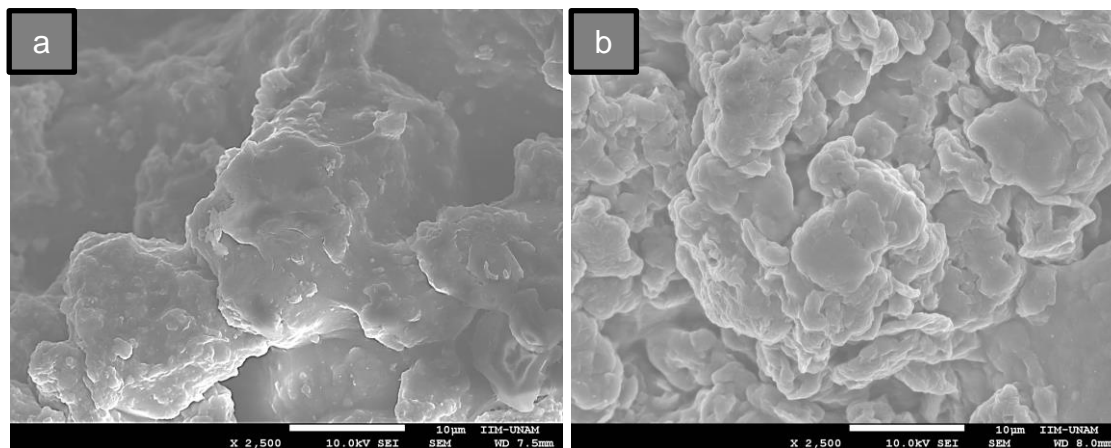


Figura A2 Imágenes SEM a) del composito CM-TCF y b) del composito CS-TCF después del contacto con el TCF.

La superficie de los compositos CM (Figura A2a) cambió después de entrar en contacto con la solución de TCF en las cinéticas de adsorción, debido a que no se observaron los pliegues a lo largo del material, además de que en ciertas zonas del composito existen superficies lisas sin poros visibles, por otro lado en la Figura A2b, se presenta el composito CS después de la adsorción con el TCF, donde se observó una separación de estas láminas en forma de hojuelas (He *et al.*, 2014), atribuida a una expansión del espacio interlaminar debida a la interacción del TCF con las dobles cadenas alquílicas del surfactante con que fue modificada la arcilla comercial.

En la Tabla A1 se presenta la composición elemental por EDS de cada una de las muestras APueM-TCF, AS-TCF, CM.TCF y CS-TCF.

Tabla A1 EDS de la APueM, AS, CM y CS después del contacto con TCF.

Elemento	Porcentaje en peso (%)			
	APueM-TCF	AS-TCF	CM-TCF	CS-TCF
O	49.675±0.865	45.150±0.100	50.920±1.400	49.770±0.670
Mg	1.295±0.095	1.625±0.055	1.235±0.115	1.250±0.050
Al	5.250±0.290	11.860±0.070	6.255±0.245	10.810±0.010
Si	31.975±0.985	31.115±0.815	28.855±1.605	24.715±1.615
Ca	-----	-----	2.160±1.020	5.00±0.120
Cl	1.895±0.095	3.215±0.165	4.205±0.615	5.715±0.605

En el caso de las organoarcillas después del contacto con el TCF, se encontró presente al cloro, con un porcentaje del 2 y del 3.2%, esto se debe a que el TCF en su estructura presenta tres cloros sustituidos, por lo que se atribuye su presencia en el análisis EDS. Para el caso de los compositos se encontró al elemento calcio debido a que se encuentra presente como agente reticulante del alginato. Se observó un incremento en el porcentaje del cloro (de 4.2 a 6%) en los compositos con respecto a las organoarcillas, esto se puede atribuir a que la mayor parte de TCF se adsorbió en la superficie externa del composito, no así para las organoarcillas (APueM-TCF y AS-TCF) ya que el TCF se encuentra adsorbido tanto en el espacio interlaminar como en la superficie externa.