

S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“SÍNTESIS DE UN COMPOSITO
POLIMÉRICO A PARTIR DE UNA ARCILLA
MODIFICADA PARA LA REMOCIÓN DE
ATRAZINA”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS EN INGENIERIA AMBIENTAL**

PRESENTA:

JORGE ARMANDO RAMÍREZ GÓMEZ

**No. CONTROL:
0828M0874**

DIRECTOR DE TESIS:

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ

CO-DIRECTOR DE TESIS:

DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO DEL 2018.



Metepec, Méx., 14/agosto/2018

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-884-1863/2018

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**C. JORGE ARMANDO RAMÍREZ GÓMEZ
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO
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 "SÍNTESIS DE UN COMPOSITO POLIMÉRICO A PARTIR DE UNA ARCILLA MODIFICADA PARA LA REMOCIÓN DE ATRAZINA" 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



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

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

JLGR/magj



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@ittoluca.edu.mx, www.ittoluca.edu.mx





Metepéc, Méx., 08/agosto/2018

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-840/2018

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 "SÍNTESIS DE UN COMPOSITO POLIMÉRICO A PARTIR DE UNA ARCILLA MODIFICADA PARA LA REMOCIÓN DE ATRAZINA", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la C. JORGE ARMANDO RAMÍREZ GÓMEZ, con número de control 0828M0874 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

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
DIRECTOR DE TESIS

DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA
CO-DIRECTORA DE TESIS

DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA
REVISORA

DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS
REVISORA

M. en C. ROSA ELENA 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,
Metepéc, 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



Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Javier Illescas por darme la oportunidad de trabajar con él, por su apoyo y motivación, por la excelente dirección de tesis, por confiar en mí y por brindarme su amistad.

Gracias a: Dra. María del Carmen Díaz Nava, Dra. Claudia Rosario Muro Urista, y M. en C. Rosa Elena Ortega Aguilar por la revisión y aportaciones que hicieron al presente trabajo de investigación.

Un agradecimiento con total respeto y admiración para la Dra. María Sonia Martínez Gallegos por el análisis de superficie específica por el método BET y la caracterización por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), además de la revisión y aporte al presente proyecto de investigación

Agradezco al Dr. Ernesto Rivera García por la facilidad otorgada para realizar algunas pruebas de caracterización, a la Q.F.B. Eriseth Reyes Morales por la caracterización térmica de los materiales mediante análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido, a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por el análisis e identificación de fases mediante difracción de rayos X y al Dr. Omar Novelo Peralta por la caracterización por microscopía electrónica de barrido.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo para materiales y reactivos, a través del proyecto cátedras CONACYT 3056: "Síntesis de nanocompositos arcillosos para la remoción de compuestos orgánicos de interés ambiental".

A CONACYT por el apoyo económico brindado durante dos años (Agosto de 2016 a Julio 2018) a través de la beca 454519 para la realización de esta tesis.

Al financiamiento del proyecto TecNM 6592.18-P Zeolitas modificadas y soportadas en una matriz polimérica para la remoción de un colorante de uso alimenticio.

Resumen

El presente trabajo de tesis tiene como finalidad el estudio de la adsorción de atrazina en soluciones acuosas empleando un material compuesto a partir de arcillas organofílicas y polímeros sintéticos como material adsorbente. Las arcillas organofílicas se obtuvieron mediante la sustitución de los cationes intercambiables presentes en la arcilla natural por cationes de amonio cuaternario, para ellos se empleó una arcilla precursora, la cual se homoionizó con NaCl, posteriormente se modificó con dos cationes, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) y cloruro de feniltrimetilamonio (PTMA-Cl) con una cantidad equivalente al 100% de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla precursora.

Los polímeros se obtuvieron mediante la síntesis por radicales libres de los homopolímeros de 4-vinilpiridina (4VP) y acrilamida (AAm) en diferentes relaciones estequiométricas, para ello se empleó persulfato de tetrabutilfosfonio como iniciador (TBPPS) y N,N'-metilenbisacrilamida (BIS) como agente entrecruzante. Los materiales compuestos se obtuvieron dispersando el 5% en peso de arcilla organofílica en la matriz polimérica.

Para determinar las características estructurales, morfológicas y texturales de las arcillas precursoras se emplearon técnicas analíticas e instrumentales. Los difractogramas de rayos X (DRX) obtenidos mostraron una variación significativa en el espacio interlamilar d_{001} entre la arcilla precursora y la arcilla modificada con HDTMA-Br. Además, la presencia de los grupos CH_2 y C-N en los espectros FTIR confirmaron la presencia de los cationes de la sal de amonio cuaternaria en las arcillas organofílicas. También, del análisis de sorción de N_2 se observó una reducción del área superficial en las arcillas organofílicas.

Para determinar las características fisicoquímicas de los materiales poliméricos se emplearon técnicas analíticas. La prueba de hinchamiento mostró una diferencia significativa en el tiempo de equilibrio entre la matriz polimérica y los composites sintetizados. No obstante, el pH crítico de los materiales poliméricos no varió; como consecuencia, la prueba de sensibilidad al pH se llevó a cabo a dos valores para todos los materiales poliméricos que fueron 3.3 y 9. La caracterización térmica se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

La adsorción de atrazina en las arcillas organofílicas logró alcanzar el máximo hinchamiento a las 12 h, sin embargo, a partir de este tiempo, las arcillas organofílicas comenzaron a desorber el contaminante. Por último, los compositos y la matriz polimérica alcanzaron su tiempo de equilibrio a las 12 h, y el modelo cinético que presentó un mejor ajuste con los resultados experimentales de la adsorción de atrazina fue el de pseudo-primer orden.

Contenido

1. FUNDAMENTOS	1
1.1. Atrazina	1
1.1.1. Atrazina en el medio ambiente.....	2
1.1.2. Normatividad sobre la concentración de atrazina en agua para uso y consumo humano.....	4
1.2. Métodos para la remoción de atrazina	6
1.3. Materiales adsorbentes	8
1.3.1. Materiales compuestos.....	10
1.3.1.1. Síntesis de compositos polímero/arcillosos.....	11
1.3.2. Arcillas.....	13
1.3.2.1. Estructura de los filosilicatos.....	13
1.3.2.2. Sepiolita.....	16
1.3.2.3. Arcilla como adsorbente de contaminantes orgánicos.....	17
1.3.3. Polímeros.....	18
1.3.3.1. Tipos de polimerización.....	19
1.3.3.2. Polimerización en cadena.....	21
1.3.3.3. Polimerización radicalaria.....	21
1.3.3.4. Acrilamida.....	22
1.3.3.5. 4-vinilpiridina.....	23
1.3.3.6. Polímeros inteligentes con respuesta al pH.....	23
1.4. Sorción	24
1.4.1. Cinética de sorción.....	26
1.4.1.1. Modelo de pseudo-primer orden.....	26
1.4.1.2. Modelo de pseudo-segundo orden.....	27
1.5. Técnicas de caracterización	27
1.5.1. Difracción de rayos x (DRX).....	28
1.5.2. Área superficial por el método BET.....	28
1.5.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	29
1.5.4. Análisis termogravimétrico (ATG).....	29
1.5.5. Calorimetría diferencial de barrido (CDB).....	30
1.5.6. Microscopía electronica de barrido (MEB).....	30

1.5.7.	Análisis elemental orgánico (CHN-O)	31
1.5.8.	Espectrofotometría UV-Vis.....	31
1.6.	Materiales adsorbentes para la remoción de atrazina	33
2.	MÉTODO	36
2.1.	Obtención del material arcilloso	37
2.2.	Molienda y tamizado del material arcilloso	37
2.3.	Homoionización del material arcilloso	37
2.4.	Determinación de la CIC por el método del azul de metileno	37
2.5.	Modificación del material arcilloso con HDTMA-Br y PTMA-Cl	38
2.6.	Obtención de los monómeros	38
2.7.	Síntesis del material polimérico p(4VP-co-AAm)	39
2.8.	Síntesis del material compuesto p(4VP-co-AAm) con arcilla modificada	41
2.9.	Propiedades fisicoquímicas del material polimérico y compuesto	42
2.9.1.	Prueba de hinchamiento.....	42
2.9.2.	Prueba de pH crítico	42
2.9.3.	Prueba de sensibilidad al pH	44
2.10.	Cuantificación de atrazina	44
2.11.	Evaluación de la cinética de adsorción	45
2.12.	Caracterización de los materiales	45
2.12.1.	Difracción de rayos X.....	45
2.12.2.	Área específica por el método BET	46
2.12.3.	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	46
2.12.4.	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR).....	46
2.12.5.	Análisis termogravimétrico (ATG)	47
2.12.6.	Calorimetría diferencial de barrido (CDB).....	47
2.12.7.	Análisis elemental orgánico CHN-O	47
3.	RESULTADOS	48
3.1.	Molienda y tamizado del material arcilloso	48
3.2.	Determinación de la CIC por el método de azul de metileno	48
3.3.	Modificación del material arcilloso con HDTMA y PTMA	48
3.4.	Caracterización del material arcilloso	50
3.4.1.	Caracterización por difracción de rayos X.....	50
3.4.2.	Caracterización del área superficial por el método BET	54

3.5. Composición de la matriz polimérica y los compositos sintetizados.....	55
3.6. Propiedades fisicoquímicas de los materiales poliméricos y compositos ..	58
3.6.1. Prueba de hinchamiento	58
3.6.2. Prueba de pH crítico	62
3.6.3. Prueba de sensibilidad al pH.....	65
3.7. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo.....	68
3.7.1. Arcilla natural y modificada	68
3.7.2. Matriz polimérica.....	71
3.8. Caracterización térmica.....	72
3.8.1. Caracterización por análisis termogravimétrico (ATG).....	72
3.8.1.1. Arcilla natural y modificada	72
3.8.1.2. Matriz polimérica.....	73
3.8.1.3. Compositos HDTMA y PTMA	73
3.8.2. Caracterización por calorimetría diferencial de barrido.....	75
3.8.2.1. Matriz polimérica.....	75
3.8.2.2. Compositos HDTMA y PTMA	76
3.9. Análisis elemental de los materiales sintetizados	77
3.9.1. Arcilla natural y modificada	77
3.9.2. Matriz polimérica.....	78
3.9.3. Composito HDTMA y PTMA	78
3.10. Cuantificación de atrazina	79
3.11. Adsorción de atrazina	80
3.11.1. Evaluación de la cinética de adsorción de los materiales arcillosos	80
3.11.2. Evaluación de la cinética de adsorción de los compositos sintetizados a partir de la matriz p(4VP-co-AAm).....	83
3.12. Prueba de contacto a 12 h de los diferentes materiales sintetizados para la remoción de atrazina	87
4. Conclusiones.....	91
5. Recomendaciones.....	93
6. Referencias	94

Contenido de Figuras

Figura 1.1. Molécula de atrazina ($C_8H_{14}ClN_5$).....	2
Figura 1.2. Estructura de un compuesto intercalado	10
Figura 1.3. Estructura de un compuesto exfoliado	11
Figura 1.4. Estructura de compuesto aglomerado.....	11
Figura 1.5. Síntesis de compuestos por el proceso de exfoliación	12
Figura 1.6. Síntesis de compuestos por polimerización <i>in situ</i>	12
Figura 1.7. Síntesis de un compuesto por intercalación por fusión.....	12
Figura 1.8. Estructura de la arcilla: a) cationes intercambiables y b) interlámina.....	14
Figura 1.9. Estructura de una arcilla tipo sepiolita.....	15
Figura 1.10. Estructura HDTMA.....	18
Figura 1.11. Estructura PTMA.....	18
Figura 1.12. Estructura química de la acrilamida	23
Figura 1.13. Estructura química de la 4-vinilpiridina.....	23
Figura 1.14. Proceso de adsorción	25
Figura 2.1. Diagrama del método de investigación.	36
Figura 2.2. Diagrama de reacción del copolímero p(4VP-co-AAm).....	40
Figura 3.1. Obtención de una arcilla organofílica a partir de una arcilla homoionizada con Na^+	49
Figura 3.2. Difractograma de la arcilla natural y la arcilla homoionizada.	50
Figura 3.3. Difractograma arcilla natural, arcilla modificada con HDTMA y surfactante HDTMA-Br.	51
Figura 3.4. Difractograma arcilla natural, arcilla modificada con PTMA y surfactante PTMA-Cl.	52
Figura 3.5. Arreglos moleculares que pueden formarse en el interior de las arcillas organofílicas:	53
Figura 3.6. Prueba de hinchamiento de la matriz polimérica.	58
Figura 3.7. Prueba de hinchamiento del compuesto HDTMA.	59
Figura 3.8. Prueba de hinchamiento del compuesto PTMA.....	60
Figura 3.9. Determinación del valor de pH crítico de la matriz polimérica.	62
Figura 3.10. Determinación del pH crítico del compuesto HDTMA.....	64
Figura 3.11. Determinación del pH crítico del compuesto PTMA.....	64
Figura 3.12. Prueba de sensibilidad al pH de la matriz polimérica.	65
Figura 3.13. Prueba de sensibilidad al pH compuesto HDTMA.	67
Figura 3.14. Prueba de sensibilidad al pH del compuesto p(4VP-co-AAm) modificado con PTMA.	68
Figura 3.15. Espectros de infrarrojo de la arcilla natural y la arcilla homoionizada.	69
Figura 3.16. Espectro de infrarrojo de la arcilla natural y de la arcilla modificada con HDTMA.....	70
Figura 3.17. Espectro de infrarrojo de la arcilla natural y modificada con PTMA.	70
Figura 3.18. Espectro de infrarrojo de la matriz polimérica.....	71
Figura 3.19. Curvas de análisis termogravimétrico de la arcilla natural y la arcilla modificada con los surfactantes catiónicos.	72

Figura 3.20. Curvas de análisis termogravimétrico de la matriz polimérica.	73
Figura 3.21. Curvas de análisis termogravimétrico del composito HDTMA.	74
Figura 3.22. Curvas del análisis termogravimétrico del composito con la arcilla modificada con PTMA.	74
Figura 3.23. Curvas de calorimetría diferencial de barrido de la matriz polimérica.	75
Figura 3.24. Curvas de calorimetría diferencial de barrido del composito HDTMA.	76
Figura 3.25. Curvas de calorimetría diferencial del composito PTMA.	77
Figura 3.26. Espectro de absorción para diferentes concentraciones de atrazina.	79
Figura 3.27. Curva de calibración para las soluciones de atrazina.	80
Figura 3.28. Cinética de adsorción para los materiales arcillosos naturales y modificados.	82
Figura 3.29. Cinética de adsorción para los compositos sintetizados a partir del copolímero.	83
Figura 3.30. Modelos cinéticos del copolímero p(4VP-co-AAm).	85
Figura 3.31. Modelos cinéticos del composito p(4VP-co-AAm)/HDTMA.	86
Figura 3.32. Modelos cinéticos del composito p(4VP-co-AAm)/PTMA.	86
Figura 3.33. Pueba de contacto de las diferentes relaciones estequiométricas sintetizadas.	87
Figura 3.34. Pueba de contacto variando la relación masa, volumen y concentración inicial de atrazina.	89

Contenido de Tablas

Tabla 1.1. Propiedades de la atrazina.....	2
Tabla 1.2. Valores reportados de concentraciones de atrazina en cuerpos de agua.....	3
Tabla 1.3. Restricciones del uso de la atrazina en diferentes países	4
Tabla 1.4. Límites permisibles de atrazina en agua para consumo humano	5
Tabla 1.5. Clasificación de poros de la IUPAC.....	29
Tabla 1.6. Adsorción de atrazina grado estándar en diferentes materiales.	35
Tabla 2.1. Composición de los polímeros sintetizados.....	41
Tabla 2.2. Composición de las disoluciones buffer de pH 2.2 a 8.	43
Tabla 2.3. Composición de la disolución buffer de pH 9.....	44
Tabla 2.4. Composición de la disolución buffer de pH 10.....	44
Tabla 2.5. Composición de la disolución buffer de pH 11.....	44
Tabla 3.1. Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla natural. ..	48
Tabla 3.2. Valores de d_{001} (Å) y del incremento del espacio interlamilar en las arcillas organofílicas.	54
Tabla 3.3. Propiedades texturales de la arcilla natural y organofílica.	55
Tabla 3.4. Composición química de los diferentes materiales sintetizados.	56
Tabla 3.5. Resumen de resultados de la prueba de hinchamiento.	62
Tabla 3.6. Temperatura de transición vítrea (T_g) datos teóricos y experimentales.....	75
Tabla 3.7. Resumen de los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) de los compositos.	77
Tabla 3.8. Resultados de análisis elemental de los materiales arcillosos.....	78
Tabla 3.9. Porcentajes experimentales del análisis elemental de la matriz polimérica.	78
Tabla 3.10. Porcentajes experimentales del análisis elemental para los compositos.	79
Tabla 3.11. Datos de la cinética de adsorción para los materiales arcillosos.	81
Tabla 3.12. Datos de la cinética de adsorción para los materiales poliméricos.	84
Tabla 3.13. Resumen de parámetros para modelos cinéticos de los materiales poliméricos.	85
Tabla 3.14. Porcentajes de remoción y q promedio de los diferentes materiales poliméricos sintetizados.....	88

1. FUNDAMENTOS

1.1. Atrazina

La atrazina es un herbicida que pertenece a la familia de las triazinas, es un herbicida selectivo que se aplica al suelo, tiene como mecanismo de acción la inhibición de la fotosíntesis, se absorbe por las raíces o las hojas de las hierbas y se aplica antes o después de que germine la maleza. Una de sus principales funciones es la de controlar la aparición de maleza en cultivos, primordialmente de maíz, sorgo, caña de azúcar, trigo y varios tipos de pastos, además del crecimiento de malezas acuáticas en lagos y estanques, en campos de golf, en céspedes y a lo largo de carreteras o vías férreas.

En el ámbito mundial, el herbicida se introdujo en 1958 y su uso se ha incrementado de forma paulatina con el paso del tiempo, sin embargo, el uso de atrazina en México comenzó en el año de 1975 y son diversas las empresas productoras del herbicida en el país. Gesaprim es el nombre comercial más conocido, pero existen otros productos con el mismo ingrediente activo (Golla *et al.*, 2011).

De acuerdo con la Asociación Mexicana de la Industria de Plaguicidas y Fertilizantes (AMIPFAC), en 1995, el empleo de plaguicidas que contienen atrazina como ingrediente activo, fue de 2012 t o 12.8% del total de herbicidas usados en México. La importación de productos que contienen atrazina como ingrediente activo ha aumentado de 189.35 t en 2003 a 287.8 t en 2012, provenientes de Estados Unidos de América, China, India, Israel e Italia (Hansen *et al.*, 2013).

La atrazina pertenece al grupo de los herbicidas triazínicos organoclorados, es de carácter básico y está formado por varios grupos de aminas y metilos, además de un anillo aromático clorado (Figura 1.1). Su nombre químico es 6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina, (Chen *et al.*, 2009; Garbellini *et al.*, 2007).

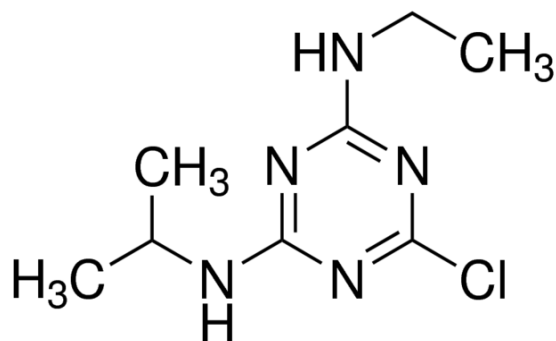


Figura 1.1. Molécula de atrazina (C₈H₁₄ClN₅) (Pohanish, 2015).

1.1.1. Atrazina en el medio ambiente

Muchos factores son los que contribuyen al escurrimiento de atrazina y a la contaminación de aguas destinadas a consumo humano, entre las propiedades que determinan la movilidad de la atrazina y de sus metabolitos en el ambiente están su baja afinidad a los componentes del suelo y su elevada persistencia (Tabla 1.1). Asimismo, los valores de presión de vapor y la constante de la Ley de Henry reflejan su baja volatilidad.

Tabla 1.1. Propiedades de la atrazina (Hansen *et al.*, 2013).

Parámetro	Característica
Peso molecular	215.68 g/mol
Punto de fusión	173-177 °C
Presión de vapor	3.8X10 ⁻⁵ Pa
Solubilidad	35 mg/L en agua a 25 °C
Vida media por degradación	10 días ⁵ a 5824 días
Constante de la ley de Henry (K _H)	3.04X10 ⁻⁹ atm m ³ /mol
Constante de disociación (pK _a)	1.62 a 20°C, 1.70 a 21°C
Coefficiente de partición Octanol/Agua (Log K _{OW})	2.7
Coefficiente de partición en carbono orgánico (Log K _{OC})	2.0 L/Kg

La adsorción y la mineralización son los principales procesos que influyen en la atenuación natural y el comportamiento de la atrazina en suelos (Ma y Selim 1996), siendo afectados estos procesos principalmente por el contenido de arcillas y de materia orgánica (Ling *et al.*, 2005; Ben-Hur *et al.*, 2003), así como por el pH (Tyess *et al.*, 2006; Houot *et al.*, 2000). Otros estudios han demostrado que la aplicación de fertilizantes nitrogenados inhiben la mineralización de la atrazina en suelos (Guillén *et al.*, 2007). Aunado a esto, los períodos de aplicación del herbicida coinciden con los meses de mayor

precipitación, lo cual incrementa los escurrimientos y por ende la contaminación de las fuentes de agua superficial y subterránea.

La relativa “alta” solubilidad en el agua y baja absorción en el suelo, así como la elevada persistencia es la causa frecuente de encontrar atrazina en cuerpos de agua superficiales y subterráneos (Nödler *et al.*, 2013; Graymore *et al.*, 2001) (Tabla 1.2). La Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (EPA) ha informado que la atrazina es tóxica para numerosas especies acuáticas y reptiles, en niveles hasta de 2 partes por billón. Estudios recientes han demostrado que la atrazina causa anormalidades sexuales y mutaciones en ranas (Reynoso *et al.*, 2015).

Tabla 1.2. Valores reportados de concentraciones de atrazina en cuerpos de agua (Hansen *et al.*, 2013; Pohanish, 2015).

Cuerpo de agua	Lugar	Concentración (mg/L)
Subterráneo	Estados Unidos	0.1-88
Subterráneo	Cuenca del río Baiyangdian, China	0.4-3.29
Subterráneo	Provincia de Vojvodina, Serbia	0.198
Subterráneo	Franja de Gaza, Oriente Próximo	3.5
Subterráneo	Provincia de Jilin, China	0.107
Subterráneo	Estambul y Dardanelos, Turquía	0.031-0.041
Subterráneo	Zona Agrícola, México	6.23-21.26
Superficial	Zona Agrícola, México	4.62-15.01
Superficial	Laguna Costera, Italia	2.4-8.2

La atrazina está clasificada dentro de las sustancias conocidas como disruptores endócrinos (Graymore *et al.*, 2001). El término disruptor endócrino define un conjunto diverso y heterogéneo de compuestos químicos capaces de alterar el equilibrio hormonal. Estas sustancias químicas tienen efectos adversos sobre la salud de un organismo o de su prole, como consecuencia de alteraciones en la función endocrina.

En mujeres agricultoras expuestas a atrazina se ha observado un incremento en el riesgo de crecimiento intrauterino retardado y en poblaciones expuestas a través del agua bebida, un aumento en el número de nacimientos prematuros y en algunos casos

provocando abortos espontáneos. Además, la exposición al herbicida atrazina se ha asociado a un aumento en la incidencia de tumores de ovarios, cáncer de mama, linfomas de Hodking, problemas de fertilidad masculina y cáncer de estómago, (Toledo, 2015; Tofoya, 2008).

1.1.2. Normatividad sobre la concentración de atrazina en agua para uso y consumo humano

La presencia de plaguicidas en el ambiente ha llevado a tomar acciones para reducir los efectos negativos de estas sustancias a nivel mundial. En diversos países se han establecido restricciones del empleo de la atrazina (Tabla 1.3).

Tabla 1.3. Restricciones del uso de la atrazina en diferentes países (Hansen *et al.*, 2013).

Región	País	Restricción
Norteamérica	Canadá	Permitido
	Estados Unidos	Restringido
	México	Permitido
Europa	Alemania, Dinamarca, Finlandia, Francia, Italia y Suecia	Prohibido
	Bélgica, Irlanda, Luxemburgo y Reino Unido	Permitido
Asia	Bangladesh, Camboya, China, Indonesia, Malasia, Myanmar, Pakistán, Sri Lanka, Tailandia y Vietnam	Permitido
Oceanía	Australia	Restringido
Sudamérica y El Caribe	Antigua y Barbuda, Bahamas, Barbados, Bermuda, Belice, Colombia, Costa Rica, Cuba, Guatemala, Guayana, Haití, Jamaica, Panamá, Puerto Rico, Surinam y Venezuela	Permitido

Se observa que el uso del herbicida es restringido y prohibido en países de Europa, EUA y Australia, mientras que en México y en la mayoría de los países de Sudamérica y El Caribe, su aplicación está permitida sin restricción alguna. En este sentido, para proteger la calidad de agua para consumo humano, en 1993 el gobierno de EUA restringió la utilización de atrazina para control de la vegetación en zonas no agrícolas. En 1994, inició una revisión especial de los herbicidas triazínicos basada en el riesgo potencial cancerígeno debido a la exposición y consumo de alimentos y agua contaminados. En

2003, la EPA concluye que se puede continuar utilizando atrazina, siguiendo precauciones y medidas específicas establecidas para reducir los riesgos de contaminación del agua para consumo humano.

En Italia y Alemania se prohibió el uso de atrazina debido a que se encontraron residuos de este herbicida en cuerpos de agua, que exceden las concentraciones establecidas en la normatividad vigente de ambos países (Tappe *et al.*, 2002; Giupponi 2001). La Unión Europea (UE) redactó la “Decisión de la Comisión del 10 de marzo de 2004” por el que se insta a todos los estados miembros a que en un corto plazo fueran retiradas las licencias de fabricación de productos fitosanitarios que contenían atrazina. Nödler *et al.*, en 2013, señalan que a pesar de esta restricción, se siguen encontrando concentraciones de atrazina en ambientes acuáticos, aunque menores al límite establecido para agua potable (European Parliament, 1998).

Como consecuencia de la detección de la atrazina en agua superficial y subterránea, la Organización Mundial de Salud (OMS 2008), la Agencia para la Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA 2008), los países que integran la Unión Europea (UE, 2004) así como otras naciones, han establecido límites para la atrazina en agua para consumo humano (Tabla 1.4).

Tabla 1.4. Límites permisibles de atrazina en agua para consumo humano (Hansen *et al.*, 2013).

Herbicida	UE	EUA	Canadá	OMS	México
Atrazina (µg/L)	0.1	3	5	2	-

En los EUA se ha establecido el límite de atrazina en agua para consumo humano en 3 µg/L (EPA, 2003), mientras que la UE fijó el límite de 0.1 µg/L para el mismo uso del agua (European Parliament, 1998) y la OMS establece límites de 2 µg/L para atrazina y de 100 µg/L para atrazina y sus metabolitos (OMS, 2011). En México la NOM-127-SSA-1994 establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para uso y consumo humano, que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados, no obstante, entre sus parámetros no considera al herbicida atrazina.

Readman *et al.*, en 1993, indican que la prohibición total del uso de atrazina en Italia redujo sus concentraciones en los principales ríos de este país. Años después, en 2013 Nödler *et al.* discuten que a pesar de extender ese control en 2004 para toda la UE, se siguen encontrando concentraciones del herbicida y sus metabolitos en algunas de sus cuencas y costas. No obstante, dado que esos niveles se han reducido, hay evidencias del funcionamiento de las políticas de prohibición. Este escenario internacional muestra que, aún con las restricciones impuestas hace una década o más para países como Alemania e Italia, aún es factible encontrar concentraciones de atrazina en agua superficial y subterránea.

Lakshminarayan *et al.*, en 1996, estimaron que los costos de la prohibición de atrazina en EUA ascienden a 240 millones de dólares, sin incluir los costos de monitoreo y de cumplimiento de las regulaciones. Prohibir a todos los herbicidas triazínicos podría mejorar la calidad del agua, pero las pérdidas en su producción costarían cerca de 740 millones de dólares. Por ello, se ha decidido restringir el uso de atrazina a aplicaciones post-emergentes, lo que tendría un efecto similar a la prohibición. Para estos autores, ésta es una opción más efectiva que permite mantener las concentraciones de atrazina por debajo del límite máximo permisible.

Al revisar los impactos de la atrazina en los ecosistemas acuáticos, Graymore *et al.*, en 2001, concluyeron que un solo límite máximo universal para la aplicación del herbicida en cuencas hidrológicas, como sugieren varias autoridades reguladoras en Europa o en Estados Unidos, no provee una protección adecuada del ambiente acuático. En lugar de eso, argumentan que se pueden desarrollar límites más flexibles para la aplicación de atrazina de acuerdo con los riesgos potenciales de contaminación del agua superficial y subterránea y en función de la fragilidad de los ecosistemas acuáticos particulares.

1.2. Métodos para la remoción de atrazina

Los principales mecanismos de atenuación natural que controlan la migración de atrazina en agua y suelo son procesos complejos, sin embargo, se ha identificado que la adsorción a los diferentes componentes del suelo y la degradación, tanto química, biológica como fotolítica del herbicida, así como el movimiento del agua en el suelo, son los principales procesos que controlan el destino final de este herbicida (Besse-Hoggan *et al.*, 2009). La

adsorción de atrazina depende de la textura y la composición del suelo, el pH y la cantidad aplicada del herbicida (Hang y Roberto, 2002).

La degradación de la atrazina se lleva a cabo mediante reacciones tanto biológicas como químicas. La degradación biológica ocurre a través de la actividad de microorganismos y es considerada como el principal proceso por el cual se transforma este herbicida (Monard *et al.*, 2011; Steinheimer, 1993). El aislamiento de bacterias (*Pseudomonas sp.* cepa *ADP*), que utilizan atrazina como fuente de nitrógeno y puede degradar eficientemente el herbicida, fue reportado por Mandelbaum en 1995. Este informe provocó un gran número de estudios que demostraron la biodegradación de herbicidas triazínicos que se encuentran en el agua (Katz y Dosoretz, 2000; Feakin *et al.*, 1995). Sin embargo, la degradación de atrazina por medio de microorganismos no es la tecnología más adecuada debido a la formación de metabolitos de atrazina, los cuales son más tóxicos que el herbicida. La recomendación de la EPA para tratar el agua potable contaminada con contaminantes triazínicos es por filtración con carbón activado granular, GAC (Gardi *et al.*, 2015).

La degradación química se lleva a cabo mediante hidrólisis y fotólisis, encontrándose atrazina en forma disuelta o adsorbida en las superficies sólidas del suelo (Honeycutt y Schabacker, 1994). La hidrólisis conduce comúnmente a la obtención de compuestos hidroxilados como hidroxiatrazina, desetilhidroxiatrazina y desisopropilhidroxiatrazina (Monard *et al.*, 2011) cada cual de variada persistencia y toxicidad. En 2006, Jiang y Adams estudiaron la remoción de herbicidas triazínicos de cuerpos de agua por oxidación encontrando que el proceso es ineficaz y la degradación fotocatalítica usando TiO_2 no logra la mineralización (Pelizzetti *et al.*, 1990).

Dentro de los métodos mencionados para la remoción de atrazina de cuerpos de agua, el proceso de adsorción ha sido ampliamente utilizado. Algunas ventajas que tiene éste sobre otros métodos de remoción de atrazina son: efectividad, pues puede reducir la concentración de atrazina a niveles seguros y evitar la formación de un metabolito del herbicida; simplicidad, debido a que su aplicación es el uso de columnas por las cuales se hace pasar el agua; medioambientalmente amigable, gracias al empleo de pequeñas cantidades de adsorbentes que pueden ser regenerados; y económico, pues los

materiales son más baratos que los empleados en otros métodos (Ansari *et al.*, 2011; Samatya *et al.*, 2007).

Investigaciones recientes van encaminadas al desarrollo de materiales adsorbentes que pueden eliminar contaminantes orgánicos del agua de forma más eficiente que el GAC; algunos materiales que han despertado mucho interés son las arcillas modificadas con un surfactante, también llamadas organoarcillas, debido a que la superficie de la arcilla hidrofílica está modificada por cationes orgánicos para formar una superficie organofílica más rica, lo cual hace que tengan una gran afinidad por los compuestos orgánicos, siendo capaces de removerlos de cuerpos de agua (Beall, 2003; Ruiz-Hitzky y Serratosa, 1998; Mortland *et al.*, 1986).

Wang y Keller en 2009 estudiaron la adsorción de atrazina en diferentes fracciones de tamaño de suelo, encontrando que la adsorción es más eficiente en la fracción arcillosa que en los limos y las arenas. Estos autores atribuyeron lo anterior a la mayor área de superficie debido a la estructura porosa de las arcillas, que sirven como adsorbente de la atrazina. La atrazina es una base débil que se protona a $\text{pH} \leq 4$, lo que favorece la adsorción en sustancias húmicas a través de interacciones iónicas (Ahmad y Rahman 2009).

Más recientemente, materiales compuestos de arcilla y polímero han llamado la atención como atractivos adsorbentes debido a que estos materiales pueden ser reutilizables y presentan una gran capacidad de adsorción (Yue *et al.*, 2007; Alexandre y Dubois, 2000). Zadaka *et al.*, en 2009, estudiaron la adsorción de atrazina en un composito polímero-arcilloso, encontrando que la adsorción es más eficiente a pH ácido debido a interacciones π - π entre el polímero y el herbicida. Gardi *et al.*, en 2015, estudiaron la adsorción de atrazina en columnas de composito polímero-arcilloso y compararon los resultados con columnas de GAC, encontrando que la adsorción es más eficiente en el composito, debido a la protonación del material polimérico.

1.3. Materiales adsorbentes

La viabilidad del proceso de adsorción es altamente dependiente del desarrollo de materiales adsorbentes. Varios materiales han sido evaluados para la remoción de atrazina de cuerpos de agua, tales como polímeros, carbón activado, biomasa, arcillas,

zeolitas, ácido húmico, compositos polímero/arcillosos, residuos orgánicos, hidrotalcita, alúmina activada, etc. (Toledo *et al.*, 2017; Gardi *et al.*, 2015; Toledo, 2015; Adelino, 2014; González, 2010; Zadaka *et al.*, 2009; Schiavon *et al.*, 1992), de los cuales, el carbón activado es el adsorbente más comúnmente empleado (Meenakshi y Maheshwari, 2006).

El proceso de adsorción de atrazina, utilizando como material adsorbente alúmina activada, se ve afectado por la dureza en solución. Además, este proceso tiene que llevarse a cabo dentro de un intervalo de pH específico, entre 5 y 6, pues a $\text{pH} > 7$ los silicatos e hidroxilos se convierten en competidores de la atrazina por los sitios de adsorción, y a $\text{pH} < 5$ la alúmina activada se disuelve y por consecuencia se pierde material adsorbente (Ku y Chiou, 2002).

Uno de los materiales adsorbentes más comunes es el carbón activado, el cual ha mostrado buenas capacidades de adsorción de atrazina, a menos de que el proceso se lleve a cabo a pH ácido (Tao y Fletcher, 2013); además, su aplicación técnica se ve restringida debido a sus numerosas desventajas que incluyen su débil fuerza mecánica, dificultad para el proceso de desorción, baja capacidad de reuso y que es un material costoso de producir, dado por el consumo energético, el gasto de reactivos químicos y la generación de sustancias tóxicas como subproductos del proceso (Zhou *et al.*, 2014), por lo que en años recientes se ha optado por obtener el carbón de residuos orgánicos (cáscaras de alimentos y lodos residuales de las plantas de tratamiento de agua) y modificarlos para aumentar su capacidad de remoción (Bhatnagar *et al.*, 2011; Sivabalan *et al.*, 2003).

Actualmente, el proceso de adsorción de atrazina se ha enfocado al desarrollo de materiales que sean efectivos, de bajo costo y de fácil adquisición. Algunos de estos adsorbentes incluyen minerales locales, como son las arcillas y las zeolitas (Toledo *et al.*, 2017; Toledo, 2015), los polímeros sintéticos como la poli(4-vinilpiridina), p(4VP), (Gardi *et al.*, 2015) y los compositos polímero/arcillosos (Zadaka *et al.*, 2009). La mayoría de los materiales adsorbentes de bajo costo tienen que ser modificados para que aumenten su capacidad de remoción, ejemplo de estos son los minerales naturales como las arcillas, sin embargo, debido a su abundancia se consideran como materiales con potencial para la remoción de contaminantes orgánicos, los polímeros sintéticos se consideran buenos adsorbentes debido a que han mostrado gran capacidad de remoción de este tipo de

contaminantes, aunado a que presentan la ventaja de ser sometidos a procesos de adsorción-desorción. Todos estos elementos se enfocan en la aplicación de éstos en tecnologías menos agresivas con el medio ambiente.

1.3.1. Materiales compuestos

Un composito, o material compuesto consiste de la combinación de dos o más fases químicamente distintas e insolubles que se unen sinérgicamente; sus propiedades y rendimiento estructural son superiores a aquellas de sus constituyentes al actuar de manera independiente (Kalpakjian y Schmid, 2002). La mayoría de los compositos están formados por dos fases: la primera, llamada matriz, es la fase continua y en la cual está contenida la segunda fase, denominada fase dispersa o carga.

Las propiedades de los compositos están en función de las propiedades de sus fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la geometría de las fases dispersas. En este contexto, la geometría de la fase dispersa se refiere a la forma, el tamaño, la distribución y la orientación de las partículas (Callister, 2007). La matriz puede ser metálica, cerámica o polimérica, siendo el último tipo la de mayor interés en la actualidad (Utracki, 2004). En 2012 Anadão definió a los compositos polímero/arcillosos como materiales constituidos por una matriz polimérica en la que la fase dispersa es una arcilla. En general, los compositos polímero/arcillosos se clasifican de acuerdo a las interacciones de la matriz y las láminas de silicatos (Anadão, 2012; Gacitua, *et al.*, 2005):

Compositos intercalados: La estructura intercalada se forma cuando una o varias cadenas del polímero se insertan en la estructura laminar de los silicatos, de una forma cristalográficamente regular (Ray y Okamoto, 2003), es decir; el resultado es una estructura multilaminar alternando capas poliméricas y capas inorgánicas con cierta distancia entre ellas (Figura 1.2), la intercalación ocasiona entre 20 y 30 Å de separación entre las láminas de las arcillas (Pavlidou y Papaspyrides, 2008).

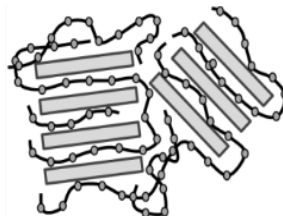


Figura 1.2. Estructura de un composito intercalado (Hernández-Hernández *et al.*, 2016).

Compositos exfoliados: En esta clasificación (Figura 1.3), las capas o láminas silíceas son completamente separadas de otras (exfoliación o delaminación), e individualmente dispersadas en una matriz continua. Las láminas silíceas están separadas entre 80 y 100 Å o más, dependiendo de la cantidad de arcilla utilizada. Normalmente, la cantidad de material arcilloso utilizado en los compositos exfoliados es mucho menor que en los compositos intercalados (Ray y Okamoto, 2003; Pavlidou y Papaspyrides, 2008).

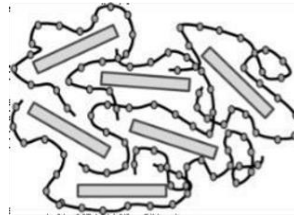


Figura 1.3. Estructura de un composito exfoliado (Hernández-Hernández *et al.*, 2016).

La mezcla de un polímero y una arcilla no necesariamente forma un composito, cuando el polímero no es capaz de intercalarse entre las láminas de la arcilla, se obtiene un material compuesto de fases separadas cuyas propiedades están en la misma escala de los microcompositos tradicionales (Figura 1.4). En este tipo de materiales, la poca atracción física entre los componentes ofrece propiedades mecánicas relativamente pobres (Pavlidou y Papaspyrides, 2008).

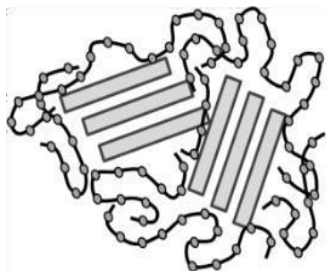


Figura 1.4. Estructura de composito aglomerado (Hernández-Hernández *et al.*, 2016).

1.3.1.1. Síntesis de compositos polímero/arcillosos

Los procesos tradicionales para sintetizar compositos utilizando compuestos en capas como refuerzo, especialmente arcillas, se pueden resumir de la siguiente manera (Anadão, 2012; Gacitua *et al.*, 2005; Ray y Okamoto, 2003):

Exfoliación (dispersión en solución): La arcilla es exfoliada en láminas individuales en un disolvente en el cual el polímero o los monómeros que formaran parte del polímero son solubles (agua, tolueno, formamida, etc). Las láminas de arcilla exfoliadas quedan

suspendidas en el disolvente y cuando se disuelve el polímero o los monómeros la arcilla queda dispersada dentro de la matriz polimérica ocasionando que las láminas individuales se vuelvan a apilar quedando rellenas con el polímero (Figura 1.5).

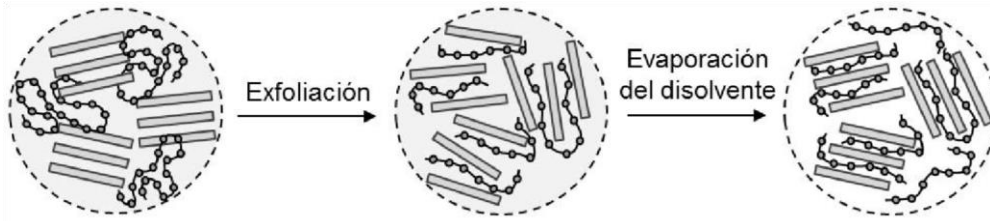


Figura 1.5. Síntesis de composites por el proceso de exfoliación (Hernández *et al.*, 2016).

Polimerización *in situ*: A diferencia de la exfoliación, donde se utiliza el disolvente donde los monómeros son solubles, en este proceso se utiliza una disolución de monómero como medio de dispersión de la arcilla y, en condiciones específicas, se induce la polimerización en el espacio interlamina. Como la arcilla tiene alta energía superficial, se presenta una atracción de los monómeros hacia las galerías hasta alcanzar el equilibrio en donde ocurre la reacción de polimerización entre las láminas con menor polaridad, lo que altera el equilibrio y posteriormente conduce a la difusión de nuevas especies polares entre las láminas (Figura 1.6).

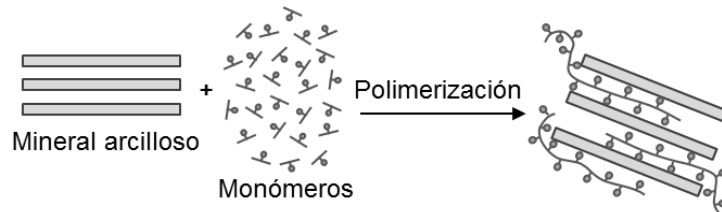


Figura 1.6. Síntesis de composites por polimerización *in situ* (Hernández *et al.*, 2016).

Intercalación por fusión: En este método, el material arcilloso es mezclado con una matriz de polímero termoplástico en estado fundido. Bajo estas condiciones, el polímero es arrastrado a través de los espacios interlaminares formando un composite (Figura 1.7).

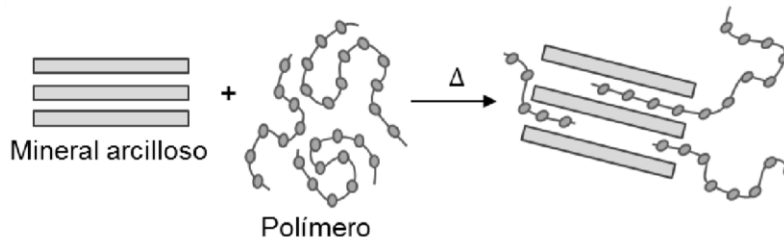


Figura 1.7. Síntesis de un composite por intercalación por fusión (Hernández *et al.*, 2016).

1.3.2. Arcillas

Las arcillas forman parte de una gran familia de minerales constituidas por minerales arcillosos acompañados por impurezas tales como cuarzo, feldespato, y/o yeso, entre otros. El significado del término “mineral arcilloso” depende de la disciplina de la que se esté tratando, aunque como denominador común se puede clasificar a éstos materiales según su tamaño de partícula, cantidad de fracción arcillosa, constitución química y propiedades específicas. De ésta manera es posible definir arcilla como material natural compuesto por partículas de grano fino con propiedades plásticas, que contienen agua en su estructura y poseen la propiedad de endurecer al ser secadas y/o calcinadas (Guggenheim y Martin, 1995).

Por tanto, el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2 μm . Según esto todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan los 2 μm .

1.3.2.1. Estructura de los filosilicatos

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos para poder comprender sus propiedades. Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro átomos de oxígeno con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos (Figura 1.8).

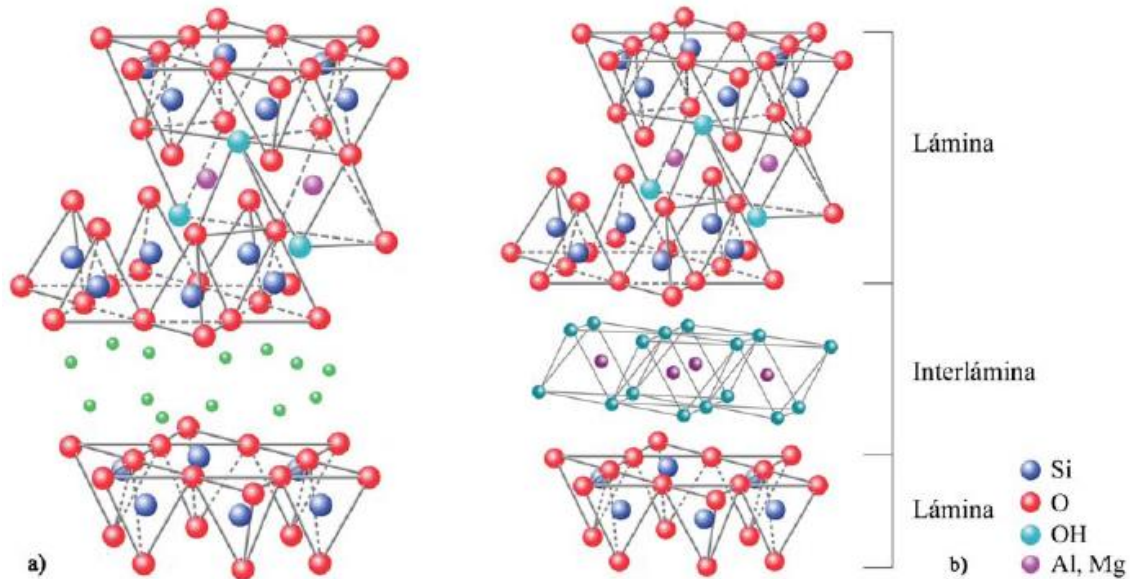


Figura 1.8. Estructura de la arcilla: a) cationes intercambiables y b) interlámina (Franco y Maspoch, 2009).

El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} . Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita o brucita. En ellas, algunos Al^{3+} o Mg^{2+} pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li^+ , Cr^{2+} o Cr^{3+} , Mn^{2+} o Mn^{3+} , Ni^{2+} o Ni^{3+} , Cu^+ o Cu^{2+} y Zn^{2+} . El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa brucítica o gibbsítica, de forma que, en este plano, quede un $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los $(\text{OH})^-$ son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros (Brindley y Brown, 1980).

Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1 o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina. Si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina trioctaédrica (Mg^{2+} dominante en la capa octaédrica). Si solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica (el Al^{3+} es el catión octaédrico dominante) (Franco y Maspoch, 2009).

En algunos filosilicatos (esmectitas, vermiculitas, micas, etc.) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de unos cationes por otros de distinta carga. El balance de carga se mantiene por la presencia, en el espacio interlaminar, o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de cationes (como por ejemplo en el grupo de las micas), cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas) o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente, similares a las capas octaédricas, como sucede en las cloritas. A éstas últimas también se las denomina T:O:T:O ó 2:1:1. La unidad formada por una lámina más la interlámina es la unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}) (Martínez, 2017; Franco y Maspocho, 2009).

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas. También pertenecen a este grupo de minerales la Sepiolita y la Paligorskita, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. Estructuralmente están formadas por láminas discontinuas de tipo mica. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos tienen hábito fibroso (Figura 1.9), ya que la capa basal de oxígenos es continua, pero los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (Sepiolita) o cada 5 posiciones (Paligorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es discontinua.

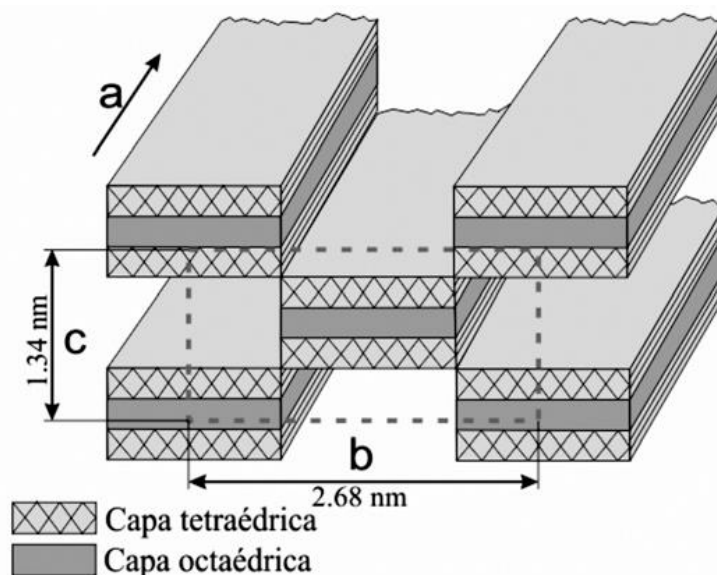


Figura 1.9. Estructura de una arcilla tipo sepiolita (Castillo *et al.*, 2011).

1.3.2.2. Sepiolita

La sepiolita es un filosilicato natural y fibroso, cuya fórmula química ideal es $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. En su estructura contiene agua adsorbida y la capa octaédrica está constituida por átomos de magnesio o aluminio y cuyos vértices están conformados por átomos de oxígeno. Similar a los tetraedros, los octaedros se encuentran eléctricamente descompensados, ya que se tienen dos cargas positivas (si el catión es Mg^{2+}) o bien tres cargas positivas (si el catión es Al^{3+}) frente a las doce cargas negativas aportadas por sus seis vértices. Para neutralizar, los vértices tienen que compartirse entre sí formando una capa octaédrica (Castillo *et al.*, 2011).

Además, presenta una estructura cristalina alternada en bloques y túneles de sección nanométrica que se extienden en la dirección del eje longitudinal de la partícula, denominados canales zeolíticos, tal como se esquematiza en la Figura 1.9. El eje "a" está definido en dirección a las fibras o listones, el eje "b" es paralelo a las capas que contienen y el eje "c" se reconoce en dirección análoga al eje "c" de las micas (Jones y Galán, 1988). Su morfología fibrosa está constituida por agregados micrométricos con una longitud característica de 2-10 μm (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2001). La fibra elemental de sepiolita tiene un espesor de alrededor de 10-12 nm, en tanto que los canales abiertos presentan dimensiones de 3.6 x 10.6 Å a lo largo del eje de la partícula (Anadão, 2012; Benlikaya *et al.*, 2009; Franco y Maspoeh, 2009).

Las sepiolitas y paligorskitas son arcillas con una enorme área superficial debida tanto al pequeño tamaño de partícula como la porosidad estructural que presenta su estructura. La superficie específica teórica se calcula alrededor de los 900 m^2/g , aunque la superficie accesible es muy inferior (aproximadamente 300 m^2/g). Su peculiar estructura les confiere una serie de propiedades, lo que permite la adsorción de agua, líquidos polares, iones y otras moléculas. Esta particular hidrofiliidad se debe a la presencia de centros de adsorción activos sobre la superficie de la sepiolita, como por ejemplo, átomos de oxígeno en la capa tetraédrica, moléculas de agua en coordinación con los iones Mg^{2+} en los ejes de la estructura y, principalmente, por los grupos silanoles (Si-OH), resultado de la ruptura de los enlaces Si-O-Si (García y Suárez, 2009).

Los usos más frecuentes de la sepiolita comprenden desde fotocátalisis (Aranda *et al.*, 2008), adsorción de metales pesados (Dogan *et al.*, 2008; Celis *et al.*, 2000), soporte de nanopartículas metálicas con biocida (Cubillo *et al.*, 2006) o propiedades plasmáticas (Pecharromás *et al.*, 2006), soporte de vacunas (Ruiz-Hitzky *et al.*, 2009), o conductores electrónicos (Gómez-Avilés *et al.*, 2007). Otras de las aplicaciones importantes de este mineral es su uso como refuerzo (Bokobza *et al.*, 2004) o estabilizador térmico (García *et al.*, 2009) en compuestos de base polimérica.

1.3.2.3. Arcilla como adsorbente de contaminantes orgánicos

Debido a la creciente actividad industrial, producto de la demanda de diversos productos manufacturados, aumenta año con año de manera muy considerable la generación de contaminantes de diferentes orígenes. Es por esto, que se han aumentado los estudios referentes al campo ambiental. Las investigaciones referidas al uso de minerales arcillosos como descontaminantes, emplean estos materiales como adsorbentes de sustancias nocivas para la salud y el medioambiente; pudiendo clasificar a las mencionadas investigaciones en dos grandes ramas: empleo de arcillas naturales y de arcillas modificadas; independientemente del tipo de contaminante a retener.

Algunos de los trabajos consultados proponen una modificación de los adsorbentes para incrementar los valores de retención de compuestos orgánicos, debido a la naturaleza organofóbica de los minerales arcillosos.

Los surfactantes son compuestos químicos que tienen la capacidad de alterar las propiedades en la interfaz de un fluido. La molécula de surfactante está compuesta por un grupo hidrófilo y otro hidrófobo. La parte hidrófoba de la molécula generalmente es una cadena hidrocarbonada. Por otra parte, el grupo hidrófilo puede ser un anión como el cloro o el bromo. Según la naturaleza de su grupo hidrófilo, los surfactantes se clasifican en aniónicos, catiónicos y no iónicos (Toledo, 2015; Bussi *et al.*, 2008).

Los tensoactivos catiónicos son sales de amonio cuaternarias o aminas que se protonan apreciablemente al introducirse en medio acuoso. La presencia del contraion en las proximidades del nitrógeno cargado dificulta la acción como detergente de estos productos, pero tienen utilidades en otros muchos procesos (Toledo, 2015; Latafuente *et al.*, 1997), como por ejemplo, la modificación de materiales naturales como las arcillas.

Los surfactantes catiónicos se intercambian cuantitativamente con los cationes inorgánicos de la arcilla a pesar de que la molécula del surfactante es muy grande, esto se debe a la capacidad de hinchamiento o elasticidad que tiene la arcilla. El intercambio superficial altera el carácter hidrófilo de las arcillas, adquiere propiedades de intercambio aniónicos y afinidad por compuestos orgánicos no polares (Li y Bowman, 1998).

El surfactante utilizado con mayor frecuencia es el hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) (Barczyk *et al.*, 2014). Este compuesto consiste en una molécula formada por una cadena lineal hidrófoba de 16 carbonos unida a una amina cuaternaria hidrófila, 3 radicales CH₃ rodeando a un átomo de nitrógeno (Figura 1.10), con una carga permanente positiva.

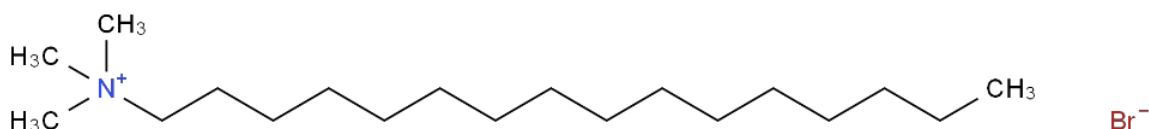


Figura 1.10. Estructura HDTMA (Barczyk *et al.*, 2017).

Otro surfactante utilizado con mucha frecuencia en la modificación de arcilla es el feniltrimetilamonio (PTMA). Este compuesto consiste en un grupo fenilo unido a una amina cuaternaria hidrófila, 3 radicales CH₃ rodeando a un átomo de nitrógeno (Figura 1.11), con una carga permanente positiva.

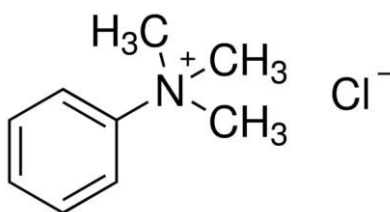


Figura 1.11. Estructura PTMA (Alkaram *et al.*, 2009).

1.3.3. Polímeros

Los polímeros son macromoléculas cuyos átomos están unidos unos a otros mediante enlaces covalentes. La mayoría de los polímeros están compuestos de cadenas largas y flexibles, las cuales se componen en general por átomos de carbono. Dichas cadenas, a su vez, están formadas por pequeñas unidades repetitivas llamadas *monómeros* (del

griego, *monos* = uno y *meros* = parte), por lo que el término polímero indica la unión de varios *monómeros*. Cuando todas las unidades repetitivas del polímero son iguales, se le conoce como homopolímero; en cambio, cuando el polímero está compuesto por dos o más tipos de *monómeros*, el polímero es conocido con el nombre de copolímero (Anadão, 2012).

De acuerdo a su origen, los polímeros se clasifican en dos grandes grupos: los polímeros naturales (biopolímeros) y los polímeros sintéticos. Ejemplos de los polímeros naturales son: el almidón, el algodón, la lana, la seda, el caucho natural, las proteínas, entre otros. De los polímeros sintéticos se pueden distinguir a los derivados de productos naturales mediante su modificación química como la metilcelulosa o la nitrocelulosa, y los obtenidos por polimerizaciones artificiales como el nylon y el polietilenglicol. Existen polímeros de gran interés científico en la síntesis de composites polímero/arcillosos para la remoción de contaminantes de disoluciones acuosas. Algunas matrices poliméricas naturales estudiadas son el quitosano (Celis *et al.*, 2012) y el alginato (Barreca *et al.*, 2014); entre las matrices poliméricas sintéticas están el poli(ácido acrílico) (El-Zahhar *et al.*, 2014), la poli(N-isopropilacrilamida) (Zhang *et al.*, 2014) y la poli(4-vinilpiridina-co-estireno) (Gardi *et al.*, 2015; Ganigar *et al.*, 2010; Zadaka *et al.*, 2009).

1.3.3.1. Tipos de polimerización

Desde un punto de vista histórico, los polímeros se clasificaron al principio en dos grandes familias que atendían a los dos grandes métodos introducidos en las primeras décadas de desarrollo de estos materiales, y así al hablar de reacciones de polimerización, un gran grupo de ellas podría integrarse bajo el nombre de *policondensación*, un concepto que recuerda a las clásicas reacciones de condensación en química orgánica en las que un nuevo grupo funcional (por ejemplo, un éster) es generado a partir de la reacción de otros grupos funcionales distintos (ácido y alcohol en ese caso) con la eliminación de una molécula pequeña (agua en el ejemplo). La condición para formar un polímero es que las moléculas que reaccionan (monómeros) contengan más de un grupo funcional reactivo por molécula, lo que ocasiona la concatenación de varias de ellas en una cadena polimérica.

Por el contrario, procesos de polimerización en los que las unidades monoméricas se unen entre sí (sin dar lugar a la liberación de pequeñas unidades), gracias a procesos de adición a los dobles enlaces contenidos en moléculas como los derivados vinílicos o acrílicos se conocían bajo el seudónimo de *polimerizaciones de adición*. Sin embargo, pronto se constató que el hecho de que determinados monómeros (generalmente con estructura cíclica) al polimerizar no producían moléculas pequeñas como subproductos mientras que sus características cinéticas tenían que ver más con las reacciones de policondensación que con las reacciones de adición a un doble enlace. Como consecuencia de ellos, se optó por una clasificación y terminología diferente, fundamentalmente basada en el comportamiento cinético de las reacciones

En un tipo de reacción, todos los monómeros pueden participar estadísticamente en la formación de las futuras cadenas desde el principio. El tamaño de las cadenas va creciendo lentamente con el tiempo (o con el grado de conversión de la reacción) y la concentración de los monómeros de partida cae prácticamente a cero a los pocos instantes del comienzo de la reacción. Tales reacciones se clasifican bajo el nombre de *polimerización por etapas* y muchas de las policondensaciones mencionadas siguen un comportamiento de este tipo, aunque también pueden incluirse aquí algunas de las reacciones que implican el concurso de compuestos cíclicos que se han mencionado previamente.

En el otro gran grupo de reacciones, se incluyen aquellas en la que por algún procedimiento se van generando continuamente pequeñas concentraciones de centros activos (radicales, cationes, aniones) que, una vez generados, adicionan monómero rápidamente hasta formar una cadena completa en pocos instantes. De forma que transcurrido un tiempo importante de polimerización, el medio de reacción contiene todavía una concentración grande de entidades monoméricas que no han podido adicionarse a los pocos centros activos generados y una cierta cantidad de cadenas polimerizadas. Con el curso del tiempo lo que crece es la concentración de esas cadenas pero no el tamaño medio de las mismas (a diferencia de la polimerización por etapas), disminuyendo al mismo tiempo la concentración de monómero. Tales reacciones se llaman *polimerización en cadena*, porque su comportamiento cinético tiene mucho que ver con las reacciones de cadena estudiadas en los clásicos apartados de cinética química (Areizaga *et al.*, 2002).

1.3.3.2. Polimerización en cadena

La polimerización en cadena es generalmente el resultado de la apertura del doble enlace existente en muchos compuestos monoméricos como los derivados del vinilo o acrílicos. La ruptura, además de la propia estructura del monómero, está limitada por las condiciones de la reacción, y sobretodo, por la acción del iniciador que activa la densidad electrónica del monómero de manera que rompe el doble enlace en una ruptura homolítica o heterolítica. En el primer caso se generan radicales. En el segundo caso, dependiendo del carácter electrófilo o nucleófilo del iniciador, se genera una especie catiónica o aniónica que condiciona el posterior desarrollo de la cadena en crecimiento.

De todos esos procesos, la polimerización radical es la más importante. El 50% de todos los polímeros sintetizados en el mundo se producen por vía radical ya que muchos de los monómeros de tipo vinílico y acrílico habituales polimerizan por vía radical. Las razones fundamentales de este éxito descansan en la posibilidad de realizarlas a temperaturas bajas (entre ambiente y 100 °C) y los menores requerimientos de pureza que son necesarios, tanto en lo referente a monómeros como a iniciadores, para que la reacción se desarrolle eficientemente. Es también importante recalcar que la polimerización radical es el método más versátil para sintetizar copolímeros, al colocar más de un monómero a polimerizar en el mismo medio (Areizaga *et al.*, 2002).

1.3.3.3. Polimerización radicalaria

La polimerización por radicales libres es una reacción en cadena, la cual consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación (Cowie y Arrighi, 2007). La etapa de iniciación consiste en dos reacciones secuenciales. La primera etapa es la necesidad de una molécula (iniciador) capaz de generar radicales libres. Los iniciadores son compuestos que tienen algún enlace fácil de romper homolíticamente por la acción de la luz o el calor, que da como resultado dos fragmentos en el que cada uno tiene un electrón no apareado. Se usan en concentraciones inferiores al 1% y condiciones experimentales tales que el 50% de esas moléculas se descompongan en un plazo inferior a 10 h (Areizaga *et al.*, 2002). La segunda reacción es la adición del radical libre a una molécula de monómero (M), esta adición se lleva a cabo ya que el monómero vinílico, tiene un par electrónico (π) susceptible de ser atacado por un radical libre.

La segunda etapa es la propagación, la cual consiste en la adición sucesiva de monómero. Cada adición transforma al radical en otro radical pero con un tamaño mayor por una unidad (radical polimérico). La tercera etapa de la reacción por radicales libres es la terminación del crecimiento de las cadenas o transferencia de cadena. Existen varias formas de terminación del crecimiento de cadena (transferencia a monómero, a iniciador, etc.) pero la forma más común de terminación es cuando se encuentran dos radicales poliméricos. Esta reacción bimolecular de terminación puede seguir dos caminos:

- a) Terminación por combinación, la cual da como resultado la formación de un polímero con un tamaño igual a la suma de las unidades monoméricas de que constaba cada radical, es decir, los dos radicales forman un enlace covalente entre las dos cadenas de crecimiento, generando una única nueva cadena.
- b) Terminación por desproporción que da como resultado dos moléculas de polímero una saturada y otra insaturada, es decir, existe la formación de un doble enlace terminal en una de las cadenas, lo que implica en la transferencia de un átomo de hidrógeno.

1.3.3.4. Acrilamida

La acrilamida se ha utilizado en la industria desde 1950. Es un producto químico, en forma de polvo de color blanco que solubiliza en agua, etanol, metanol, dimetiléter y acetona; no es soluble en heptano y benceno. Es estable a temperatura ambiente, pero puede polimerizar violentamente cuando se funde o se expone a agentes oxidantes. Es un monómero intermediario usado en la polimerización para formar poliacrilamidas cuyas principales aplicaciones destacan en el procesado de la pulpa del papel, para retirar sólidos en suspensión en el tratamiento de aguas residuales de la industria, como aditivo en cosméticos, acondicionador de suelos, procesado de minerales y como agente sellador en la construcción de cimientos de presas, túneles y colectores. También se emplea en los laboratorios como gel para cromatografía (Hernández, 2007).

La poli(acrilamida) o p(AAm), como todas las amidas, tiene dos centros reactivos: el grupo amida lleva a cabo las reacciones características de una amida alifática y presenta además propiedades débilmente ácidas y básicas. El doble enlace de la p(AAm) (Figura 1.12) es deficiente de electrones y produce reacciones de adición tipo Michael, muchas de

las cuales son reversibles. Es usada en el tratamiento de aguas para flocular sólidos (Grumezescu *et al.*, 2016).

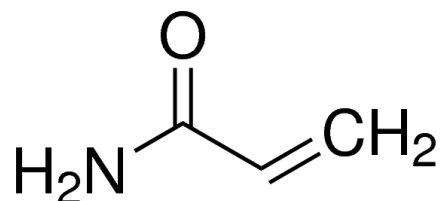


Figura 1.12. Estructura química de la acrilamida (Hernández, 2007).

1.3.3.5. 4-vinilpiridina

La poli(4-vinilpiridina) o p(4VP), ilustrada en la Figura 1.13 es una base débil que al protonarse puede aumentar su volumen debido a la incorporación de disolvente y a la repulsión electrostática entre los sitios cargados, la presencia de la piridina ofrece la posibilidad de anclar distintas especies por lo que es un buen adsorbente (Gardi *et al.*, 2015).

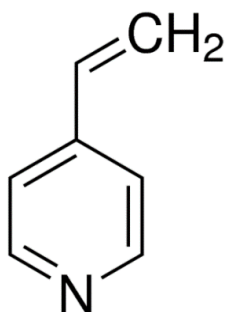


Figura 1.13. Estructura química de la 4-vinilpiridina (Parada *et al.*, 2004).

1.3.3.6. Polímeros inteligentes con respuesta al pH

El término “polímeros inteligentes” se refiere a sistemas poliméricos solubles, recubiertos en la superficie o reticulados, los cuales exhiben cambios relativamente grandes en su forma física o química como respuesta a pequeños estímulos físicos. En algunas ocasiones, a los polímeros “inteligentes” también se les ha llamado polímeros “sensibles a un estímulo” o “sensibles al ambiente” (Illescas, 2008).

Entre otros, por ejemplo, se encuentran a los polímeros sensibles al pH que tienen grupos pendientes que se ionizan y que pueden aceptar o donar protones como respuesta al cambio de pH en su entorno. Mientras el valor de pH cambie, el grado de ionización en el

polímero que soporta grupos ionizables débiles es dramáticamente alterado en este valor específico de pH, el cual es llamado pK_a . Este rápido cambio en la carga neta de los grupos pendiente causa una alteración en el volumen hidrodinámico de las cadenas poliméricas. Esta transición del estado colapsado al estado expandido se puede explicar por la presión osmótica ejercida por los contraiones móviles que neutralizan las cargas de la red. Los polímeros que contienen grupos ionizables en su cadena principal forman polielectrolitos en sistema acuoso. Existen dos tipos de polielectrolitos sensibles al pH; los poliácidos y las polibases. En el caso de los poliácidos, el grupo pendiente representativo es el grupo carboxilo (-COOH). Los poliácidos, tales como el poli(ácido acrílico) p(AAc), acepta protones a un valor de pH bajo y libera protones en valores de pH neutro y altos. Por otro lado, las polibases tales como la p(4VP) se protona en valores de pH altos y es ionizada positivamente en valores de pH neutro y bajos (Illescas, 2008). En el caso de las polibases, el grupo pendiente representativo es el grupo amino (-NH₂).

Los polímeros sensibles al pH que son modificados hidrofóbicamente tienen un balance muy sensible entre la repulsión de las cargas y las interacciones hidrofóbicas. Cuando los grupos que se ionizan se protonan y las fuerzas de repulsión electrostáticas desaparecen dentro de la red polimérica, dominan las propiedades hidrofóbicas, introduciendo efectos hidrofóbicos que causan agregación de las cadenas poliméricas en un entorno acuoso. Otro mecanismo de colapso de los sistemas poliméricos sensibles al pH está basado en el enlazamiento de los hidrógenos entre el hidrógeno en el grupo protonado y en el átomo electrodonador (por ejemplo oxígeno o nitrógeno) de los otros grupos funcionales, cuando los grupos pendiente ionizables no tienen carga.

1.4. Sorción

El término sorción engloba los procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico (Slejko, 1985). El proceso de adsorción consiste en la extracción de las partículas de un fluido y su respectiva concentración en la superficie de un sólido. El material que se concentra en la superficie se llama *adsorbato* y la fase donde se retiene se llama *adsorbente*. Los procesos de adsorción dependen de la naturaleza de la sustancia a extraer, de la estructura y características del sólido adsorbente y de las condiciones experimentales como el pH, la concentración del adsorbato, el tamaño de partícula y la competencia con otros iones (Zhang *et al.*, 2011).

La adsorción de un soluto (adsorbato) se efectúa en cuatro etapas de transporte de masa las cuales se describen a continuación y se ilustran en la Figura 1.14 (Tchobanoglous *et al.*, 2003; Slejko, 1985).

1. Tránsito del soluto desde el seno de la fase líquida hacia la frontera de la película de líquido que rodea el adsorbente, esta transferencia se lleva a cabo por difusión y/o convección.
2. Tránsito del soluto a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente. La etapa está caracterizada por el coeficiente de transferencia de masa global externa (k_f), el cual es directamente proporcional al coeficiente de difusión del soluto en el líquido (D_l) e inversamente proporcional al espesor de la capa (δ).
3. Difusión del soluto dentro de los poros del adsorbente, exceptuando la pequeña cantidad de adsorción que ocurre en la superficie externa del adsorbente después del transporte a través de la capa exterior. La difusión en el poro puede llevarse a cabo de dos maneras: difusión en el líquido dentro del poro (difusión porosa, D_p) y/o en sitios activos a lo largo de la superficie de las paredes del poro (difusión superficial, D_s).
4. Adsorción. Es la adhesión del soluto en la superficie interna del adsorbente. Las interacciones soluto-adsorbente pueden ser de dos tipos: La sorción física (fisisorción) que se basa en las fuerzas intermoleculares débiles (Van der Waals o electrostáticas), cuyos efectos son reversibles y la sorción química (quimisorción) que se basa en las fuerzas de naturaleza covalente con efectos casi siempre irreversibles.

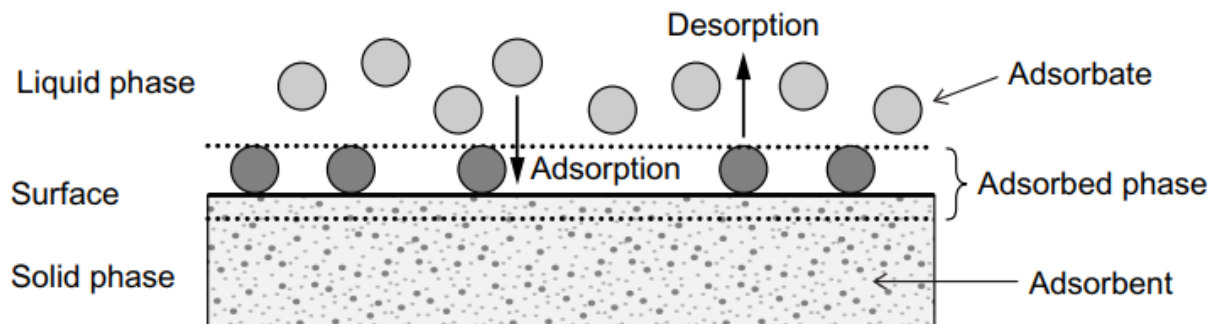


Figura 1.14. Proceso de adsorción (Worch, 2012).

Las arcillas naturales son sistemas complejos de adsorción que constan de una porosidad primaria y de otra secundaria. La primaria o microporosidad se debe a la estructura cristalina característica de las partículas de arcilla y depende de la composición del material. Al espacio que se crea entre los cristales de la arcilla y que generalmente es ocupado por material no cristalino se debe la porosidad secundaria o macroporosidad. Durante el proceso de adsorción primero se llenan los microporos, posteriormente los meso y macroporos (Bosch *et al.*, 2011).

1.4.1. Cinética de sorción

Este tipo de cinética se refiere a la velocidad de sorción de un contaminante (sorbato) sobre la superficie activa del sorbente. Permite determinar el tiempo de equilibrio que se establece entre las fases (sólida y líquida) y saber si el proceso de sorción del sorbato es rápido o lento. Los estudios cinéticos dan información acerca del posible mecanismo de sorción y de los diferentes estados de transición en el camino del soluto antes de ser adsorbido, diferentes modelos matemáticos han sido desarrollados para describir éstas interacciones (Gupta y Bhattacharyya, 2011).

1.4.1.1. Modelo de pseudo-primer orden

Este modelo es comúnmente usado para sorbentes con superficie homogénea y sorción física; la velocidad de sorción es proporcional a la concentración de soluto (Hernández *et al.*, 2013; Gupta y Bhattacharyya, 2011).

Es representado por la ecuación de Lagergren:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_L t}) \quad (1)$$

Su forma linealizada es la siguiente:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_L t \quad (2)$$

Donde:

q_e Cantidad de contaminante sorbido en el equilibrio (mg/g)

q_t Cantidad de contaminante sorbido en un tiempo t (mg/g)

t Tiempo (h)

k_L Constante de sorción de Lagergren (h^{-1})

El valor de K_L se puede obtener de la pendiente de la gráfica lineal de $\ln(q_e - q_t)$ vs. t .

1.4.1.2. Modelo de pseudo-segundo orden

Este modelo se basa en la suposición de que el proceso es una quimisorción, donde se involucran fuerzas de valencia que se comparten a través del intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato (Ho y McKay, 1999). La expresión que representa este modelo es la siguiente:

$$q_t = \frac{kq_e^2 t}{1 + kq_e t} \quad (3)$$

Y su forma linealizada corresponde a:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Donde:

q_t Cantidad de contaminante sorbido en un tiempo t (mg/g)

q_e Cantidad de contaminante sorbido en el equilibrio (mg/g)

t Tiempo (h)

k Constante de velocidad de pseudo-segundo orden (g/mg h)

Si se representa en una gráfica los valores experimentales de t/q_t vs. t , el valor de q_e se puede calcular a partir de la pendiente de la línea recta y el valor de la constante k se puede obtener a partir de la ordenada al origen.

1.5. Técnicas de caracterización

Algunos de los métodos utilizados para determinar las características de los polímeros y arcillas corresponden a las técnicas espectrofotométricas difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), ultravioleta-visible (UV-Vis) e infrarroja (FTIR); técnicas de termogravimetría por calorimetría diferencial de barrido (CDB) y análisis

termogravimétrico (ATG) y la técnica de área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

1.5.1. Difracción de rayos x (DRX)

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 reflejan sobre los planos reticulares de los cristales formando un ángulo theta, 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 indentificar la muestra, puesto que cada material está caracterizado por una serie de valores d_{hkl} , estos valores corresponden al espaciado de cada sucesión de planos paralelos de la red cristalina de cada compuesto (Pérez, 2017).

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

1.5.2. Área superficial 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 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.

En general el área específica es la superficie por donde un sólido interactúa con un 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 muestras y la porosidad dentro de un rango muy determinado de tamaños de poro (Tabla 1.5) (Pérez, 2017).

Tabla 1.5. Clasificación de poros de la IUPAC (Pérez, 2017).

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

1.5.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La espectroscopía en el infrarrojo (FTIR) se utiliza para hacer determinaciones cualitativas de compuestos orgánicos y para deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos, mediante la medición de la radiación absorbida por la molécula en las bandas vibracionales entre los 4000 y 400 cm^{-1} . El uso de esta técnica en la caracterización de polímeros y arcillas puede ayudar en la identificación de su estructura molecular. Se basa en la determinación de los enlaces químicos de las sustancias que tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y posiblemente, el acoplamiento vibracional. Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración.

Los enlaces pueden vibrar de seis maneras: estiramiento simétrico, estiramiento asimétrico, tijeras, rotación, giro y wag. Con el fin de analizar una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de ésta, y se registra la cantidad de energía absorbida. Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de interés (por lo general, 4000 a 400 cm^{-1}) se puede construir un gráfico que corresponde a un espectrograma (Sanjurjo, 2017).

1.5.4. Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico se basa en la medida de la variación de la masa cuando es sometida a un programa de temperatura en atmosfera controlada. La variación de masa puede resultar en una pérdida o ganancia de peso. Si se aumenta de manera uniforme la

temperatura del ambiente que rodea a un sólido se produce una transferencia de energía calorífica al sólido. En ciertos puntos del ciclo de temperatura, el calor transferido puede aportar la energía necesaria para que se produzca una transformación física o una reacción química. El efecto energético que acompaña estas transformaciones hace que se aprecie una diferencia de peso de la muestra. El ATG resulta valioso en el análisis cuantitativo, a partir de las diferentes regiones de la curva de pérdida o ganancia de peso en función de la temperatura, se puede determinar la estabilidad térmica de la muestra original, de los compuestos intermedios y de los productos finales (Hernández, 2016).

1.5.5. Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

La calorimetría diferencial de barrido, se basa en el principio de que generalmente los materiales no sufren cambios de estado físicos o de composición química cuando varía su temperatura en forma programa. Se realiza un registro continuo de los cambios que pueden ser fusión, vaporización, descomposición, deshidratación, transición vítrea, oxidación, reducción, cambio del tipo de cristalización, etc. del material estudiado. La información obtenida sirve para identificar los compuestos y el tipo de transformación que sufren. Cada compuesto tiene su propio y único termograma que aporta una descripción térmica del mismo (Illescas, 2008). La información que puede obtenerse a partir de un termograma es la siguiente:

1. La naturaleza de cada reacción (endotérmica o exotérmica)
2. La cantidad de calor absorbida o desprendida de la transición
3. La temperatura a la que tiene lugar la transición
4. La velocidad a la que se produce la reacción

1.5.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos. En esta técnica se forma la imagen de una región microscópica en la superficie de una muestra. Un haz de electrones entre 5 y 10 nm choca con la muestra analizada. La interacción de los electrones con la muestra produce varios fenómenos: electrones retrodispersados de alta energía, electrones secundarios de baja energía, absorción de electrones, todos los cuales pueden medirse

en su conjunto como corriente en la misma, rayos X y luz visible (fenómenos de electroluminiscencia).

Las muestras que no son buenas conductoras tienen que recubrirse de algún metal, generalmente oro, plata carbón y oro-paladio, por evaporación en alto vacío para poder tener una buena resolución en las imágenes formadas (Illescas, 2008).

1.5.7. Análisis elemental orgánico (CHN-O)

La técnica de análisis elemental orgánico (CHN-O ó análisis por combustión), se basa en un principio cromatográfico, en el que una muestra es colocada en un primer reactor donde se tiene que oxidar a una temperatura de 950 °C para determinar C, H y N. En un Segundo reactor se lleva a cabo el proceso de pirólisis para determinar el O. En el equipo para el primer reactor se hace pasar un haz de oxígeno (para la combustión) y helio como gas de referencia y de arrastre, para el reactor donde se va a determinar O, únicamente se hace pasar He como gas acarreador. Ya sea en combustión o en pirólisis, los gases de la muestra son arrastrados junto con el helio y llegan a un detector de conductividad térmica en donde se hace la diferencia de conductividades del gas de arrastre (He + muestra) y (He solo), de esta forma se obtiene un cromatograma que nos indica los picos de cada elemento y la cantidad en la que se encuentran presentes cada uno de ellos (Aldabe *et al.*, 2004).

1.5.8. Espectrofotometría UV-Vis

El fundamento de la espectrometría se asocia a la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber, dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio, por lo que dicha técnica constituye un valioso instrumento para la determinación y caracterización de moléculas.

Cuando una molécula absorbe un fotón, su energía incrementa, entonces la molécula ha sido promovida a un estado de excitación. Si una molécula emite un fotón la energía de la molécula decrece, entonces alcanza un estado normal. La radiación visible y ultravioleta promueve electrones a los últimos orbitales energéticos.

En la región visible se aprecia el color de una solución que corresponde a las longitudes de onda de luz que transmite. El color que absorbe es el complementario del color que transmite, por lo tanto, para realizar mediciones de absorbancia es necesario determinar la longitud de onda en la que la solución coloreada absorbe luz y el que refleja.

La ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución. Por tanto la espectrofotometría UV-Vis puede ser usada para determinar la concentración de una solución.

La transmitancia, está definida como la fracción de la intensidad del haz de luz incidente que atraviesa una muestra.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (6)$$

Donde:

T: Transmitancia

I: Intensidad del haz de luz incidente

I_0 : Fracción de la intensidad del haz de luz incidente

La absorbancia, está definida como la fracción del haz de luz que fue retenida por la muestra, se relaciona con la transmitancia y de forma complementaria, la Ecuación 7 muestra la relación entre la absorbancia y la transmitancia.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) \quad (7)$$

Donde:

A: Absorbancia

T: Transmitancia

I: Intensidad del haz de luz incidente

I_0 : Fracción de la intensidad del haz de luz incidente

La mayoría de los compuestos orgánicos como la atrazina que absorbe luz en las regiones UV-Vis se utilizan comúnmente disolventes como agua o metanol, ya que los disolventes orgánicos pueden tener una absorción significativa en la región UV, por lo que

no todos los disolventes son adecuados. El metanol absorbe muy débilmente en la mayoría de las longitudes de onda. La polaridad y el pH pueden afectar la absorción de un compuesto orgánico (Sanjurjo, 2017).

1.6. Materiales adsorbentes para la remoción de atrazina

Gardi *et al.*, (2015) removieron compuestos de simazina, atrazina y terbutilazina por un composito de poli(4-vinilpiridina-co-estireno-montmorillonita), p(4VP-CoS-MMT), reportaron que la remoción era alta debido a interacciones entre los herbicidas y el polímero, principalmente por puentes de hidrógeno e interacción π - π entre los anillos de piridina y el herbicida. Observaron que la remoción de los herbicidas era extremadamente eficiente cuando se protonaba el composito con una solución de ácido sulfúrico, removiendo en un tiempo 20-60 minutos el 93-99% de los herbicidas.

Stipičević *et al.* (2014) probaron la tierra rosa, una arcilla roja tipo limosa, natural, modificada con surfactantes y ácido-activada para adsorber atrazina y sus productos de degradación. La arcilla se modificó con HDTMA a 30 °C por 24 h. Se pusieron en contacto 0.3 g de adsorbente con 6 mL de atrazina, cada una de las soluciones con una concentración diferente, a temperatura ambiente (22 °C). Las muestras se agitaron mecánicamente por 24 horas. La cuantificación fue realizada por cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC). Se llegó a la conclusión de que la afinidad de la tierra natural era muy baja, en el equilibrio la fracción sorbida no excedía el 18% y 8% para concentraciones iniciales de 0.7 y 3.87 mmol/mL, respectivamente. Por el contrario, el material modificado con HDTMA incrementó su capacidad de adsorción desde 16 hasta 42 veces más.

Liu *et al.* (2014) removieron atrazina desde soluciones acuosas empleando un composito mesoporoso de óxido de hierro y sepiolita. Los autores lograron una remoción de 15 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ a un pH de 6.5 y una temperatura de 25 °C, la cual compararon con otras reportadas en la literatura. En este sentido, observaron que las capacidades de remoción varían de acuerdo a las condiciones experimentales y las propiedades físico-químicas del adsorbente. Finalmente alcanzaron una remoción considerable del contaminante estableciendo que el composito presentó potencialidades para la adsorción de este herbicida.

Gómez (2012) reportó la reducción de contaminantes orgánicos persistentes en solución acuosa enfocado en la remoción de atrazina por adsorción y fotodegradación. El proceso de adsorción se llevó a cabo con carbón activado para soluciones menores a 100 mg/L, utilizando metanol como co-solvente y ayudando a la disolución del herbicida con el uso de un baño de ultrasonido por 15 min. Los análisis de muestras de adsorción se realizaron mediante espectrofotometría UV-Vis. 100 mL de disolución de atrazina a diferentes concentraciones se pusieron en contacto con 50 mg/L de adsorbente por 5 horas y 15 °C. El autor logró una adsorción de atrazina de 174 mg/g en carbón activo.

Gómez (2012) reportó la reducción de contaminantes orgánicos persistentes en solución acuosa enfocado en la remoción de atrazina por adsorción y fotodegradación. El proceso de adsorción se llevó a cabo con carbón activado para soluciones menores a 100 mg/L, utilizando metanol como co-solvente y ayudando a la disolución del herbicida con el uso de un baño de ultrasonido por 15 min. Los análisis de muestras de adsorción se realizaron mediante espectrofotometría UV-Vis. 100 mL de disolución de atrazina a diferentes concentraciones se pusieron en contacto con 50 mg/L de adsorbente por 5 horas y 15 °C. El autor logró una adsorción de atrazina de 174 mg/g en carbón activo.

Tarek *et al.* (2011) propusieron la adsorción de atrazina en dos tipos de zeolitas sintéticas preparadas a partir una kaolinita. Por medio de un modelo en batch se probaron concentraciones de este contaminante desde 2 a 10 mg/L. Con la ayuda de un espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 223 nm, se determinó la concentración final de atrazina en las muestras. Se pusieron en contacto 50 mg de adsorbente con 100 mL de soluciones de atrazina a una temperatura constante de 25 °C, una agitación de 200 rpm y pH=7, habiéndose determinado el tiempo de equilibrio a los 30 min para la primera zeolita y 6 horas para la segunda.

Zadaka *et al.*, (2009) reportaron la remoción de atrazina de manera eficiente por un compuesto de p(4VP-CoS-MMT), acidificado. La evaluación de las pruebas de filtración demostraron una mejor capacidad de remoción de atrazina por columnas con material compuesto en comparación a columnas con GAC. Observaron que la eliminación de atrazina por las columnas compuestas era eficiente (94-99%) a partir de una solución ácida (pH=4), pero era dramáticamente comprometido a un pH más alto, que se atribuyó a la desorción del polímero a un pH neutro. Sin embargo, más investigación de la

filtración por estas columnas compuestas mostró que la eliminación de la piridina era alta en un amplio rango de pH (Radian y Mishael, 2012). Estos estudios demostraron el alto potencial del composito p(4VP-CoS-MMT) para remover atrazina, pero indicaron que el mecanismo de remoción del herbicida al compuesto es compleja, contaminante específico y no completamente entendido.

En la Tabla 1.6 se resumen algunos trabajos donde se reportan diferentes materiales y condiciones experimentales para remover por adsorción la atrazina.

Tabla 1.6. Adsorción de atrazina grado estándar en diferentes materiales.

Referencia	Adsorbente	Modificación	Condiciones experimentales	Sorción Cinética (q _e)
Lemic <i>et al.</i> , 2006	Zeolita	Cloruro de Estearildimetilbencilamonio	T= 25 °C pH= 7 Co=5.6 µg·dm ⁻³ Atz 5 g de adsorbente en 100 mL	q _e =2 µmol·g ⁻¹
Sanchez <i>et al.</i> , 2006	Arcilla	Bromuro de Octadeciltrimetilamonio	T= 20 °C pH= 7 Co=5-25 µg·mL ⁻¹ t=2-24 h 50 mg de adsorbente en 10 ml	-
Abate y Masini, 2005	Montmorillonita y vermiculita	Fe (III)	T= 22 °C pH= 5 Co= 0.05-1 mg·L ⁻¹ t=30-40 min 30 mg de adsorbente en 4 mL	99 % de remoción
Borisover <i>et al.</i> , 2001	Arcilla	Arcilla sin modificar	T= 22 °C pH= 7-7.5 Co= 1.5 mg·L ⁻¹ 50 g/L de adsorbente	98% de remoción
Toledo <i>et al.</i> , 2017	Zeolita	Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio Cloruro de Benciloctadecil-dimetilamonio	T= 25 °C pH=6-7 Co= 5 mg·L ⁻¹ t=0.2-24 h 100 mg de adsorbente en 10mL	q _e =0.1163 mg·g ⁻¹

2. MÉTODO

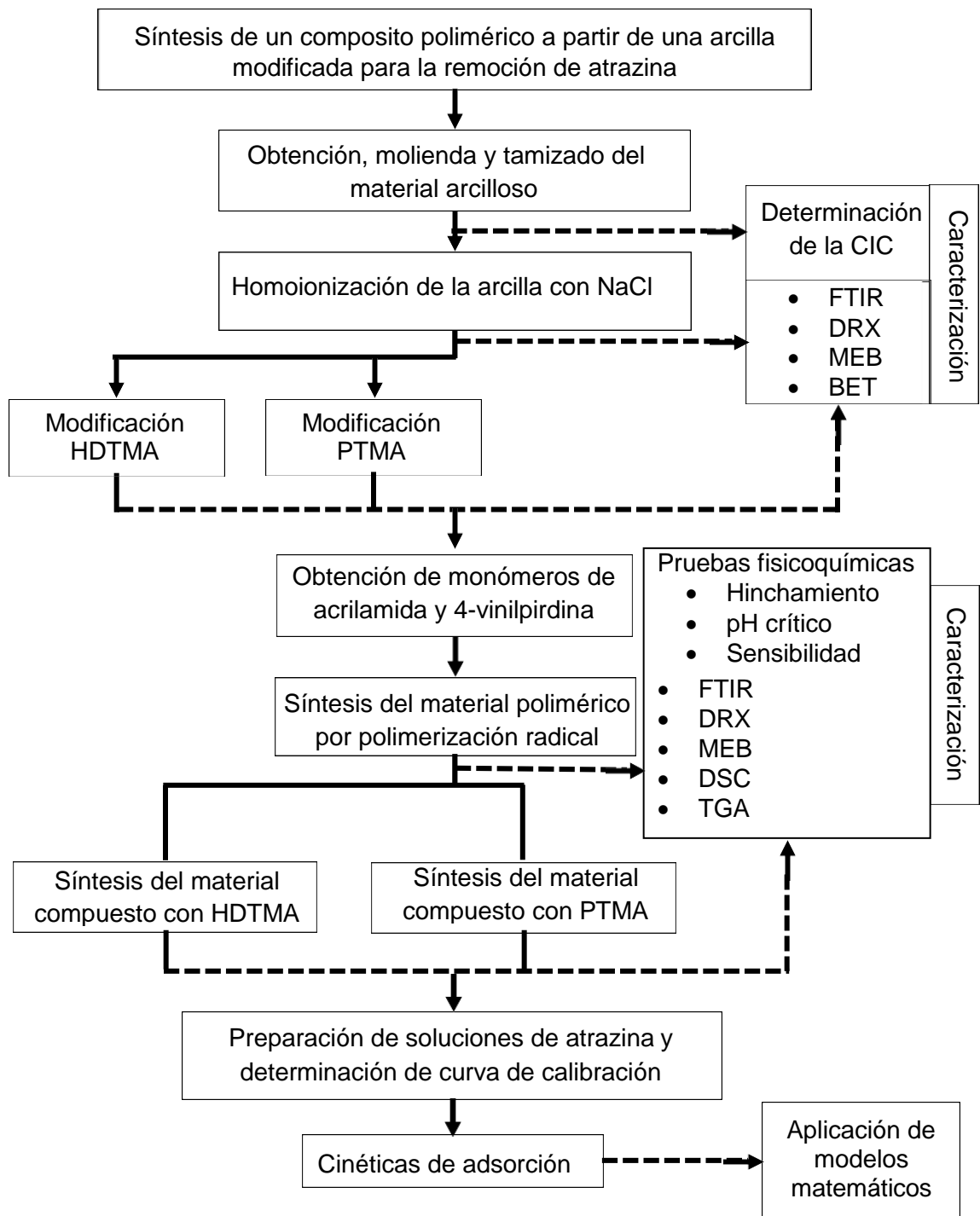


Figura 2.15. Diagrama del método de investigación.

En el presente capítulo se detallará el método empleado en el desarrollo de este trabajo, indicando en cada uno de los casos, los ensayos e instrumentos analíticos utilizados en cada experiencia, para la recolección de datos experimentales, que posteriormente serán analizados en el capítulo de resultados.

2.1. Obtención del material arcilloso

El material arcilloso empleado en esta investigación corresponde a una arcilla natural proveniente del estado de Puebla, obtenida de la empresa Zeolitech S.A. de C.V.

2.2. Molienda y tamizado del material arcilloso

El material arcilloso se molió y tamizó, seleccionando únicamente aquellas partículas con un tamaño menor a 44 μm (malla No. 325). Posteriormente el material escogido fue almacenado en frascos de plástico libres de humedad.

2.3. Homoionización del material arcilloso

Se pusieron en contacto 50 g de material arcilloso natural con 500 mL de solución 0.1 M de NaCl durante 3 h a reflujo. Al cabo de este tiempo, se separaron las fases y la arcilla se decantó; después se agregaron otros 500 mL de solución de NaCl, repitiendo el mismo procedimiento hasta alcanzar 6 h de reflujo. Al finalizar el tiempo total de reflujo, se dejó enfriar a temperatura ambiente y la solución se decantó. Después de la homoionización, el material arcilloso fue lavado con agua desionizada para la eliminación de iones cloruro, lo cual se verificó con la prueba de nitrato de plata (AgNO_3). Esta prueba consiste en adicionar una gota de AgNO_3 , concentración 0.1 M, al agua desionizada utilizada para lavar la arcilla y observar si existe la formación de un precipitado color blanco. Este procedimiento se repitió hasta que ya no se observó la formación de precipitado color blanco que es característico del cloruro de plata (AgCl).

2.4. Determinación de la CIC por el método del azul de metileno

La CIC del material arcilloso se realizó como lo reporta el Instituto Americano del Petróleo (API, 2003). El procedimiento consiste en poner en contacto 1 g de material arcilloso natural con 10 mL de agua destilada, 15 mL de una disolución de agua oxigenada al 3% y 0.5 mL de ácido sulfúrico 0.5 N. Posteriormente, la mezcla se calentó y se dejó hervir

durante 10 min. Al cabo de este tiempo, se aforó con agua destilada hasta obtener un volumen de 50 mL y se tituló con una solución de azul de metileno de 0.01 mEq. La titulación se llevó a cabo adicionando 1 mL de azul de metileno a la mezcla hasta alcanzar la saturación de este colorante en la arcilla; es decir, cada vez que se adicionó azul de metileno se tomó una gota de la mezcla con una varilla de vidrio y se colocó sobre un papel filtro, este procedimiento se realizó hasta obtener la formación de un halo de tinta azul alrededor de una gota de la suspensión de sólidos.

2.5. Modificación del material arcilloso con HDTMA-Br y PTMA-Cl

La modificación del material arcilloso se llevó a cabo con dos surfactantes distintos, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) y cloruro de feniltrimetilamonio (PTMA-Cl). La modificación del material arcilloso con HDTMA-Br se realizó como lo reporta Toledo en 2015. Se pusieron en contacto 10 g del material arcilloso con 100 mL de una solución de HDTMA-Br 0.03 M (30 mEq/L) durante 48 h a 30 °C y 100 rpm. En el caso de la modificación con PTMA-Cl se pusieron en contacto 10 g de material arcilloso con 100 mL de una solución de PTMA-Cl 0.03 M (30 mEq/L) aplicando las mismas condiciones de temperatura y tiempo de contacto. La concentración de surfactante usada fue de acuerdo a la CIC que se calculó para el material arcilloso. Al cabo de este tiempo, el material arcilloso modificado con HDTMA-Br y/o PTMA-Cl fue lavado con agua desionizada para la eliminación de iones bromuro y cloruro respectivamente, lo cual se verificó con la prueba de AgNO_3 . Este procedimiento se repitió hasta que ya no se observó la formación de precipitado color amarillo pálido característico del bromuro de plata (AgBr) y el precipitado color blanco característico del AgCl .

2.6. Obtención de los monómeros

Los monómeros empleados en esta investigación fueron acrilamida y 4-vinilpiridina, adquiridos de Sigma Aldrich Química, S. de R.L. de C.V., y fueron utilizados como se recibieron, sin ningún tipo de purificación adicional.

2.7. Síntesis del material polimérico p(4VP-co-AAm)

En esta sección se describe la síntesis del copolímero de poli(4-vinilpiridina-co-acrilamida), p(4VP-co-AAm), mediante su polimerización por radicales libres.

El primer paso para sintetizar la p(4VP-co-AAm), corresponde a la síntesis del iniciador persulfato de tetrabutilfosfonio (TBPPS), la cual se realizó de acuerdo al procedimiento empleado por Mariani *et al.* en 2008.

- 1) Se pesaron 1.8 g de cloruro de tetrabutilfosfonio y se disolvieron en 20 mL de cloruro de metileno (CH_2Cl_2), estos fueron mezclados, en un embudo de separación, con una disolución de 5 g de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 30 mL de agua destilada.
- 2) El embudo se agitó tres veces, se esperó a la separación de las fases, se extraía la fase orgánica y se volvía a lavar nuevamente con agua destilada, al menos 3 veces.
- 3) Se adicionó sulfato de magnesio (MgSO_4) anhidro a la fase orgánica para remover el exceso de agua.
- 4) Posteriormente, la fase orgánica fue concentrada a presión reducida en un rotavapor.
- 5) Por último, el TBPPS obtenido en forma de cristales, se colocó en un vial y se mantuvo a una temperatura de 4 °C hasta su posterior uso.

Una vez obtenido el iniciador se procedió a pesar 2 g en total de monómeros en la relación estequiométrica correspondiente, agregando en un reactor de polimerización primero la acrilamida (AAm) y posteriormente la 4-vinilpiridina (4VP); después se agregó una mezcla de disolventes compuesta por formamida (FAM) y agua desionizada (AD) en una relación 1:1. Por último, se agregó el agente entrecruzante (N,N'-metilenbisacrilamida, BIS) y finalmente el iniciador (persulfato de tetrabutilfosfonio, TBPPS), para evitar la polimerización espontánea.

Posteriormente se colocaron los reactores de polimerización en un baño ultrasónico a 100 rpm durante 8 min para que se homogeneizaran todos los componentes de la mezcla. Después se colocaron los reactores de polimerización en un baño de aceite mineral a una temperatura de 55 °C durante 24 h y se les burbujeo nitrógeno durante 2 h para desplazar el aire contenido dentro de los reactores.

En la Figura 2.2 se presenta el esquema de reacción del copolímero p(4VP-co-AAm).

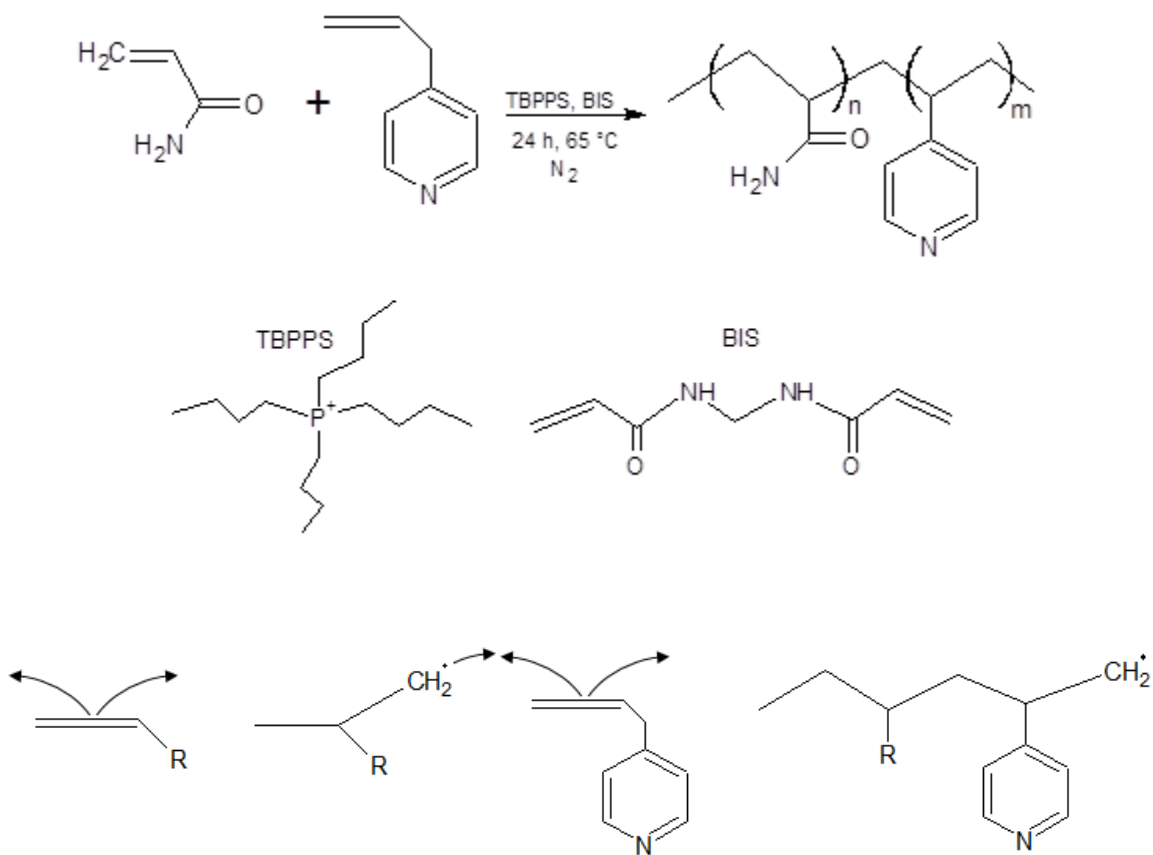


Figura 2.16. DEsquema de reacción del copolímero p(4VP-co-AAm).

En la Tabla 2.1 se muestra un resumen de todos los materiales sintetizados así como el tipo y cantidad de monómero(s), iniciador y agente entrecruzante.

Tabla 2.1. Composición de los polímeros sintetizados.

Relación estequiométrica		Agente entrecruzante	Iniciador	Disolvente
4VP	AAm	(% mol) BIS	(% mol) TBPPS	(mL) AD/FAM
100	0	3	0.25	1:1
85	15	3	0.25	1:1
65	35	3	0.25	1:1
50	50	3	0.25	1:1
30	70	3	0.25	1:1
10	90	3	0.25	1:1
0	100	3	0.25	1:1

2.8. Síntesis del material compuesto p(4VP-co-AAm) con arcilla modificada

En esta sección se describe la síntesis de los compuestos poliméricos a partir de una arcilla modificada. Se pusieron en contacto 5% en peso del material arcilloso modificado con HDTMA-Br y/o PTMA-Cl con respecto al peso de los monómeros con una mezcla de disolventes compuesta por FAM y AD en una relación 1:1. Posteriormente, se colocaron en un baño ultrasónico durante 3 h a 100 rpm para que se exfoliara y dispersara la arcilla (Alexandre, 2000). Al cabo de este tiempo, se separaron las fases en una centrifuga a 3000 rpm durante 10 min, se decantó y el sobrenadante se colocó en un reactor de polimerización, donde se puso la AAm y posteriormente la 4VP. Por último, se agregó el agente entrecruzante (BIS) y finalmente el iniciador (TBPPS), para evitar la polimerización espontánea.

Posteriormente, se colocaron los reactores de polimerización en un baño ultrasónico a 100 rpm durante 8 min para que se homogeneizaran todos los componentes de la mezcla. Después se colocaron los reactores de polimerización en un baño de aceite mineral a una temperatura de 55 °C durante 24 h y se les burbujeo nitrógeno durante 30 min para desplazar el oxígeno contenido dentro de los reactores y evitar que el iniciador o los polímeros reaccionaran con el oxígeno.

2.9. Propiedades fisicoquímicas del material polimérico y compuesto

En cuanto a la determinación del máximo porcentaje de hinchamiento en agua (%H), pH crítico (pH_c) y la determinación de la reversibilidad al pH (pH_{Rev}) de los copolímeros, las pruebas se realizaron de acuerdo a los procedimientos seguidos por Solpan *et al.* (2008), Illescas (2009) y Ranjha y Qureshi (2014), que se describen enseguida.

2.9.1. Prueba de hinchamiento

1. Se tomaron discos secos de los materiales sintetizados, uno por cada relación estequiométrica y se registró su peso inicial (P_o), se colocaron en vasos de precipitados y se les agregaron 50 mL de agua desionizada.
2. Se midió el peso de los discos a diferentes tiempos, desde 5 min hasta 24 h. Cada disco se retiró del agua y se le quitó el exceso de humedad con papel absorbente, se pesó la muestra (P_t) y nuevamente se colocó en el vaso de precipitados con agua.
3. Para cada tiempo se calculó el porcentaje de hinchamiento de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% H = \frac{P_t - P_o}{P_o} \times 100 \quad (8)$$

Dónde:

P_o : peso del material sintetizado seco (mg).

P_t : peso del material sintetizado al tiempo t (mg).

4. Se trazó una gráfica del porcentaje de hinchamiento en función del tiempo para determinar el momento en que los materiales poliméricos y compuestos alcanzaron el equilibrio, es decir, el tiempo al cual alcanzan su máximo hinchamiento en agua.

2.9.2. Prueba de pH crítico

1. Se prepararon disoluciones buffer con un valor de pH conocido de acuerdo a la Tabla 2.2, las soluciones amortiguadoras de pH en el intervalo de 2.2 a 8 se prepararon a

partir de disoluciones de fosfato de sodio 0.2 M (Na_2HPO_4) y de ácido cítrico 0.1 M ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) (Illescas, 2008).

2. Las soluciones de pH posteriores a 8, se prepararon pesando la cantidad de reactivo indicada en la Tabla 2.2 y se disolvieron en 1 L de agua desionizada.
3. Se tomaron discos secos de los diferentes materiales y se registró su peso inicial (P_o), se les agregó 50 mL de la primera disolución buffer (pH=2.2) a temperatura ambiente y se dejaron sumergidos en esta disolución según corresponda el tiempo en el que alcanzaron su equilibrio de hinchamiento (%H).
4. Se retiraron los discos de la disolución buffer, se les quitó el exceso de humedad con papel absorbente y se registró su peso (P_t).
5. Cada muestra se colocó en una nueva disolución con el pH sucesivo de acuerdo a las Tablas 2.2, 2.3, 2.4 y 2.5 a temperatura ambiente y por el tiempo determinado en la prueba de hinchamiento límite. Los pasos 3 y 4 se repitieron hasta terminar con la disolución buffer de pH=11.
6. Para cada pH se calculó el porcentaje de hinchamiento con la ecuación 7 ya descrita en la sección 2.9.1. Finalmente, se trazó una gráfica del porcentaje de hinchamiento (%H) en función del pH para obtener el valor del pH_c de cada muestra.

Tabla 2.2. Composición de las disoluciones buffer de pH 2.2 a 8.

pH teórico	pH real	Na_2HPO_4 (mL)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (mL)
2.2	2.3	2	98
3.0	3.3	20.55	79.45
3.8	3.8	35.50	64.50
4.6	4.5	46.75	53.25
5.0	4.9	51.50	48.50
5.4	5.5	55.75	44.25
5.8	5.8	60.45	39.55
6.2	6.5	66.10	33.90
7.0	7.0	82.35	17.65
8.0	8.0	97.95	2.75

Tabla 2.3. Composición de la disolución buffer de pH 9.

pH teórico	pH real	H ₃ BO ₃ (g)	Borax (g)
9	9	6.2	38.1

Tabla 2.4. Composición de la disolución buffer de pH 10.

pH teórico	pH real	Na ₃ HCO ₃ (g)	Na ₂ CO ₃ (g)
10	10	6.5	13.2

Tabla 2.5. Composición de la disolución buffer de pH 11.

pH teórico	pH real	Na ₂ HPO ₄ (g)	Na ₃ PO ₄ (g)
11	11	11.4	19.7

2.9.3. Prueba de sensibilidad al pH

1. Se tomaron discos secos de los materiales y se registró su peso inicial (P_0).
2. Cada disco se puso en contacto con 50 mL de disolución buffer de pH=3.3 (o un valor de pH inferior al valor del pH_c determinado en la prueba anterior), a temperatura ambiente y por el tiempo de equilibrio previamente determinado.
3. Después de haber transcurrido el tiempo de equilibrio, se retiraron los discos de la disolución buffer, se les retiró el exceso de humedad con papel absorbente y se pesaron las muestras (P_t).
4. Los discos ya pesados se transfirieron a vasos de precipitados con disolución buffer de pH=9 (valor de pH por encima del pH_c) y se dejaron en contacto a temperatura ambiente y por el tiempo determinado en la prueba de hinchamiento.
5. Se repitieron los pasos 3 y 4 pero cambiando a una disolución de pH=3.3. Se repitió esta operación cada vez intercalando las disoluciones de pH (3.3 y 9) hasta tener por lo menos 8 puntos para poder trazar la gráfica de pH_{Rev} .

2.10. Cuantificación de atrazina

Con el fin de establecer la longitud de onda a la que el equipo detecta la presencia de la atrazina, se obtuvieron espectros de absorción a diferentes concentraciones de atrazina (1 a 11 mg/L) en un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 10. A partir del valor de la longitud de onda, determinada por los barridos, se elaboró una curva de calibración para las mismas concentraciones. La curva de calibración se utilizó para determinar la

concentración de atrazina en el sobrenadante después de realizar las cinéticas de adsorción con los materiales arcillosos y compositos.

2.11. Evaluación de la cinética de adsorción

Las pruebas de contacto se obtuvieron para la arcilla natural, la arcilla modificada con HDTMA-Br y PTMA-Cl, el material polimérico y el material compuesto con la arcilla modificada con HDTMA-Br y PTMA-Cl respectivamente en una relación estequiométrica 50:50 con respecto a los monómeros AAm y 4VP. Los ensayos se llevaron a cabo en un sistema en lotes con tiempos de 4, 8, 12 18 y 24 h. Se pusieron en contacto 0.0367 g de material con 10 mL de solución de atrazina con una concentración inicial de 5 mg/L en un baño de agitación a una temperatura controlada de 25 °C y una velocidad de agitación de 100 rpm (Zadaka *et al.*, 2009).

Transcurrido el tiempo, se separaron las fases (por decantación en el caso de los compositos y centrifugando aquellas correspondientes a las arcillas a 1500 rpm durante 20 min) y se determinó la concentración de la atrazina en el sobrenadante.

Una vez que se obtuvo el tiempo de equilibrio se realizó una prueba de contacto con los materiales sintetizados presentados en la Tabla 2.1, se seleccionaron los mejores para realizar una prueba variando la masa del material absorbente, la concentración inicial del contaminante y el volumen del mismo.

2.12. Caracterización de los materiales

2.12.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de los minerales arcillosos se obtuvieron y se compararon con diferentes patrones de difracción de rayos X correspondientes a la biblioteca JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, por sus siglas en inglés) para identificar las principales fases cristalinas que los componen. Los análisis se realizaron por el método de polvos, corriendo las muestras de 2 a 85° en 2 θ , voltaje de 30 kV y con un tamaño de paso de 0.02°.

El espaciado interlamilar d_{001} se calculó mediante la siguiente ecuación que expresa la ley de Bragg (Adauto, 2017).

$$d = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (9)$$

Donde:

λ Longitud de onda del haz incidente (\AA).

θ Ángulo de difracción, extraído del difractograma.

2.12.2. Área específica por el método BET

El área específica de los materiales arcillosos fue determinada por el método de BET en un equipo Belsorp-max. Las muestras se pretrataron a 80 °C por 24 h antes de las determinaciones. En este análisis se obtuvieron parámetros como el área específica (ae), tamaño de poro (dp) y volumen total de poro (Vp) de los materiales. Se compararon dichos parámetros determinados para la arcilla natural, homoionizada y modificada con HDTMA-Br y PTMA-Cl respectivamente.

2.12.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Con el objetivo de observar los posibles cambios en la morfología de los materiales, antes y después de ser sometidos al proceso de modificación en el caso de las arcillas, la matriz polimérica y los compositos, se empleó el Microscopio Electrónico de Barrido de bajo vacío JEOL JSM 5900LV, los materiales fueron soportados en una cinta adhesiva de cobre.

2.12.4. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IR)

Los análisis se realizaron en un espectroscopio de absorción infrarroja con transformada de Fourier marca Varian (FT-IR Varian 640-IR) con base de diamante y el accesorio ATR (reflexión total atenuada), la longitud de onda de análisis fue de 4000 a 500 cm^{-1} , con una resolución de 4 y 16 barridos.

2.12.5. Análisis termogravimétrico (ATG)

Los análisis para determinar la estabilidad térmica de los materiales arcillosos, poliméricos y los composites polímero-arcillosos se llevaron a cabo en un equipo TA Instruments, modelo Q500 TGA, las muestras se corrieron con una rampa de calentamiento de 10 °C/min de temperatura ambiente hasta 850 °C en atmósfera de nitrógeno.

2.12.6. Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

Los análisis para determinar las transiciones térmicas de los materiales poliméricos se llevaron a cabo en un calorímetro diferencial de barrido, DSC 2910 TA Instruments. Las muestras se llevaron a cabo realizando dos análisis consecutivos, el primer análisis tiene por objetivo eliminar a los monómeros que no reaccionaron, es decir, no polimerizaron y el segundo análisis se usa para observar las transiciones térmicas del material, ambos estudios se llevaron a cabo con una rampa de calentamiento de 20 °C/min en un intervalo de temperatura de -80 a 200 °C en atmósfera de nitrógeno.

2.12.7. Análisis elemental orgánico CHN-O

Los resultados obtenidos del análisis elemental se determinaron a través del Laboratorio de Ingeniería Ambiental en el Instituto Tecnológico de Toluca, y consistió en someter las muestras a combustión y el posterior análisis de los gases producidos mediante una adsorción selectiva así como la cuantificación de los productos. Para interpretar los resultados que se reportaron en porcentaje en masa, y para cada uno de los elementos analizados se calcularon las relaciones molares de los monómeros y base involucradas de acuerdo a lo reportado por Illescas en 2008, por ejemplo, para calcular el porcentaje de carbono en los materiales poliméricos sintetizados:

$$\%C = \frac{(\# \text{ de átomos de C en } p(4VP) \times 12)n + (\# \text{ de átomos de C en } p(AAm) \times 12)m}{(PM \text{ de } p(4VP))n + (PM \text{ de } AAm)m} \quad (10)$$

3. RESULTADOS

3.1. Molienda y tamizado del material arcilloso

Después de moler y tamizar la arcilla se obtuvo un material homogéneo de un diámetro promedio de 44 μm (malla No. 325). Se tamizó seleccionando esta fracción de diámetro, ya que al tener un tamaño de grano menor se tiene una mayor superficie de contacto, además de favorecer el manejo del material durante la homoionización.

3.2. Determinación de la CIC por el método de azul de metileno

Se prepararon 250 mL de solución de azul de metileno con una concentración de 0.01 mEq. El volumen es la única variable (obtenida con cada muestra) para el cálculo de la capacidad de intercambio catiónico (CIC), cabe mencionar que el procedimiento se realizó por triplicado. Se pesaron 0.1 y 0.5 g de material arcilloso para comparar los resultados; en la Tabla 3.1 se reportan los resultados de la CIC obtenida como lo reporta el Instituto Americano del Petróleo (API, 2003). La arcilla natural presentó una CIC de 29.6 mEq/100 g, de acuerdo a lo reportado en la literatura, la CIC oscila entre 20 y 35 mEq/100 g para una sepiolita (García y Suárez, 2012), la variación se debe a la composición del mineral. Los resultados de la CIC para los diferentes pesos de material arcilloso son similares, por lo que se concluye que la cantidad de material arcilloso no influyó en el cálculo de la CIC.

Tabla 3.1. Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla natural.

Arcilla natural (g)	Volumen de azul (mL)	CIC (meq/100g)
0.5006	15	29.96
0.5003	15	29.86
0.4996	14	28.02
0.1006	3	29.82
0.1004	3	29.88
0.1002	3	29.94

3.3. Modificación del material arcilloso con HDTMA y PTMA

Los factores más importantes que gobiernan el comportamiento de las arcillas modificadas con un surfactante catiónico son las fuerzas de Van der Waals y las fuerzas de naturaleza repulsiva, ya que la superficie de la arcilla es hidrófila, mientras que las

cadena hidrocarbonada de la molécula de surfactante son hidrófobas, y esta a su vez se encuentra restringida por la distancia entre las láminas. El otro factor es la naturaleza de atracción de las cargas, ya que la carga negativa está localizada sobre la superficie del silicato y la positiva sobre la cabeza del surfactante (amonio o amonio cuaternario). Esta distribución permite la fijación de la cabeza del amonio sobre la superficie de la arcilla mediante interacciones electrostáticas (Figura 3.1). Por lo tanto, entre los aspectos más importantes para analizar están el tipo y la cantidad de surfactante necesarios para modificar la arcilla (Cuellar *et al.*, 2009).

La CIC es un parámetro de suma importancia en la modificación de arcillas para cambiar su naturaleza hidrófila, el tipo de capa que presenta la arcilla organofílica dependerá de la relación que exista entre la concentración de la sal de amonio y la CIC de la arcilla precursora. Diversos autores como Adauto en 2017 y Bajda y Klapyta, Bakhtiary *et al.*, y Jović-Jovičić *et al.*, en 2013, reportaron la modificación de arcillas tipo T:O:T utilizando masas de surfactante equivalentes al 20, 50, 100 y 200% de la CIC del material a modificar. Estos autores reportaron la formación de una semicapa, una monocapa y una bicapa de surfactante cuando las muestras fueron modificadas con el 20, 100 y 200% de su CIC, respectivamente. La modificación de la arcilla en este trabajo se llevó a cabo utilizando el 100% de la CIC para favorecer la formación de una monocapa y evitar la formación de micelas que pudieran interferir en el proceso de adsorción.

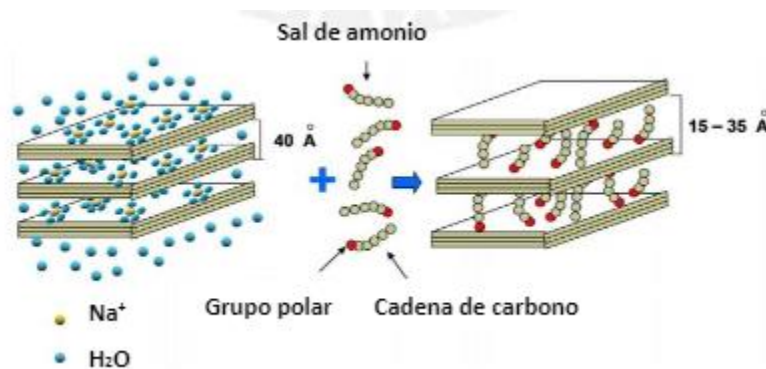


Figura 3.17. Obtención de una arcilla organofílica a partir de una arcilla homoionizada con Na^+ (Adauto, 2017).

3.4. Caracterización del material arcilloso

3.4.1. Caracterización por difracción de rayos X

El análisis por DRX se realizó siguiendo el método descrito en la sección 2.12.1 y mediante esta técnica se determinó la cristalinidad de los materiales adsorbentes y la variación del espacio interlamilar (d_{001}) de la arcilla natural, la homoionizada y la modificada con las sales de amonio. En la Figura 3.2 se muestra el espectro de difracción de rayos X de la arcilla natural y la arcilla homoionizada con cloruro de sodio.

0510

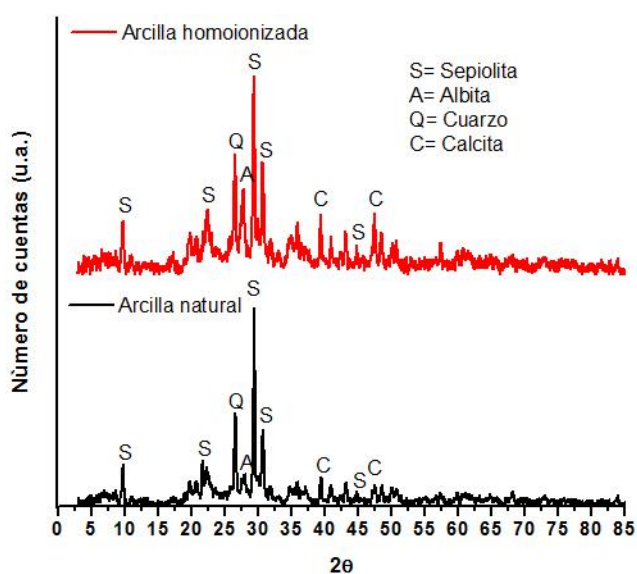


Figura 3.18. Difractograma de la arcilla natural y la arcilla homoionizada.

Los valores obtenidos del espacio interlamilar d_{001} para las arcillas natural y homoionizada fueron de 9 y 8.94 Å respectivamente. Esta diferencia se debe a la presencia de cationes interlaminares como: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , y Mg^{2+} en la arcilla natural, las cuales presentan un mayor tamaño comparadas con el catión Na^+ presente en la arcilla homoionizada. En ambos difractogramas se identificaron las reflexiones correspondientes al cuarzo (00-005-0490), albita (00-001-0739), calcita (01-085-1108) y la sepiolita (00-023-0330); sin embargo, se aprecian ligeros cambios en la intensidad de los picos de la arcilla homoionizada. Díaz-Nava *et al.*, en 2012, indicaron que este tipo de cambios en la intensidad de los picos se deben a las variaciones en la distribución electrónica del cristal producidas por alteraciones en la composición química del mismo.

Por otro lado, en la Figura 3.3 se muestra el espectro de difracción de rayos X de la arcilla natural, la arcilla modificada con HDTMA y el surfactante HDTMA-Br. Estudios como el de Naranjo *et al.* en 2015 señalan que la modificación de una arcilla tipo montmorillonita con un surfactante causa alteraciones en la estructura del mineral incrementando el valor de los espacios interlaminares de la bentonita. La expansión de los espacios interlaminares puede indicar la presencia de las moléculas de surfactante en la arcilla y esto se hace evidente cuando existe un desplazamiento en los picos hacia ángulos menores en 2θ o la aparición de un nuevo pico.

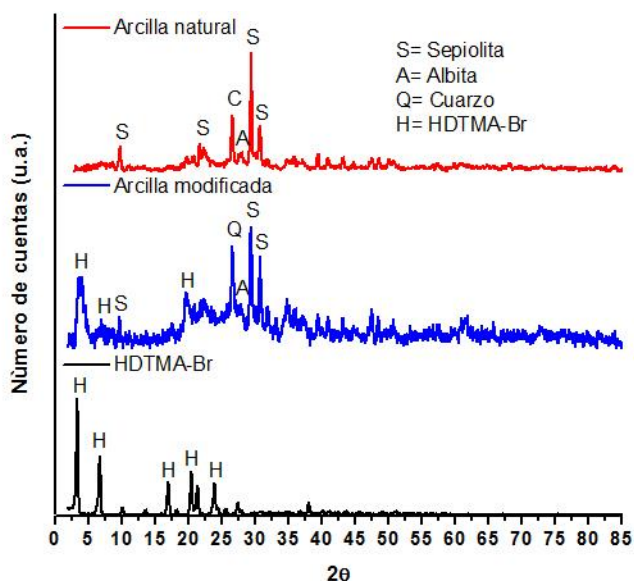


Figura 3.19. Difractograma arcilla natural, arcilla modificada con HDTMA y surfactante HDTMA-Br.

En esta misma Figura se observa el difractograma que corresponde al surfactante HDTMA-Br, el cual, se comparó con la tarjeta JCPDS 00-030-1746. Los difractogramas obtenidos se muestran en un rango de 2θ entre $2-85^\circ$, en los cuales se puede observar que los picos situados por encima del valor $2\theta=15^\circ$ no presentaron ninguna variación, es decir, mantuvieron el mismo patrón cristalográfico de la arcilla natural, por lo que se deduce que el proceso de intercambio de los cationes del HDTMA por los cationes de intercambio de la arcilla se realizó mayoritariamente en la zona interlaminares. Además, el difractograma de la arcilla modificada presenta un desplazamiento en el espacio basal d_{001} para ángulos 2θ menores a 15° en comparación con la arcilla natural producto del incremento de la separación interlaminares, obteniéndose un valor máximo de 22.53 \AA para la arcilla modificada, que como consecuencia manifiesta un cambio en la estructura cristalina del material (Adauto, 2017).

La modificación que se realizó en la arcilla es similar a lo observado por Thanos *et al.*, en 2012, concluyendo que se llevó a cabo en la superficie del material y en mayor medida en los espacios interlaminares. Feng *et al.* y Vázquez *et al.*, en 2009 y 2008 respectivamente, reportaron que el surfactante que ingresa en el espacio interlaminar lo puede hacer de dos maneras: mediante intercambio catiónico con los cationes inorgánicos y como par iónico con el contraión correspondiente.

Con respecto a los patrones de DRX de la arcilla natural, la arcilla que contiene el catión PTMA y el surfactante PTMA-Cl (Figura 3.4), se observa un comportamiento diferente, es decir, los picos no presentan ninguna variación, mantienen el mismo patrón cristalográfico de la arcilla natural, por lo que se sugiere que el proceso de intercambio de los cationes PTMA por los cationes de intercambio de la arcilla se realizó con los cationes externos presentes en la superficie de la arcilla natural.

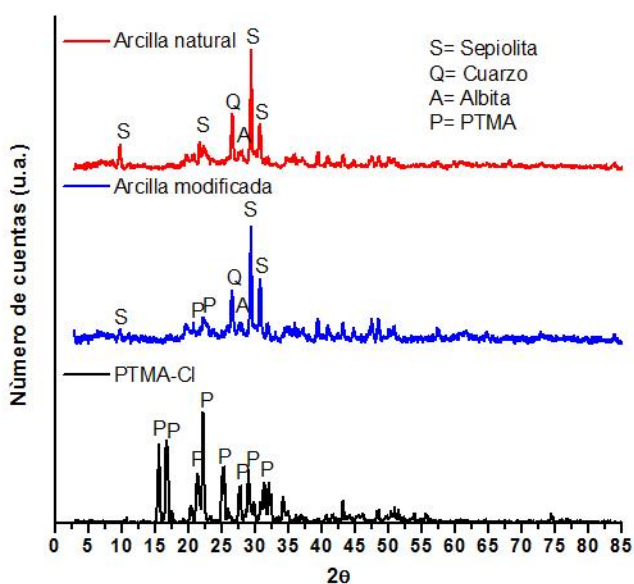


Figura 3.20. Difractograma arcilla natural, arcilla modificada con PTMA y surfactante PTMA-Cl.

En 2018, Flores observó un comportamiento similar, ya que estudió la modificación de una montmorillonita con el surfactante cloruro de benciltrimetilamonio (BTMA-Cl) y HDTMA-Br y reportó que la cantidad y el tipo de surfactante con el que se modifica la arcilla son factores que influyen en el tipo de modificación que se produce y ésta variable resulta más determinante que el diámetro de poro y el área superficial del material. Más aún, observó que la modificación de la montmorillonita con el HDTMA-Br se llevó a cabo en el espacio interlaminar por el desplazamiento de los picos principales; sin embargo,

con el surfactante BTMA-Cl, no existió un desplazamiento ni la aparición de un nuevo pico, concluyendo que la presencia del anillo aromático y la cantidad de surfactante impidió que pudiera acceder a la interlámina, por lo que sugiere que la modificación sólo se llevó a cabo con los cationes de intercambio externos que se encuentran en la superficie del material.

En la Figura 3.5 se muestran los arreglos moleculares de los cationes orgánicos que pueden formarse en una arcilla organofílica. Considerando la proporción de CIC intercambiada se tienen: monocapa (13-15 Å), bicapa (17-18 Å), pseudotricapa (19-21 Å) con un grosor equivalente a 3 cadenas alquílicas y arreglo tipo parafina (>22 Å) (Adauto, 2017; Boonczek *et al.*, 2002; Jaynes *et al.*, 1991; Lagaly *et al.*, 1982;).

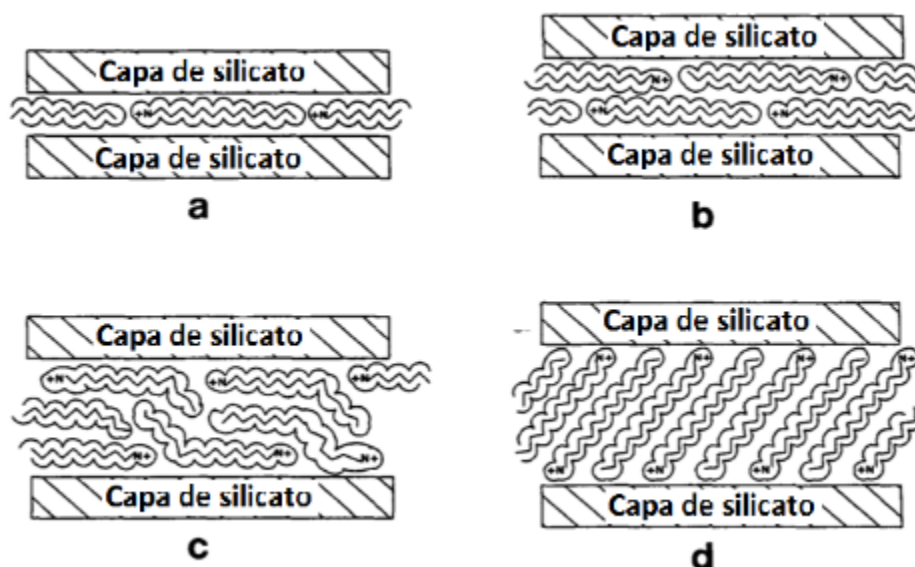


Figura 3.21. Arreglos moleculares que pueden formarse en el interior de las arcillas organofílicas: a) monocapa, b) bicapa, c) pseudotricapa y d) arreglo tipo parafina (Jaynes *et al.*, 1991).

En la Tabla 3.2 se muestran los valores de espacio interlamilar de los materiales arcillosos, la arcilla modificada con HDTMA presenta una estructura similar al del tipo monocapa, mientras que la arcilla modificada con PTMA presenta una modificación superficial debido a que no hubo un intercambio con los cationes del espacio interlamilar.

Tabla 3.2. Valores de d_{001} (Å) y del incremento del espacio interlaminar en las arcillas organofílicas.

Arcillas	d_{001} (Å)	Incremento del espaciado d_{001}
Arcilla natural	9	-
Arcilla homoionizada	8.94	-0.06
Arcilla HDTMA	22.52	13.52
Arcilla PTMA	9	0

Finalmente de acuerdo a los resultados obtenidos se puede establecer que, la variación de espacio interlaminar en las arcillas organofílicas puede deberse a 3 factores principales:

1. Cantidad de cationes intercambiados
2. Orientación de los cationes en la capa intermedia
3. Tamaño del catión de amonio

Estos factores también son mencionados en los trabajos realizados por Xi *et al.* en 2010 y Heinz *et al.* en 2007.

3.4.2. Caracterización del área superficial por el método BET

Los resultados del área específica de los materiales arcillosos modificados con un surfactante, la arcilla homoionizada y la arcilla natural se presentan en la Tabla 3.3. Se observa que el valor de área específica para la arcilla homoionizada disminuyó en comparación con la arcilla natural; sin embargo, no es posible atribuir con certeza los cambios en el área específica al acondicionamiento con cloruro de sodio al que fue sometido el material, debido a que las muestras de arcilla son heterogéneas y los valores de área muy cercanos. Después de la modificación de la arcilla natural con los tensoactivos el valor del área superficial específica disminuyó, pasando de un valor de 44.93 a 33.33 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para PTMA y de 44.93 a 13.17 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para HDTMA.

Para el caso de las organoarcillas modificadas con PTMA-Cl, el cual presenta un anillo aromático en su estructura, se observa un incremento del área, en comparación a la arcilla modificada con el HDTMA, el cual presenta una cadena alifática larga, este incremento puede estar asociado al tipo de estructura de los surfactantes y al arreglo

moléculas que se llevó a cabo en la superficie de la arcilla durante la modificación con las sales de amonio (sección 3.4.1).

Es muy probable que la modificación de la arcilla con la molécula de HDTMA se llevó a cabo tanto en el espacio interlaminar como en la superficie externa; en el caso del catión PTMA, debido al tamaño del anillo aromático contenido en su estructura, la modificación con el tensoactivo fue solamente en la superficie externa. Esto se explica debido a que durante la determinación del área específica por el método BET, los sitios libres en la superficie de la arcilla fueron ocupados por las moléculas de N_2 que se difundieron a través de los poros del material, por este motivo es mayor el área superficial de la arcilla modificada con PTMA en comparación con la arcilla modificada con HDTMA.

Tabla 3.3. Propiedades texturales de la arcilla natural y organofílica.

Muestra	Área superficial específica ($m^2 g^{-1}$)	Diámetro de poro promedio (nm)	Volumen total de poro ($cm^3 g^{-1}$)
Arcilla natural	44.93	4.45	0.05
Arcilla homoionizada	43.32	5.24	0.057
Arcilla PTMA	33.33	5.63	0.047
Arcilla HDTMA	13.17	6.33	0.021

3.5. Composición de la matriz polimérica y los composites sintetizados

La síntesis de la matriz polimérica se llevó a cabo mediante la polimerización por radicales libres. Autores como Medjahed y Gao, en 2012 y 2003 respectivamente, sintetizaron un copolímero p(4VP-co-AAm) en una relación estequiométrica 50:50, utilizando como disolvente una mezcla de N,N'-dimetilformamida/agua destilada en una relación 1:1; no obstante, no indican la cantidad de agente entrecruzante e iniciador que utilizaron para llevar a cabo la polimerización, por lo tanto, para realizar la síntesis de la matriz polimérica se modificó la cantidad de reticulante, iniciador y la temperatura de polimerización, de esta forma se obtuvieron las mejores condiciones de síntesis. La Tabla 3.3 muestra los materiales que se sintetizaron a diferentes condiciones de reacción.

Tabla 3.4. Composición química de los diferentes materiales sintetizados.

Relación estequiométrica		Agente entrecruzante	Iniciador	Temperatura de polimerización (°C)	Disolvente
4VP	AAm	BIS (% mol)	TBPPS (% mol)		AD/FAM (mL)
100	0	3	0.25	65	1:1
50	50	3	0.25	65	1:1
0	100	3	0.25	65	1:1
100	0	3	0.25 (%p)	65	1:1
50	50	3	0.25 (%p)	65	1:1
0	100	3	0.25 (%p)	65	1:1
100	0	3	0.50 (%p)	65	1:1
100	0	3	0.75 (%p)	65	1:1
100	0	3	1 (%p)	65	1:1
100	0	3	1 (%p)	80	1:1
100	0	3	1 (%p)	100	1:1
100	0	1.5	0.25	65	1:1
100	0	5	0.25	65	1:1

%p: Porcentaje en peso

El iniciador es un parámetro muy importante en la polimerización por radicales libres, debido a que es el precursor de la reacción; sin embargo, una cantidad menor a la necesaria para llevar a cabo la reacción ocasionará que esta no ocurra y los monómeros no comiencen su proceso de polimerización. Por el contrario, un exceso en la cantidad de iniciador va a provocar un número elevado de cadenas anormalmente cortas.

En la Tabla 3.4 se observa que la primera prueba que se realizó fue la variación del iniciador para los homopolímeros y el copolímero, p(4VP), p(AAm) y p(4VP-co-AAm). La cantidad de iniciador (el líquido iónico TBPPS) se evaluó pasando de una cantidad de 0.25% mol a 0.25% peso (% p) a una temperatura de polimerización de 65 °C para ambos casos. La variación de iniciador de % mol a % p se debe a que es más fácil variar la cantidad de iniciador en % p, además de que se busco la mínima cantidad de líquido iónico para que se llevará a cabo la reacción.

Se observó que la polimerización se llevó a cabo para todas las matrices poliméricas con una cantidad de iniciador de 0.25% mol, pero para una cantidad de líquido iónico de 0.25% p, la polimerización del homopolímero p(4VP) no se llevó a cabo. Por lo anterior, se realizó la prueba incrementando la cantidad de iniciador solamente en el homopolímero p(4VP) y se mantuvo la temperatura de polimerización, evaluando una cantidad de líquido iónico de 0.50, 0.75 y 1% en peso, nuevamente se observó que la polimerización del p(4VP) no se llevó a cabo, por lo que se modificó la temperatura de polimerización de 65 a 80 y 100 °C para una cantidad de iniciador del 1% p sin que esto ayudara a la reacción.

También se evaluó la cantidad de agente entrecruzante, la importancia de este parámetro se magnifica cuando los polímeros sintetizados son utilizados como material adsorbente, debido a que un exceso en la cantidad de entrecruzante ocasionará que las cadenas estén muy juntas; por lo tanto, los sitios activos donde se podría llevar a cabo la adsorción no estarían disponibles, disminuyendo así su eficiencia. Por el contrario, una disminución en la cantidad del reticulante provocaría que la red cristalina del polímero no este lo suficientemente entrecruzada, afectando las propiedades mecánicas del material, lo que podría causar que el polímero sintetizado se disolviera en el disolvente o su estructura colapsara disgregándose cuando fuera sometido a un proceso de adsorción.

De la Tabla 3.4 se puede observar que se utilizaron 3 relaciones de entrecruzante 1.5, 3 y 5% mol. De éstas, las cantidades de 3 y 5% mol de reticulante fueron suficientes para mantener la estructura del homopolímero p(4VP). El homopolímero sintetizado con 1.5% mol de agente entrecruzante no presentó buenas propiedades debido a que se disolvía cuando se ponía en contacto con agua.

Por último, las mejores condiciones para sintetizar la matriz polimérica fueron con una cantidad de 3% mol de agente entrecruzante y 0.25% mol de iniciador a una temperatura de polimerización de 65 °C. La síntesis de los materiales compuestos se llevó a cabo bajo estas condiciones y se dispersó el 5% en peso de arcilla organofílica para sintetizar los compositos HDTMA y PTMA respectivamente.

3.6. Propiedades fisicoquímicas de los materiales poliméricos y compositos

3.6.1. Prueba de hinchamiento

La Figura 3.6 muestra la variación del porcentaje de hinchamiento del copolímero p(4VP-co-AAm), y de los homopolímeros de p(AAm) y p(4VP), sintetizados.

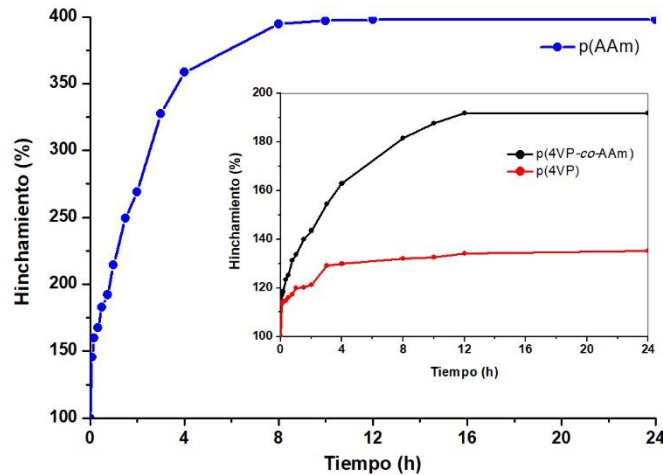


Figura 3.22. Prueba de hinchamiento de la matriz polimérica.

El homopolímero de p(AAm) es un polímero hidrófilo, es decir, en contacto con agua, ésta es absorbida y se difunde dentro de su estructura, incrementando su volumen, es decir, las cadenas poliméricas se mueven para acomodar las moléculas de agua; simultáneamente, la presencia de puntos de entrecruzamiento evita que las cadenas en movimiento se separen y por tanto se disuelvan en el agua (Barón *et al.*, 2007). El homopolímero de p(AAm) alcanza su equilibrio a las 8 h con un porcentaje de hinchamiento máximo del 400%. No obstante, presenta malas propiedades mecánicas cuando está hinchado, ya que la estructura del material colapsó, es decir se disgregó.

El copolímero p(4VP-co-AAm) tiene su capacidad máxima de hinchamiento a las 12 h con un valor de 190%, la disminución en la capacidad de hinchamiento en comparación al homopolímero de p(AAm) se debe a la presencia del monómero de 4VP en la matriz polimérica, el cual presenta un grupo hidrófobo en su estructura (grupo vinilo). Por lo tanto, al aumentar el porcentaje de monómero hidrófilo en la síntesis de los polímeros, el valor de hinchamiento máximo en el equilibrio se ve incrementado y el tiempo de

absorción disminuido por acción de las fuerzas iónicas entre los grupos funcionales de la cadena polimérica y el medio circundante.

Finalmente, el homopolímero p(4VP) alcanza su capacidad máxima de hinchamiento a las 12 h con un porcentaje de hinchamiento máximo del 140%; sin embargo, a pesar de su baja capacidad de hinchamiento con respecto al homopolímero de p(AAm), este presenta en su estructura el grupo piridina, el cual le proporciona al copolímero, sensibilidad al pH y una mayor estabilidad en el estado hinchado.

La Figura 3.7 muestra, por otra parte, la variación del porcentaje de hinchamiento de los compositos sintetizados a partir de una arcilla modificada con HDTMA en las distintas matrices poliméricas, p(4VP-co-AAm), p(AAm) y p(4VP).

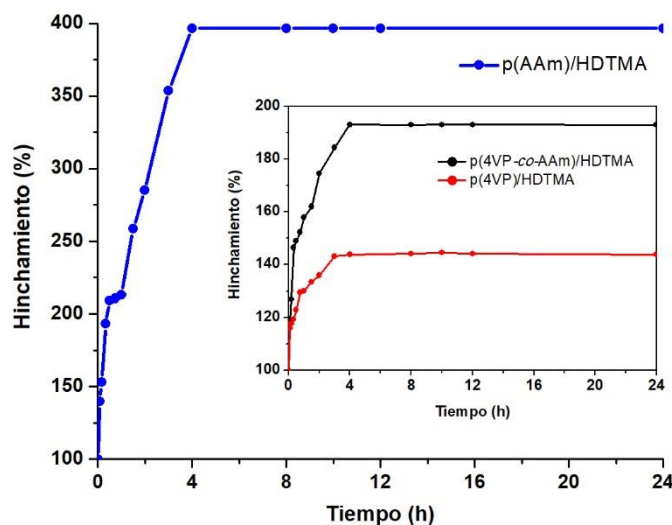


Figura 3.23. Prueba de hinchamiento del composito HDTMA.

Como se puede apreciar en la figura, el hinchamiento ocurre rápidamente durante las primeras 4 h para todos los compositos sintetizados, para el composito p(AAm)/HDTMA, se tiene un porcentaje de hinchamiento máximo de 400%; por el contrario, el composito p(4VP)/HDTMA tiene un valor máximo de porcentaje de hinchamiento de 140%. Finalmente, se observó el comportamiento del composito p(4VP-co-AAm)/HDTMA, el cual presentó una máxima capacidad de hinchamiento de 190%.

Es importante mencionar que la capacidad de hinchamiento entre la matriz polimérica y los compositos HDTMA no variaron de forma significativa; sin embargo, el tiempo en el

que se alcanza el equilibrio cambia de forma importante, pasando de un tiempo de equilibrio de 12 h para la matriz polimérica a un tiempo de 4 h para el composito sintetizado a partir de una arcilla modificada con HDTMA. Esta disminución en el tiempo de equilibrio fue atribuida a la incorporación de la arcilla modificada dentro de la matriz polimérica y la capacidad de hinchamiento fue similar entre los compositos y las matrices poliméricas debido a la naturaleza hidrófoba de la arcilla modificada. Del mismo modo, es importante resaltar que las propiedades mecánicas del composito p(AAm)/HDTMA mejoraron en comparación a las del homopolímero p(AAm), debido a que el material no se disgregó al alcanzar su máxima capacidad de hinchamiento.

Finalmente, la Figura 3.8 muestra la variación del porcentaje de hinchamiento de los compositos sintetizados a partir de una arcilla modificada con PTMA en las distintas matrices poliméricas, p(4VP-co-AAm), p(AAm) y p(4VP).

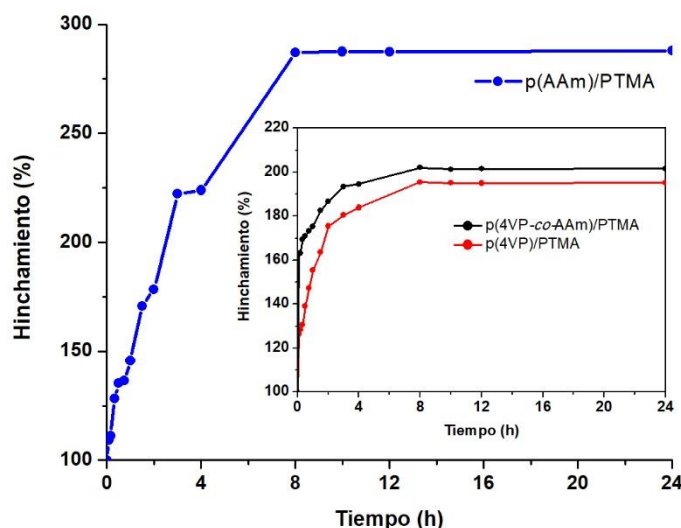


Figura 3.24. Prueba de hinchamiento del composito PTMA.

Como se puede observar en la figura, el hinchamiento ocurre rápidamente durante las primeras 8 h para todos los compositos sintetizados a partir de una arcilla modificada con PTMA, el composito p(AAm)/PTMA, alcanzó un porcentaje de hinchamiento máximo de 290%, el composito p(4VP)/PTMA tuvo un valor de hinchamiento máximo de 190% y el composito p(4VP-co-AAm)/PTMA una capacidad de hinchamiento de 200%. Se observa una diferencia entre la capacidad de hinchamiento de las matrices poliméricas y los compositos sintetizados a partir de una arcilla modificada con PTMA, especialmente en el porcentaje de hinchamiento del homopolímero p(AAm), pasando de un valor de

hinchamiento de 400% para la matriz polimérica a 290% para el composito PTMA; sin embargo, el tiempo en el que se alcanza el equilibrio fue el mismo, 8 h para ambos casos. Es importante mencionar que las propiedades mecánicas que presentó el composito p(AAm)/PTMA son las mismas al homopolímero p(AAm), debido a que el material se disgregó al alcanzar su máxima capacidad de hinchamiento, la diferencia entre las capacidades de hinchamiento se atribuyó a la dispersión que tuvo el material arcilloso modificado dentro de la matriz polimérica.

El composito p(4VP-co-AAm)/PTMA tuvo un tiempo de equilibrio de 8 h a diferencia de la matriz p(4VP-co-AAm), la cual alcanza su máxima capacidad de hinchamiento a las 12 h, sin embargo, el porcentaje de hinchamiento es similar para ambos casos. Finalmente, el composito p(4VP)/PTMA presentó una capacidad de hinchamiento mayor con respecto a la matriz p(4VP), la variación en la capacidad de hinchamiento máximo entre la matriz polimérica y el composito PTMA es atribuida a la dispersión que tuvo la arcilla modificada con PTMA dentro de la matriz polimérica, es decir, el material no se dispersó de forma homogénea. El problema en la dispersión de la arcilla modificada con PTMA se atribuyó al tipo de estructura que presentó el surfactante PTMA-Cl y a la cantidad con la que se modificó la arcilla. Algunos autores como El-Nahhal *et al.*, en 2000 indicaron que la modificación de una arcilla con estructura tipo 2:1 con PTMA-Cl fue más eficiente cuando se varía con la mitad de la CIC, ya que cuando se modifica por encima de este valor se tienden a formar micelas. Además, observó que este parámetro fue importante en la dispersión de la arcilla en cuerpos de agua, ya que modificaciones por debajo del 20% de la CIC no tuvieron problema para dispersarse en un cuerpo de agua, pero cuando se modificó con el 100% de la CIC se formaron micelas, las cuales ocasionaron que el material arcilloso se depositara en el fondo, impidiendo su dispersión adecuada.

En la Tabla 3.5 se presenta un resumen de los resultados obtenidos en las pruebas de hinchamiento, con esta primera prueba se determinaron los tiempos necesarios para buscar el valor del pH crítico y el efecto de sensibilidad al pH que tuvieron los materiales sintetizados.

Tabla 3.5. Resumen de resultados de la prueba de hinchamiento.

Material	Tiempo de equilibrio (h)	Hinchamiento (%)
p(4VP)	12	134.87
p(4VP-co-AAm)	12	192.00
p(AAm)	8	394.67
p(4VP)/HDTMA	4	144.19
p(4VP-co-AAm)/HDTMA	4	193
p(AAm)/HDTMA	4	396.72
p(4VP)/PTMA	8	195.18
p(4VP-co-AAm)/PTMA	8	202.5
p(AAm)/PTMA	8	287.70

3.6.2. Prueba de pH crítico

La Figura 3.9 muestra la determinación del pH crítico de los homopolímeros y el copolímero sintetizados.

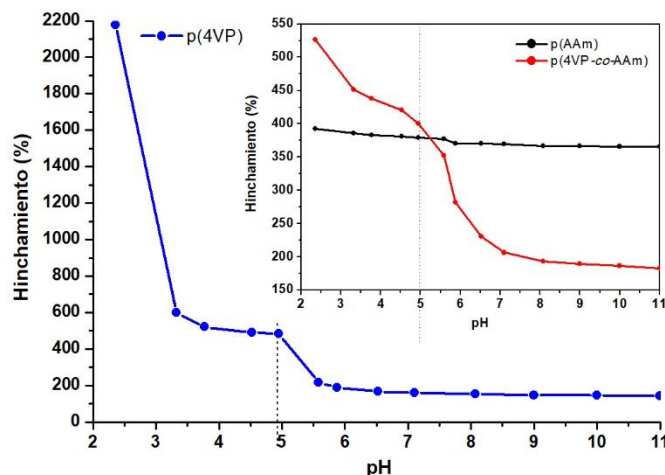


Figura 3.25. Determinación del valor de pH crítico de la matriz polimérica.

Se observa en la figura al homopolímero de p(AAm), el cual presentó un comportamiento casi lineal, es decir, se confirmó que la capacidad de hinchamiento que tiene no depende del pH de la disolución acuosa, por lo tanto, es un polímero que no responde al estímulo del pH. Por el contrario, el homopolímero de p(4VP) presentó capacidades de hinchamiento variables por el pH debido a la naturaleza básica del nitrógeno piridínico y la

naturaleza hidrófoba de los grupos vinilo (Fernández-Nieves *et al.*, 2000; Sahiner y Ozay, 2008). La p(4VP) mostró una respuesta muy marcada al pH, una ligera variación en los valores de pH puede modificar la carga de la red y, por lo tanto, inducir diferentes configuraciones con respecto a los estados de polímero hinchado o colapsado. El pH crítico determinado en esta prueba correspondió a un valor de pH=4.9, que resultó ser muy similar al reportado por Clara-Rahola *et al.*, en 2018. El homopolímero de p(4VP) presentó por debajo del pH crítico valores de pH cercanos a su pK_a (1.65 a 20 °C) una capacidad de hinchamiento significativa, debido a que a estos valores los grupos piridina de la p(4VP) están protonados, por ende, la contribución electrostática repulsiva induce el hinchamiento de la estructura del polímero formando puentes de hidrógeno con las moléculas de agua en el medio; más aún, a medida que se aumenta el pH por encima del valor de pH crítico los grupos protonados se neutralizaron y la naturaleza hidrofóbica de los grupos vinilo da como resultado un colapso del polímero. Por lo tanto, la cantidad de agua absorbida disminuyó debido a que la p(4VP) ya no formó puentes de hidrógeno con las moléculas de agua en el medio. Finalmente, el copolímero p(4VP-co-AAm) mostró un comportamiento muy similar al homopolímero de p(4VP), por lo que se entiende que el comportamiento del copolímero estuvo influenciado de manera muy importante por la fracción de p(4VP) en su estructura.

La Figura 3.10 ilustra la determinación del pH crítico de los compositos sintetizados a partir de una arcilla modificada con HDTMA en las distintas matrices poliméricas, p(4VP-co-AAm), p(AAm) y p(4VP). Como se puede observar en la figura, el valor de pH crítico no varió con respecto a la matriz polimérica; sin embargo, la capacidad de hinchamiento del composito p(4VP)/HDTMA fue menor en comparación a la p(4VP). Esta diferencia se atribuye a la arcilla modificada dentro de la matriz polimérica y se hace más evidente a valores de pH ácidos, debido a que a valores de pH inferiores a 5.5 la estructura de la arcilla colapsa (Porta *et al.*, 2014) interfiriendo con los enlaces que puede formar el grupo piridina protonado con el agua que está a su alrededor. A valores de pH por encima de 5.5 la capacidad de hinchamiento del composito se ve disminuida con respecto a la matriz polimérica por la arcilla modificada que se encuentra dentro de la estructura polimérica, la cual es de naturaleza hidrófoba. Por último, se observa que el composito p(4VP-co-AAm)/HDTMA disminuyó ligeramente su capacidad de hinchamiento máximo en comparación con la matriz p(4VP-co-AAm). Las propiedades mecánicas que presentó el

composito p(AAm)/HDTMA fueron muy superiores a las del homopolímero p(AAm) debido a la incorporación de la arcilla en la matriz polimérica y su correcta dispersión.

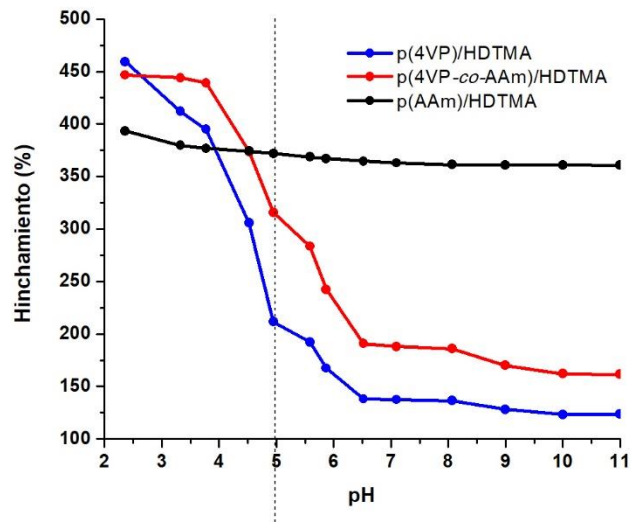


Figura 3.26. Determinación del pH crítico del composito HDTMA.

La Figura 3.11 representa la determinación del pH crítico de los compositos sintetizados a partir de una arcilla modificada con PTMA en las distintas matrices poliméricas, p(4VP-co-AAm), p(AAm) y p(4VP).

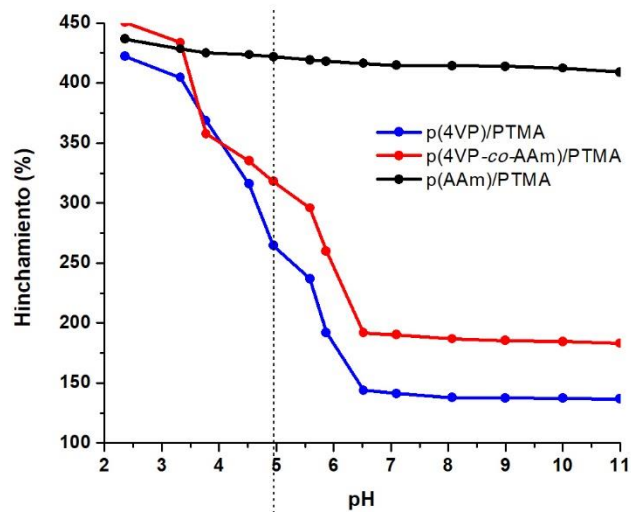


Figura 3.27. Determinación del pH crítico del composito PTMA.

Se observa en la figura que los valores de pH crítico para los compositos con la arcilla modificada con PTMA tuvieron un comportamiento similar a los compositos con la arcilla

modificada con HDTMA, como consecuencia, el valor de pH crítico determinado no varió, es decir, $\text{pH}=4.9$. Nuevamente se observó que a valores de pH por debajo del pH crítico la capacidad de hinchamiento disminuyó en comparación con la matriz polimérica, sin embargo, también resulta menor en comparación al composito con la arcilla modificada con HDTMA, esto se pudo deber a la modificación con el surfactante PTMA-Cl en la arcilla y al tipo de estructura que presentó, la cual impidió el acceso de agua dentro de la matriz polimérica, ocasionando que la capacidad de hinchamiento disminuyera.

La prueba de pH crítico para polímeros que responden a este estímulo es de mucha importancia, ya que a este valor de pH ocurren cambios conformacionales reversibles (usualmente seguidos por transiciones de fase) de la cadena polimérica (Illescas, 2008), lo cual ayuda a visualizar el valor óptimo del pH de operación de los materiales. Finalmente, en aplicaciones tales como la adsorción es de suma importancia conocer este valor, debido a que es la diferencia entre tener un material eficiente o ineficiente en los procesos de adsorción.

3.6.3. Prueba de sensibilidad al pH

La Figura 3.12 representa la prueba de reversibilidad también llamada prueba de sensibilidad al pH de los homopolímeros y copolímeros sintetizados.

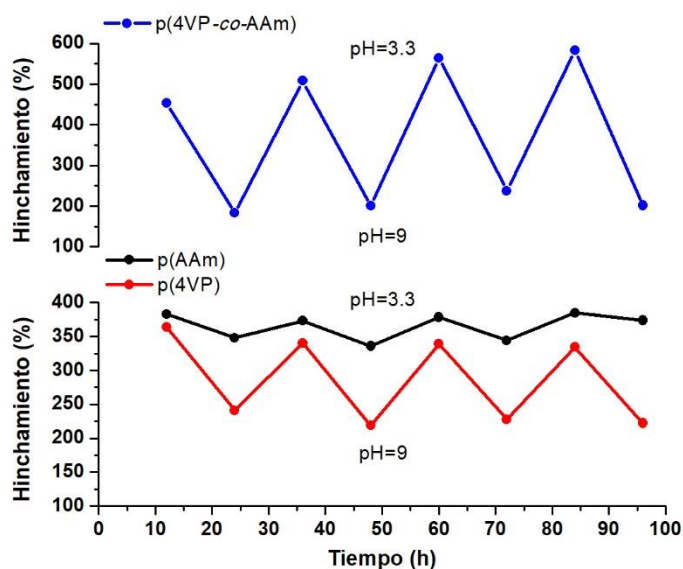


Figura 3.28. Prueba de sensibilidad al pH de la matriz polimérica.

La prueba se realizó seleccionando dos valores de pH, uno por debajo del pH crítico (pH= 3.3) y uno por encima del pH crítico (pH= 9), esto para comprobar la reversibilidad que tienen los materiales sintetizados y observar si la capacidad de hinchamiento del material se ve comprometida después de varios ciclos. La duración de cada ciclo depende del tiempo de equilibrio alcanzado en la prueba de hinchamiento de cada uno de los materiales sintetizados, resultados que se encuentran resumidos en la Tabla 3.4.

Al observar el comportamiento de la p(AAm), se aprecia que no presenta una sensibilidad al pH, no muestra cambios significativos en su capacidad de hinchamiento y sus propiedades mecánicas son malas, como ya se había determinado anteriormente. El homopolímero de p(4VP) y el copolímero mostraron una muy buena respuesta de reversibilidad del pH con una mayor sensibilidad al pH para el copolímero, con un valor de $Sw_{3.3} / Sw_9 = 2.56$. Se observó que el porcentaje de hinchamiento del homopolímero p(4VP) aumenta cuando el valor de pH de las disoluciones está por debajo del valor del pH crítico (pH=3.3), ya que los grupos de piridina se protonan debido a la acidez del medio y permiten la absorción de agua debido a que se forman uniones por puentes de hidrógeno entre el homopolímero y las moléculas de agua. Por el contrario, cuando el pH de la solución está por encima del valor del pH crítico (pH=9), el porcentaje de hinchamiento disminuye, debido a la desprotonación del polímero de p(4VP), por lo que las uniones por puentes de hidrógeno entre el polímero y las moléculas de agua no se llevan a cabo.

El copolímero p(4VP-co-AAm) presenta una sensibilidad muy marcada al pH, y su capacidad de hinchamiento es mayor con respecto al homopolímero de p(4VP). Esto ocurre debido a la incorporación del monómero de acrilamida en la estructura del copolímero, el cual le proporciona una gran capacidad de hinchamiento, sin afectar las propiedades mecánicas del material debido al monómero de 4-vinilpiridina, además de mantener una respuesta al pH.

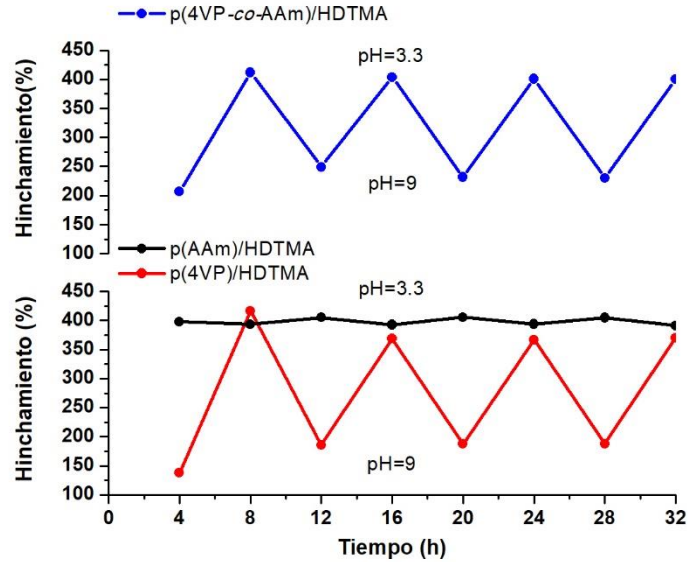


Figura 3.29. Prueba de sensibilidad al pH composito HDTMA.

La Figura 3.13 representa la sensibilidad al pH de los compositos sintetizados a partir de una arcilla modificada con HDTMA en las distintas matrices poliméricas: el composito p(4VP-co-AAm), y los homopolímeros p(AAm) y p(4VP). El composito con HDTMA nuevamente presentó una sensibilidad muy marcada al pH; la estabilidad del material no se ve afectada por la incorporación de la arcilla, por el contrario, las propiedades mecánicas en el composito p(AAm)/HDTMA fueron mejores, ya que el material no se disgregó con el paso de los ciclos, esto en comparación al homopolímero de p(AAm) sin la arcilla modificada; no obstante, la capacidad de hinchamiento disminuyó por la arcilla modificada dentro de la matriz polimérica. Por otro lado, la capacidad de hinchamiento del composito p(4VP)/HDTMA fue similar a la del homopolímero de p(4VP). Finalmente, el composito p(4VP-co-AAm)/HDTMA presentó una capacidad de hinchamiento menor en comparación con el copolímero p(4VP-co-AAm).

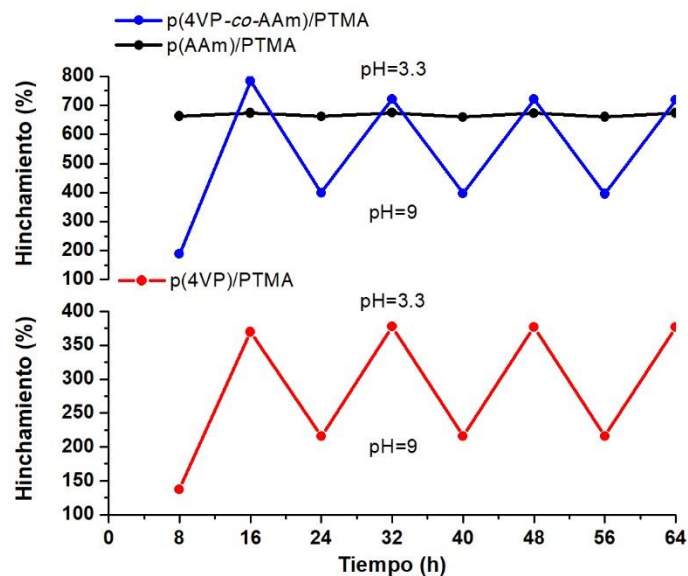


Figura 3.30. Prueba de sensibilidad al pH del compuesto p(4VP-co-AAm) modificado con PTMA.

La Figura 3.14 muestra la sensibilidad al pH de los composites sintetizados a partir de una arcilla modificada con PTMA en las distintas matrices poliméricas: p(4VP-co-AAm), p(AAm) y p(4VP). Se observó que la sensibilidad al pH que tuvo el compuesto con arcilla modificada con PTMA fue similar a la matriz polimérica y al compuesto con arcilla modificada con HDTMA; sin embargo, la capacidad de hinchamiento varió con respecto a la matriz polimérica y al compuesto HDTMA, por lo tanto, se concluyó que la estabilidad del material a cambios de pH se vio afectada por la incorporación de la arcilla modificada dentro de la matriz polimérica, y un factor determinante en la estabilidad del compuesto fue el tipo de surfactante con el que se modificó la arcilla, debido a que resultó ser un factor que influyó demasiado en la dispersión de la arcilla por el tipo de estructura que presenta cada uno de los surfactantes y la capacidad de hinchamiento que presentaron los composites sintetizados.

3.7. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo

3.7.1. Arcilla natural y modificada

En la Figura 3.15 se presentan los espectros FTIR de la arcilla natural y la arcilla homoionizada.

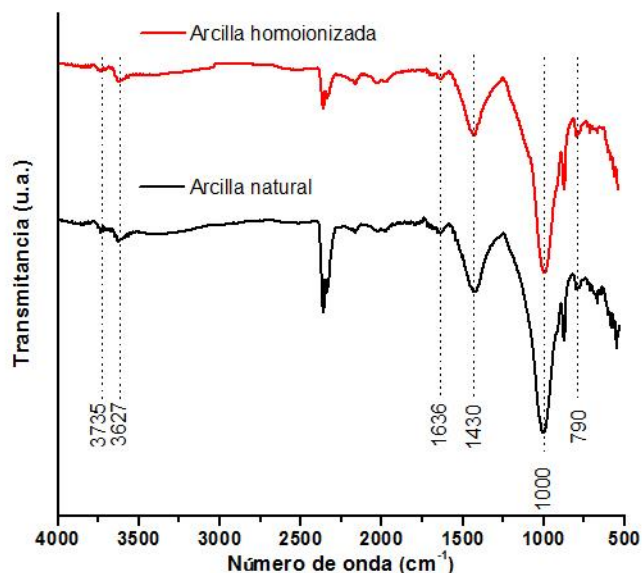


Figura 3.31. Espectros de infrarrojo de la arcilla natural y la arcilla homoionizada.

En ambos espectros se observan las bandas características de la sepiolita a 3735 y 3627 cm^{-1} , que corresponden a la interacción de los grupos silanol (Si-OH) de la superficie de la sepiolita situados en las posiciones cristalográficas (Ahlrichs *et al.*, 1975). Específicamente, la banda a 3627 cm^{-1} ha sido atribuida al enlace O-H de los grupos $\text{Mg}_3(\text{OH})$ de las capas octaédricas de la sepiolita. La banda a 1636 cm^{-1} está relacionada con las vibraciones de deformación del grupo O-H del agua, la banda a 1430 cm^{-1} es atribuida a la tensión del grupo Al-OH y las bandas entre 1000 y 790 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento del enlace Si-O. Estas bandas son características de silicio en cualquier forma alotrópica (Magaña *et al.*, 2008; Yuan *et al.*, 2008). Finalmente, al no haber un desplazamiento o aparición de una nueva banda, se concluye que la homoionización de la arcilla no afectó la estructura cristalina del material, este efecto está relacionado con los resultados obtenidos del espacio interlamilar (d_{001}) por DRX (Tabla 3.2).

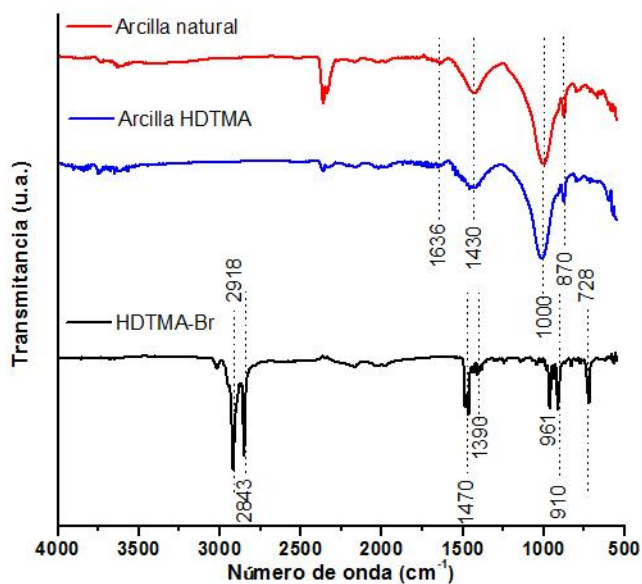


Figura 3.32. Espectro de infrarrojo de la arcilla natural y de la arcilla modificada con HDTMA.

Con respecto a las arcillas organofílicas que se obtuvieron por el intercambio con la sal cuaternaria de amonio HDTMA, en la Figura 3.16 se observan tres señales importantes que confirman este proceso, las primeras señales entre 2916 y 2849 cm^{-1} (estas bandas de absorción son intensas debido a la presencia de los grupos $-\text{CH}_2$ presentes en la cadena hidrocarbonada), y la tercera señal a 1470 cm^{-1} . Además, el incremento de la intensidad de todas estas señales está relacionado con la cantidad de la sal de amonio empleada en la obtención de cada arcilla organofílica, este efecto está relacionado con los resultados obtenidos del espaciado interlaminar (d_{001}) por DRX.

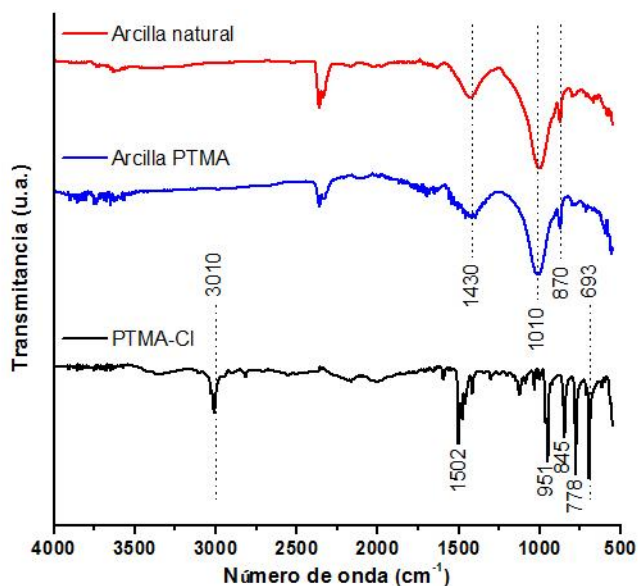


Figura 3.33. Espectro de infrarrojo de la arcilla natural y modificada con PTMA.

En los espectros FTIR de la arcilla modificada con PTMA que se muestran en la Figura 3.17, se observa claramente que las señales procedentes de la arcilla natural no presentaron ninguna variación después del intercambio con la sal de amonio, estas señales se encuentran en: 3736, 3627, 1641, 1430, 1000 y 796 cm^{-1} .

3.7.2. Matriz polimérica

La Figura 3.18 muestra el espectro de infrarrojo de la p(AAm), p(4VP) y el copolímero de p(4VP-co-AAm). En el caso del homopolímero de p(AAm) se observan dos bandas características del enlace N-H: la primera situada a 3359 cm^{-1} que es debida a las vibraciones de estiramiento asimétricas, y la segunda a 3203 cm^{-1} a su estiramiento simétrico. Además, a 2914 y 2800 cm^{-1} se aprecian las bandas características de las vibraciones de los enlaces CH_2 de la cadena alifática del homopolímero. Por último, la banda de absorción a 1684 cm^{-1} indica las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo, $\text{C}=\text{O}$, correspondiente a las amidas primarias de la acrilamida.

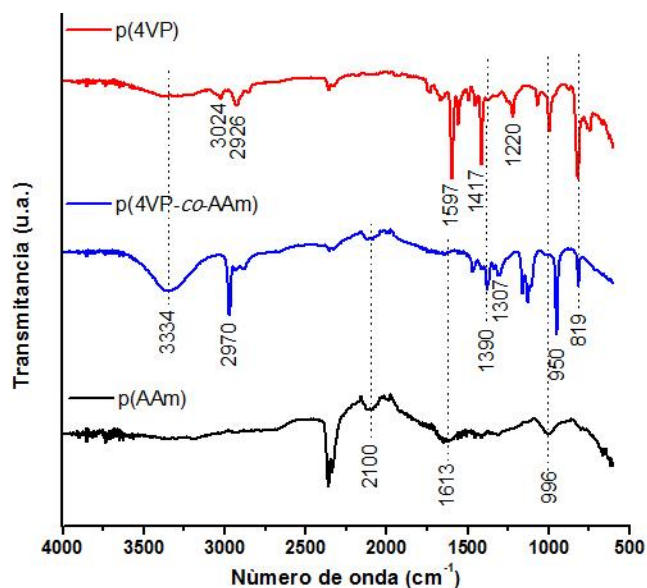


Figura 3.34. Espectro de infrarrojo de la matriz polimérica.

En cuanto al espectro IR de la p(4VP), las bandas de absorción se encuentran localizadas entre 1600 y 1419 cm^{-1} respectivamente, las cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento del anillo de la piridina, mientras que la banda a 821 cm^{-1} se asocia a las vibraciones simétricas del anillo monosustituido de la piridina. Además, las bandas a 1492 y 1451 cm^{-1} , respectivamente, son características de las vibraciones de estiramiento C-C

del anillo bencilo y a las vibraciones de estiramiento del enlace C-H del mismo anillo. También están presentes las bandas asociadas a la vibración de estiramiento del enlace CH₂ y CH aromático (3026 cm⁻¹) y alifático (2914 cm⁻¹), y las bandas de mediana intensidad, ubicadas en el intervalo entre 1250 y 1000 cm⁻¹, se asocian a tensiones del enlace C=N.

Finalmente, en el espectro correspondiente al copolímero p(4VP-co-AAm) se pueden apreciar las bandas características de la p(4VP): a 821 cm⁻¹ está la banda de absorción que corresponde a las vibraciones simétricas del anillo de piridina monosustituido, también están presentes las bandas asociadas a la vibración de estiramiento del enlace CH₂ alifático a 2914 cm⁻¹. Del mismo modo se aprecian las bandas correspondientes a la acrilamida en un intervalo entre 3000 y 2800 cm⁻¹ y que son características del modo vibracional de los enlaces C-H alifático.

3.8. Caracterización térmica

3.8.1. Caracterización por análisis termogravimétrico (ATG)

3.8.1.1. Arcilla natural y modificada

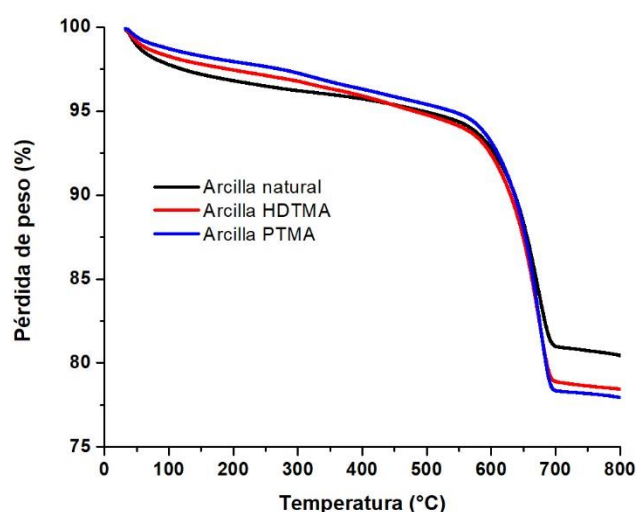


Figura 3.35. Curvas de análisis termogravimétrico de la arcilla natural y la arcilla modificada con los surfactantes catiónicos.

En el termograma de la Figura 3.19 se encuentra el análisis termogravimétrico (TGA) que se realizó a la arcilla natural y a las arcillas modificadas con los surfactantes catiónicos HDTMA y PTMA. Como se puede apreciar, la estabilidad térmica de las arcillas es muy buena, y presentaron un valor de T_5 aproximado a los 480 °C. Finalmente, la máxima pérdida de peso ocurrió entre los 600 y 650 °C con un residuo entre el 75 y 80% de la masa que se utilizó para esta prueba de caracterización.

3.8.1.2. Matriz polimérica

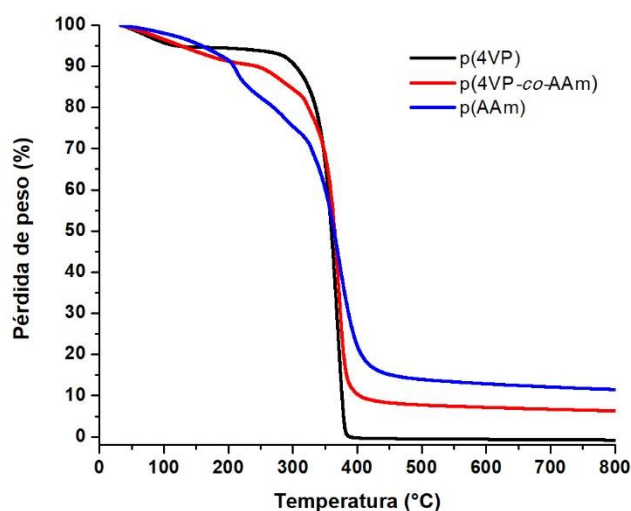


Figura 3.36. Curvas de análisis termogravimétrico de la matriz polimérica.

En el caso de los homopolímeros p(4VP), p(AAm) y el copolímero p(4VP-co-AAm) su termograma se muestra en la Figura 20. De este, se puede deducir que el homopolímero de p(4VP) resultó ser el más estable con un valor de T_{10} de 300 °C, mientras que para el homopolímero de p(AAm) y el copolímero este valor se encontró a 200 y 250 °C. Por último, el proceso de degradación ocurrió de manera rápida y de forma muy similar en los tres casos entre los 350 y 400 °C.

3.8.1.3. Compositos HDTMA y PTMA

En la Figura 3.21 se observan los termogramas correspondientes a los compositos con la arcilla modificada con el HDTMA. En ésta se observa que el patrón de degradación es muy similar al de las matrices poliméricas, aunque los valores de T_{10} se modifican ligeramente debido a la presencia de las organoarcillas. Por ejemplo, el composito de

p(4VP) con la arcilla presentó un valor de 350 °C, el del copolímero a 275 °C y el de la p(AAm) a 240 °C, mientras que la degradación máxima ocurre rápidamente entre los 400 y 450 °C. Esta modificación fue el resultado de la incorporación de la arcilla en la estructura polimérica que sirvió como matriz.

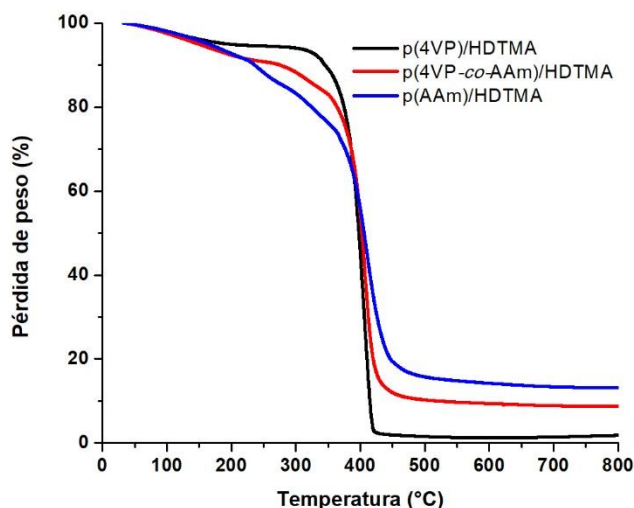


Figura 3.37. Curvas de análisis termogravimétrico del compuesto HDTMA.

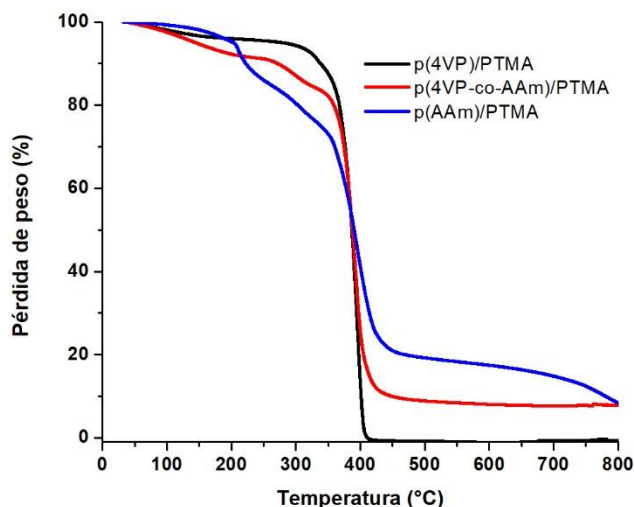


Figura 3.38. Curvas del análisis termogravimétrico del compuesto con la arcilla modificada con PTMA.

Finalmente, el termograma de la Figura 3.22 muestra los patrones de degradación de los compuestos con la arcilla modificada con el PTMA que fueron los mismos que en los dos casos anteriores; es decir, el compuesto de p(4VP) fue el más estable con una T_{10} aproximada de 330 °C. Por otra parte, el copolímero obtuvo un valor de 260 °C y el

composito de p(AAm) de 200 °C. Más aún, el patrón de degradación ocurre entre los 380 y 400 °C con porcentajes de residuo entre los 2 y 10% en peso del material respectivo.

3.8.2. Caracterización por calorimetría diferencial de barrido

3.8.2.1. Matriz polimérica

El termograma de la Figura 3.23 muestra los valores de temperatura de transición vítrea que tuvieron los materiales poliméricos p(4VP-co-AAm), p(4VP) y p(AAm) sintetizados.

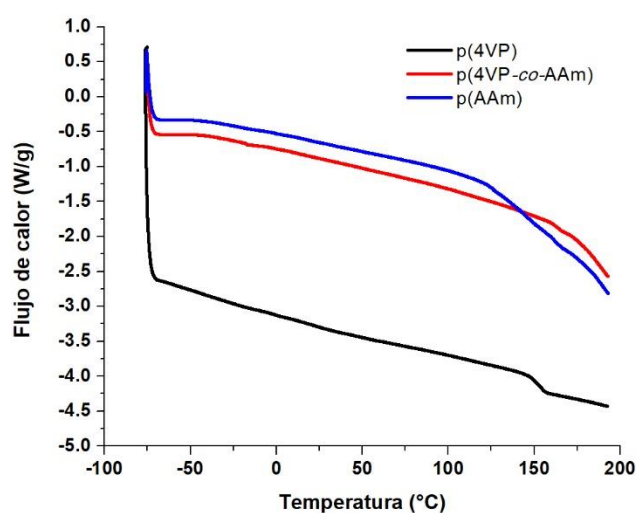


Figura 3.39. Curvas de calorimetría diferencial de barrido de la matriz polimérica.

La temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura en la que el polímero cambia de fase, de sólido amorfo a líquido viscoelástico. La transición trae como consecuencia un mayor movimiento molecular, acompañado de mayor libertad rotacional en el espacio y como resultado un mayor movimiento de las cadenas de los homopolímeros y copolímeros sintetizados.

Tabla 3.6. Temperatura de transición vítrea (T_g) datos teóricos y experimentales.

Polímero	T_g (°C) Teórica	T_g (°C) Experimental
p(4VP)	142	153
p(4VP-co-AAm)	-	165
p(AAm)	188	-

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados reportados por la Universidad de Oxford, 1999, y los experimentales, los cuales difirieron debido probablemente a la cantidad de agente entrecruzante utilizado en la síntesis de los polímeros, lo que les confirió una mayor plasticidad. También se observa que la T_g para el homopolímero de p(AAm) no se determinó en el intervalo de temperatura al cual se realizó el análisis; sin embargo, se infiere que el valor de la T_g experimental fue mayor que el reportado en la literatura. Por último, el copolímero p(4VP-co-AAm) presentó una T_g que resultó ser un valor intermedio al de sus componentes por separado, lo cual indica la formación de un sistema con propiedades diferentes.

3.8.2.2. Compositos HDTMA y PTMA

Las Figuras 3.24 y 3.25 presentan los termogramas de los compositos con las arcillas modificadas con HDTMA y PTMA respectivamente.

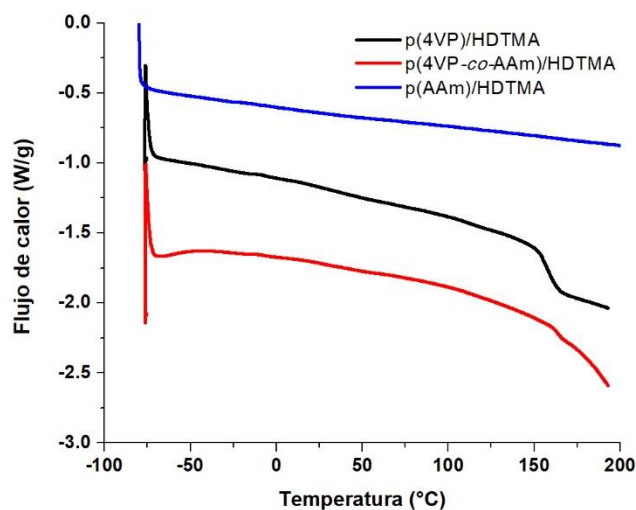


Figura 3.40. Curvas de calorimetría diferencial de barrido del composito HDTMA.

La modificación que se observa en la T_g en los compositos sintetizados se debió a la incorporación de la arcilla modificada con los surfactantes en la matriz polimérica, ocasionando probablemente un efecto plastificante en los compositos debido a que aumenta su rigidez, comparándolos con las matrices poliméricas; lo que pudo deberse a la naturaleza organofílica de la arcilla.

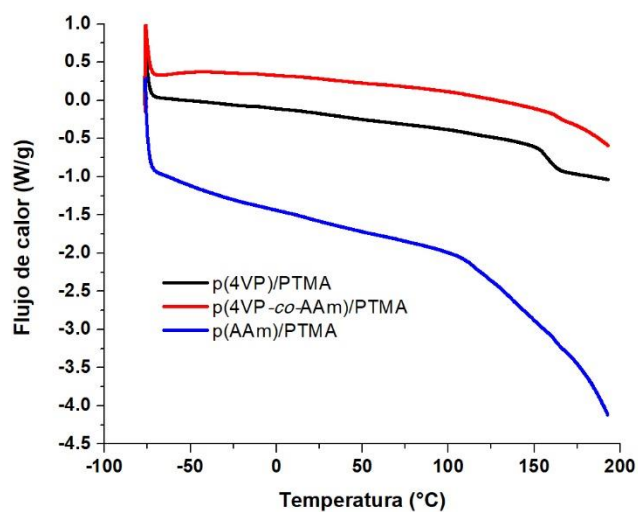


Figura 3.41. Curvas de calorimetría diferencial del compuesto PTMA.

Por último, en la Tabla 3.7 se resumen los valores experimentales para la T_g de los compositos sintetizados.

Tabla 3.7. Resumen de los valores de temperatura de transición vítrea (T_g) de los compositos.

Composito	T_g (°C) Experimental
p(4VP)/HDTMA	159
p(4VP-co-AAm)/HDTMA	167
p(AAm)HDTMA	-
p(4VP)/PTMA	161
p(4VP-co-AAm)/PTMA	168
p(AAm)PTMA	-

3.9. Análisis elemental de los materiales sintetizados

3.9.1. Arcilla natural y modificada

En la Tabla 3.8 se presentan los resultados del análisis elemental que se realizó a la arcilla natural y modificada con los surfactantes catiónicos. Debido a que la arcilla es un compuesto de origen natural que presenta ciertas impurezas, no es posible cuantificar su composición de manera teórica; sin embargo, los resultados de esta prueba muestran un

aumento en la cantidad de nitrógeno en las arcillas modificadas con respecto a la arcilla natural, por lo que se infiere que la modificación de la naturaleza hidrofílica de la arcilla se llevó a cabo.

Tabla 3.8. Resultados de análisis elemental de los materiales arcillosos.

Muestra	Porcentaje experimental		
	C (%)	H (%)	N (%)
Arcilla natural	3.64	0.47	0.04
Arcilla HDTMA	4.96	0.53	0.13
Arcilla PTMA	4.63	0.65	0.64

3.9.2. Matriz polimérica

En la Tabla 3.9 se presentan los resultados del análisis elemental que se realizó a la matriz polimérica.

Tabla 3.9. Porcentajes experimentales del análisis elemental de la matriz polimérica.

Muestra	Porcentaje experimental		
	C (%)	H (%)	N (%)
p(4VP)	71.45	6.52	11.90
p(4VP-co-AAm)	57.86	6.74	12.49
p(AAm)	42.99	7.19	15.65

3.9.3. Composito HDTMA y PTMA

En la Tabla 3.10 se muestran los resultados del análisis elemental para la matriz polimérica y los compositos HDTMA y PTMA. Se observa un ligero incremento en el porcentaje de nitrógeno, el cual es atribuido al surfactante con el que se modificó la arcilla natural que se encuentra dispersado dentro de la matriz polimérica; sin embargo, los resultados no varían tanto por la cantidad de arcilla dispersada (5% en peso) dentro de la matriz polimérica.

Tabla 3.10. Porcentajes experimentales del análisis elemental para los compositos.

Muestra	Porcentaje experimental		
	C (%)	H (%)	N (%)
p(4VP-co-AAm)	57.86	6.74	12.49
p(4VP-co-AAm)/HDTMA	56.47	6.61	12.78
p(4VP-co-AAm)/PTMA	57.11	6.70	13.13

3.10. Cuantificación de atrazina

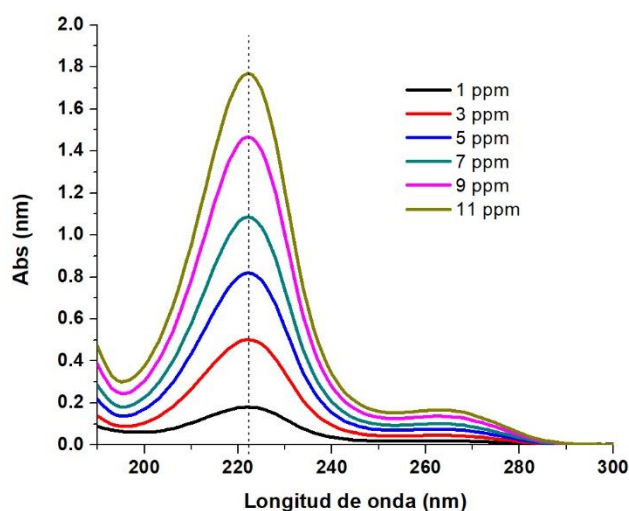


Figura 3.42. Espectro de absorción para diferentes concentraciones de atrazina.

La cuantificación de atrazina comercial se determinó por espectroscopía UV-Vis, los espectros de absorción mostrados en la Figura 3.26 corresponden a disoluciones de atrazina preparadas a diferentes concentraciones. La máxima absorbancia del herbicida se identificó a 222 nm, por lo tanto, fue posible cuantificar la cantidad de atrazina en los sobrenadantes resultantes del contacto con los diferentes materiales utilizados en esta investigación. La longitud de onda observada correspondió con un valor similar a lo reportado por Toledo *et al.*, en 2017.

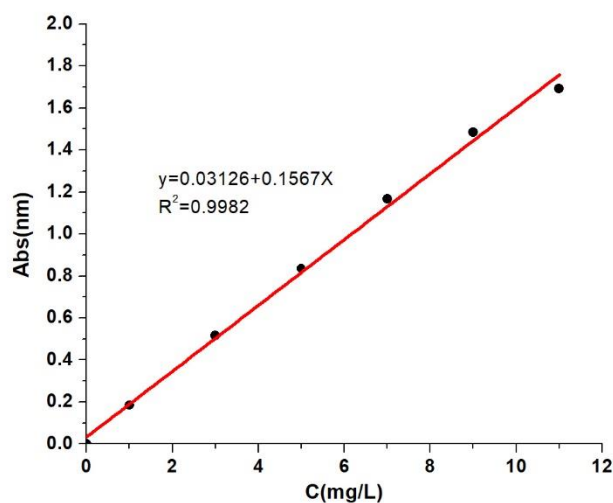


Figura 3.43. Curva de calibración para las soluciones de atrazina.

La Figura 3.27 corresponde a la curva de calibración obtenida para la atrazina comercial, en la que el coeficiente de correlación lineal arrojó un valor de 0.9982; como el valor fue cercano a la unidad se puede deducir que se obtuvo un buen ajuste lineal de los datos experimentales.

3.11. Adsorción de atrazina

Las cinéticas de adsorción permiten evaluar el potencial que un material presenta para ser utilizado como adsorbente. Por ello, es importante determinar el tiempo para el cual el proceso de adsorción alcanza el equilibrio, así como los parámetros cinéticos para entender el comportamiento de los materiales en el proceso de adsorción de atrazina. Los resultados obtenidos se ajustaron con los modelos presentados en el apartado 1.4 y se obtuvieron los parámetros correspondientes a través del software Statistica.

3.11.1. Evaluación de la cinética de adsorción de los materiales arcillosos

A continuación se presentan las cinéticas de adsorción que se llevaron a cabo para la arcilla natural, las arcillas modificadas con HDTMA y PTMA, respectivamente. La prueba se realizó a una temperatura de 25 °C, 100 rpm y a tiempos de 2, 4, 8, 12, 18 y 24 h. Se pusieron en contacto 0.0367 g de material arcilloso en 10 mL de una disolución de atrazina comercial a una concentración inicial de 5 mg/L. Transcurrido el tiempo de la cinética, las muestras se centrifugaron a 1500 rpm durante 20 min para separar la fase

acuosa del material adsorbente y posteriormente determinar la concentración del sobrenadante.

Además, se realizaron los ensayos cinéticos de adsorción con la finalidad de determinar el tiempo de contacto necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio y las constantes cinéticas de adsorción. El tiempo de equilibrio y la capacidad de adsorción de cada material adsorbente (q_t) dependieron de la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, los resultados experimentales se muestran en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11. Datos de la cinética de adsorción para los materiales arcillosos.

Tiempo (h)	Arcilla natural		Arcilla HDTMA		Arcilla PTMA	
	q_t (mg/g)	R%	q_t (mg/g)	R%	q_t (mg/g)	R%
2	0.044±0.003	3.27	0.135±0.009	10.01	0.171±0.007	12.57
4	0.051±0.002	3.99	0.226±0.02	17.52	0.239±0.003	18.56
8	0.057±0.003	4.61	0.329±0.003	25.86	0.340±0.002	26.49
12	0.069±0.002	5.37	0.464±0.011	35.88	0.484±0.003	37.38
18	0.082±0.002	6.48	0.351±0.003	27.54	0.352±0.002	27.54
24	0.098±0.002	7.36	0.104±0.002	7.73	0.102±0.003	7.49

R%: Porcentaje de remoción

Las cinéticas experimentales de la adsorción de atrazina se muestran en la Figura 3.28, en ellas se observa que la mayor capacidad de adsorción se logró obtener con las arcillas organofílicas, hasta 37%; mientras que la adsorción con la arcilla natural fue cercana al 7%, este comportamiento se debe a su naturaleza hidrófila.

Las arcillas organofílicas lograron alcanzar el equilibrio a las 12 h, sin embargo, a partir de este tiempo, ambas arcillas comenzaron a desorber el herbicida. Es importante recalcar que los estudios de adsorción de atrazina se realizaron con una arcilla comercial, que contiene dispersantes y surfactantes en su composición, por lo que el proceso de desorción se debe a que después de 12 h de contacto las fuerzas de equilibrio de la adsorción de atrazina entre la cadena alifática y los surfactantes y dispersantes son iguales, sin embargo, una vez alcanzada la máxima capacidad de adsorción de los materiales, las fuerzas de equilibrio se rompen, por lo que la atrazina vuelve a disolverse

en la solución acuosa debido a que la fuerza de las interacciones que se formaron entre el herbicida y el material arcilloso modificado fueron muy débiles, pudiendo ser fuerzas intermoleculares como las interacciones de tipo π - π con el anillo presente en la estructura de la atrazina (Zhu *et al.*, 2008).

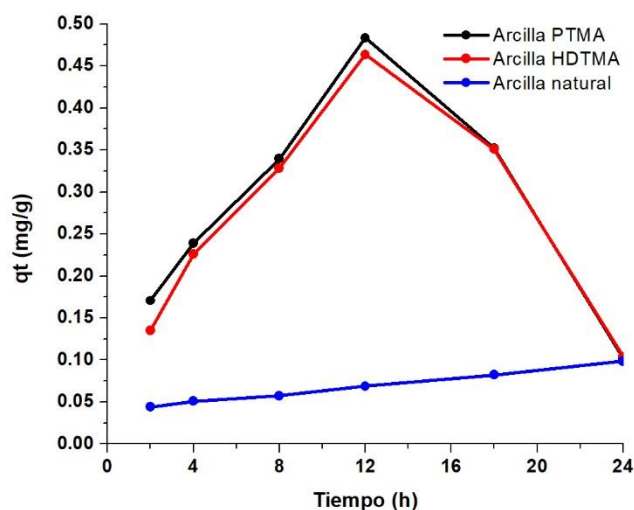


Figura 3.44. Cinética de adsorción para los materiales arcillosos naturales y modificados.

En los estudios de adsorción de atrazina con diferentes tipos de arcillas, se ha reportado un significativo potencial de adsorción de este compuesto cuando se cambia en el material arcilloso su naturaleza hidrofílica por organofílica. Esto se debe a que el par libre de electrones del nitrógeno en el anillo de la atrazina, permite la formación de enlaces mediante puentes de hidrógeno con las moléculas de agua de hidratación y la cadena alifática del surfactante (Laird y Sawhney, 2002; Abate *et al.*, 2004).

Es importante mencionar que la gran mayoría de los estudios dirigidos a la remoción de atrazina en suelos y cuerpos de agua reportan el uso de un herbicida grado reactivo, por lo que la influencia y el efecto que tienen los surfactantes y medios dispersantes de la atrazina comercial en el proceso de adsorción no está claramente establecido. En este trabajo se observó que éstos compuestos influyeron en el proceso de adsorción-desorción, ya que una vez que la arcilla modificada alcanzó su capacidad máxima de remoción, el sistema no se mantiene estable, lo que indica que los aditivos presentes en la fórmula comercial favorecen la desorción o la resolubilización del compuesto.

3.11.2. Evaluación de la cinética de adsorción de los compositos sintetizados a partir de la matriz p(4VP-co-AAm)

La Figura 3.29 representa la cinética de adsorción para la matriz polimérica p(4VP-co-AAm) y sus respectivos compositos, HDTMA y PTMA. El estudio se realizó como se describió en el apartado 2.11. En la figura se observa que la matriz polimérica y los compositos HDTMA y PTMA presentaron una capacidad máxima de adsorción a las 12 h, siendo ligeramente superior la remoción de atrazina en el composito p(4VP-co-AAm)/PTMA. Este comportamiento fue similar al que presentaron los materiales arcillosos.

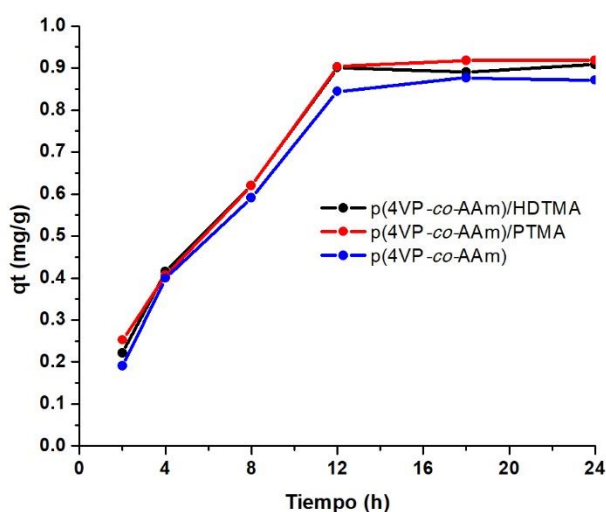


Figura 3.45. Cinética de adsorción para los compositos sintetizados a partir del copolímero p(4VP-co-AAm).

Cabe resaltar que a partir del tiempo de equilibrio (12 h) los materiales poliméricos mantuvieron una capacidad de adsorción constante, esto indica que la matriz polimérica contribuye a que la molécula de atrazina se mantenga estable en la superficie del material durante la adsorción. Por otro lado, se puede observar en la figura que los compositos p(4VP-co-AAm)/PTMA y p(4VP-co-AAm)/HDTMA presentaron una q_t mayor con respecto al copolímero p(4VP-co-AAm), esto se debe a que la incorporación de la organoarcilla en la matriz polimérica le confiere propiedades sinérgicas al material compuesto.

El tiempo de equilibrio y la capacidad de adsorción de cada material adsorbente dependieron de la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Estos resultados experimentales se muestran en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12. Datos de la cinética de adsorción para los materiales poliméricos.

(h)	Matriz	Composito HDTMA	Composito PTMA
Tiempo	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)	q_t (mg/g)
2	0.191±0.017	0.221±0.003	0.25±0.0007
4	0.399±0.012	0.415±0.012	0.406±0.003
8	0.591±0.012	0.62±0.012	0.62±0.027
12	0.844±0.013	0.901±0.002	0.903±0.037
18	0.877±0.008	0.890±0.006	0.918±0.057
24	0.871±0.003	0.909±0.016	0.919±0.087

Zadaka *et al.*, en 2009, estudiaron la adsorción de atrazina en un composito polímero-arcilloso, y encontraron que la adsorción fue más eficiente a pH ácido debido a interacciones π - π entre el polímero y el herbicida. Además, el par libre de electrones del nitrógeno en el anillo de atrazina, permitió la formación de enlaces por puentes de hidrógeno. Gardi *et al.*, en 2015 señalan que el mecanismo de adsorción entre un composito polímero-arcilloso y la atrazina no está bien definido; sin embargo, fuerzas electrostáticas, fuerzas de Van der Waals, enlaces por puentes de hidrógeno e interacciones π - π entre el composito y el contaminante orgánico se ven involucradas, lo que ocasiona que el proceso de adsorción fuera muy estable y eficiente.

Con el propósito de conocer la naturaleza del sistema, los datos experimentales se correlacionaron con los siguientes modelos cinéticos: pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. Comparando los dos modelos propuestos para la adsorción de atrazina, se observa en la Tabla 3.13 que todos los materiales poliméricos sintetizados presentaron un mejor ajuste con el modelo de pseudo-primer orden, obteniéndose valores altos del coeficiente de correlación (R cercanos a 1) y valores muy bajos de chi-cuadrado (X^2), indicando que la etapa limitante en el proceso de adsorción de atrazina fue la transferencia de masa del herbicida del seno de la solución hacia la superficie del adsorbente (Ho y McKay, 1999). Con respecto al valor de la constante K , se observó que los compositos con las arcillas modificadas con HDTMA y PTMA presentaron valores mayores que la matriz polimérica, lo cual fue un indicativo de que la velocidad de adsorción de atrazina resultó ser mayor con respecto a la matriz, y como consecuencia, el

valor de la constante K dependió del contenido de la sal cuaternaria de amonio presente en el composito. Además, para el modelo de pseudo-segundo orden el valor del error relativo promedio fue más bajo en comparación con el otro modelo.

Tabla 3.13. Resumen de parámetros para modelos cinéticos de los materiales poliméricos.

Material	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	Modelo de pseudo-primer orden			Modelo de pseudo-segundo orden		
		K_1 (h ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (g/mg-h)	q_e (mg/g)	R^2
C. HDTMA	0.90	0.144	0.972	0.983	0.100	1.278	0.974
C. PTMA ₁	0.903	0.143	0.988	0.984	0.098	1.298	0.976
Matriz	0.845	0.137	0.945	0.986	0.095	1.258	0.978

Por lo tanto, a partir de las gráficas mostradas en la Figuras 3.30, 3.31 y 3.32, así como lo observado experimentalmente, se puede decir que el modelo de Lagergren es el que mejor se ajustó a los datos experimentales, donde predominó el mecanismo de fisisorción en el proceso de adsorción.

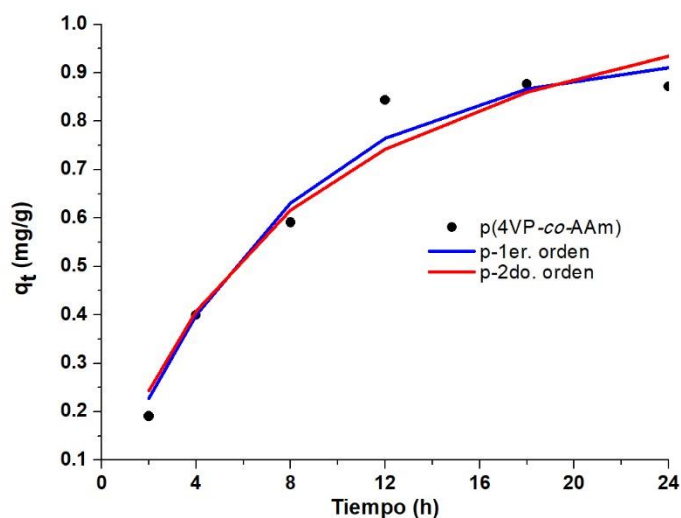


Figura 3.46. Modelos cinéticos del copolímero p(4VP-co-AAm).

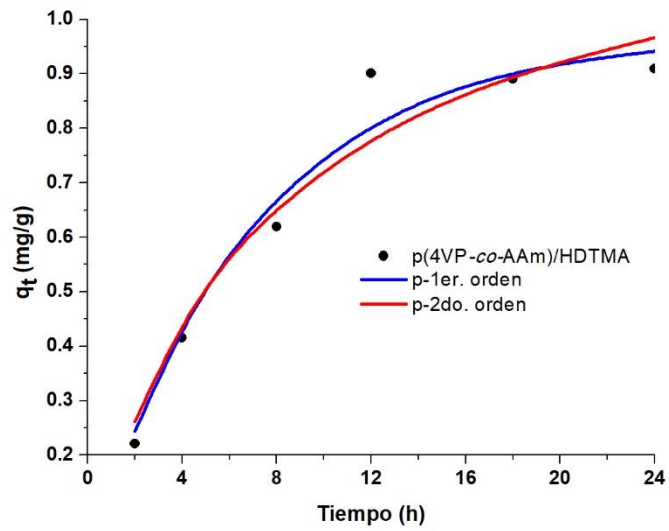


Figura 3.47. Modelos cinéticos del compuesto p(4VP-co-AAm)/HDTMA.

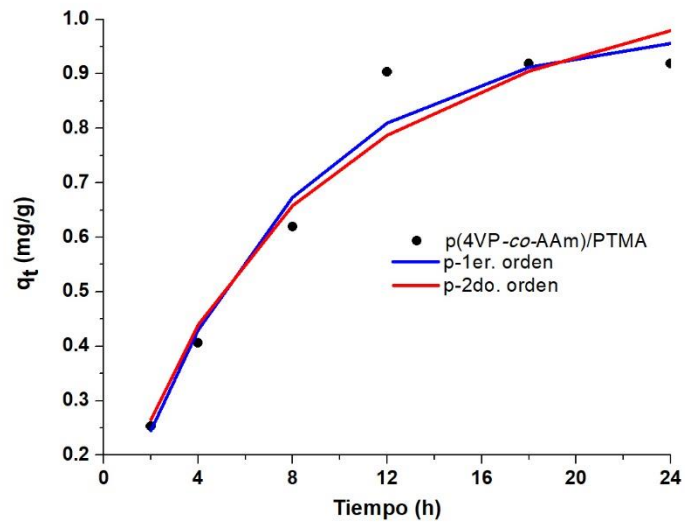


Figura 3.48. Modelos cinéticos del compuesto p(4VP-co-AAm)/PTMA.

3.12. Prueba de contacto a 12 h de los diferentes materiales sintetizados para la remoción de atrazina

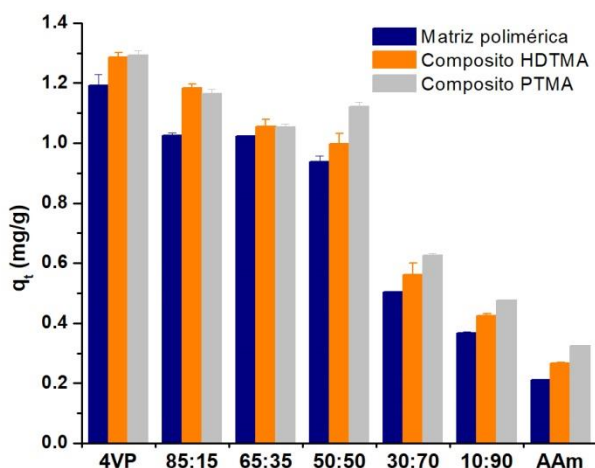


Figura 3.49. Pueba de contacto de las diferentes relaciones estequiometricas sintetizadas.

La Figura 3.33 presenta las pruebas de contacto que se llevaron a cabo para la matriz polimérica, el composito con HDTMA y el composito con PTMA en todas las relaciones estequiométricas consideradas para la síntesis de los materiales presentadas en la sección 2.7. Se pusieron en contacto 0.0367 g de material en 10 mL de una disolución de atrazina comercial con una concentración inicial de 5 mg/L; además, todas las pruebas se realizaron a una temperatura de 25 °C, 100 rpm y a un tiempo de 12 h. Transcurrido el tiempo de la prueba, las muestras se decantaron para separar la fase acuosa del material adsorbente.

En la figura se observa que los materiales sintetizados a partir del homopolímero p(4VP) presentaron una mayor capacidad de adsorción, es importante mencionar que a medida que la cantidad del monómero de acrilamida aumentó la capacidad de adsorción de la atrazina disminuyó. Sin embargo, la capacidad de remoción de atrazina para el copolímero 85:15, 65:35 y 50:50 fue muy similar; Gardi *et al.* (2015) señalan que el homopolímero p(AAm) presentó un porcentaje de remoción de atrazina del 17%, en este trabajo se alcanzó un porcentaje de remoción del 15%.

La Tabla 3.14 muestra la relación de los porcentajes de remoción y la q_t promedio de los diferentes materiales sintetizados.

Tabla 3.14. Porcentajes de remoción y q_t promedio de los diferentes materiales poliméricos sintetizados.

Material	Matriz		Compositos HDTMA		Compositos PTMA	
	% Remoción	q_t prom	% Remoción	q_t prom	% Remoción	q_t prom
4VP	92	1.192±0.036	94	1.286±0.015	95	1.293±0.014
	92		94		95	
85&15	81	1.026±0.007	82	1.185±0.011	83	1.165±0.015
	81		82		83	
65&35	76	1.024±0.002	79	1.056±0.023	80	1.054±0.009
	75		78		80	
50&50	71	0.938±0.019	73	0.998±0.033	78	1.122±0.015
	69		73		78	
30&70	37	0.505±0.002	39	0.562±0.038	44	0.625±0.007
	36		41		46	
10&90	28	0.366±0.005	31	0.425±0.007	35	0.476±0.0008
	27		31		36	
AAm	15	0.210±0.001	19	0.266±0.003	22	0.324±0.002
	16		21		24	

En la Tabla se observa que la remoción de atrazina de las disoluciones alcanzó el 95% para la p(4VP-co-AAm)/PTMA. En 2009, Zadaka *et al.* reportaron una remoción del herbicida entre 90 y 94% con un compuesto de poli(4-vinilpiridina-co-estireno)/montmorillonita (3.67 g/L), observaron que la capacidad de remoción era mayor a medida que se incrementaba la concentración del analito (10 mg/L), alcanzando la máxima adsorción a los 40 minutos; no obstante, es importante mencionar que el material polimérico fue protonado con una solución de H₂SO₄ como lo mencionan autores como Churchman (2000) y Breen (1999). La relación estequiométrica que utilizaron en la síntesis del compuesto corresponde al 90% de monómero de 4VP, la capacidad de remoción de atrazina obtenida en este estudio para una relación estequiométrica similar estuvo entre el 81 y 83% a las 12 h, pero es importante mencionar que el material polimérico no fue protonado.

Borisover *et al.*, en 2001 estudiaron la remoción de atrazina en un sistema binario con un colorante, para lo cual utilizaron 50 g de arcilla por L de solución; los resultados indicaron porcentajes de remoción entre 94 y 98% para altas concentraciones de atrazina (24.5 mg/L) después de 18 h, en el presente estudio se utilizaron 3.67 g/L de material

adsorbente para una concentración inicial del herbicida de 5 mg/L, los resultados mostraron una máxima capacidad de remoción para el homopolimero de p(4VP) entre el 92 y 95%, resaltando la cantidad de material adsorbente utilizado para obtener capacidades de remoción similares.

Abate y Masini, en 2005, estudiaron la adsorción del herbicida en una organovermiculita (10 mg/L) reportando un porcentaje de remoción entre el 50 y 60% después de 24 h de contacto. Finalmente Ghosh y Philip en 2005 removieron el 89% de atrazina (5 mg/L) con GAC (20 g/L) después de 2 h.

Las condiciones reportadas por estos autores señalan que no solamente la densidad de carga y la naturaleza del material fueron factores que influyeron en el proceso de adsorción de los compuestos orgánicos, también intervinieron los parámetros como volumen, masa del adsorbente, concentración inicial y tipo de surfactante. Dichos parámetros fueron evaluados en este trabajo, los resultados se presentan en la Figura 3.49.

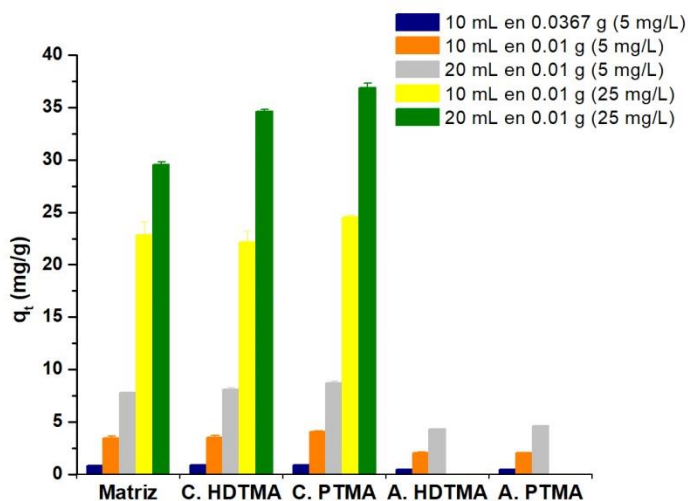


Figura 3.50. Pueba de contacto variando la relación masa, volumen y concentración inicial de atrazina.

De acuerdo a Zaghouane *et al.*, (2014), un aumento en la cantidad de material adsorbente beneficia el proceso de adsorción, él atribuyó este comportamiento a dos fenómenos, el primero se relaciona con la hidrofobicidad de las organoarcillas, ya que a medida que se

incrementaron las cadenas alquílicas o el grupo hidrófobo, se obtuvo una mayor afinidad del compuesto orgánico por el material. El segundo fenómeno se debió al aumento de moléculas de atrazina en la disolución.

Respecto al efecto de la masa del adsorbente, en este estudio se observó un comportamiento contrario a lo mencionado anteriormente, ya que al disminuir la masa del material adsorbente de 0.0367 g (empleada en otros estudios como Zadaka *et al.*, 2009), a 0.01 g el proceso de adsorción de atrazina en los materiales poliméricos y las organoarcillas se favoreció con un incremento en la capacidad de adsorción del 400%. Por otro lado, Zaghouane y Boutahala en otro trabajo reportado en el 2011 observaron que un exceso en la cantidad de material adsorbente puede inducir la formación de agregados debido a la hidrofobicidad del material lo que conduce a una disminución de la superficie total del adsorbente perjudicando el proceso de adsorción (Pérez, 2017).

En lo concerniente al efecto de la concentración inicial de atrazina en el proceso de adsorción, en este caso al incrementar la concentración de 5 mg/L a 25 mg/L en las soluciones acuosas, se observó que la cantidad adsorbida del herbicida por los materiales se vio favorecida de manera notable, hasta alcanzar 6 veces su capacidad de remoción inicial. Es importante señalar que esto solo se observó en los materiales poliméricos, por el contrario, las organoarcillas no presentaron este comportamiento ya que los sitios activos fueron ocupados por el herbicida de manera rápida provocando que el material se saturara (Pérez, 2017 y Zhang *et al.*, 2015).

Finalmente, se evaluó el efecto del volumen de las disoluciones en la capacidad de adsorción, se observó que este parámetro está fuertemente asociado a la concentración inicial del herbicida, ya que a concentraciones bajas de atrazina (5mg/L) la capacidad de adsorción es del 200%, sin embargo, cuando la concentración de analito aumenta a 25 mg/L la capacidad de adsorción se ve comprometida, aumentando tan solo a un 50%. El efecto que tiene el volumen en la capacidad de adsorción es menor en comparación con los efectos de masa de adsorbente y concentración inicial de atrazina.

Los resultados obtenidos permiten considerar que los materiales poliméricos ofrecen un gran potencial para la remoción de atrazina.

4. Conclusiones

Con base en los resultados experimentales obtenidos se puede concluir lo siguiente:

El material arcilloso natural del Estado de Puebla está constituido mayoritariamente por la arcilla tipo sepiolita. El acondicionamiento con cloruro de sodio no generó cambios en su estructura; sin embargo, la modificación de la arcilla natural con el surfactante catiónico HDTMA-Br provocó un cambio en la estructura cristalina del material; por el contrario, la modificación con el surfactante catiónico PTMA-Cl no indujo ningún cambio en su cristalinidad.

La arcilla natural tuvo una mayor área específica en comparación con la arcilla modificada con los surfactante HDTMA-Br y el PTMA-Cl respectivamente, debido a que los sitios activos disponibles fueron ocupados por el surfactante correspondiente.

Se determinaron las mejores condiciones para sintetizar el copolímero p(4VP-co-AAm) y los homopolímeros p(4VP) y p(AAm) a una temperatura de reacción de 65 °C, 0.25% mol de iniciador y el 3% de agente entrecruzante.

La capacidad de hinchamiento de los polímeros sintetizados está influenciada por el porcentaje de monómero hidrófilo (acrilamida), a mayor cantidad del monómero hidrófobo (4-vinilpiridina) menor capacidad de hinchamiento. Se determinó el tiempo donde los materiales sintetizados alcanzan su máxima capacidad de hinchamiento, sin embargo, el tiempo en el que se alcanza el equilibrio cambia de forma importante, debido a la incorporación de la arcilla modificada dentro de la matriz polimérica, siendo menor el tiempo de equilibrio. El homopolímero de p(4VP) posee capacidades de hinchamiento controlables por el pH debido a la naturaleza básica del nitrógeno piridínico y la naturaleza hidrófoba de los grupos vinilo.

El valor de pH crítico (pH=4.9) no varió entre la matriz polimérica y los composites sintetizados debido a la cantidad de arcilla que se disperso dentro del material polimérico. La prueba de sensibilidad al pH mostró que las propiedades físicas de los materiales poliméricos no se ven afectadas por la incorporación de la arcilla dentro de su estructura debido a que la dispersión de la arcilla dentro de la matriz polimérica es muy baja.

Los valores obtenidos del espacio interlamilar d_{001} para las arcillas natural y homoionizada fueron de 9 y 8.94 Å respectivamente. Esta diferencia se debe a la presencia de cationes interlaminares como: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , y Mg^{2+} en la arcilla natural, las cuales presentan un mayor tamaño comparadas con el catión Na^+ presente en la arcilla homoionizada. Por el contrario, el espacio interlamilar para la arcilla modificada con HDTMA fue de 22.59 Å, debido a la diferencia en el espacio interlamilar con la arcilla natural se concluye que la modificación se realizó en la galería de la arcilla. La modificación con el surfactante PTMA no provocó un cambio en el espacio interlamilar.

De acuerdo al análisis termogravimétrico la cantidad de agua adsorbida disminuyó cuando la arcilla se modificó con el surfactante HDTMA-Br y PTMA-Cl respectivamente, debido a la naturaleza organofílica de la arcilla. La estabilidad térmica que mostraron los compositos fue mayor a la matriz polimérica debido a la incorporación de la arcilla modificada en su estructura.

El valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) del homopolímero p(4VP) difiere a lo reportado en la literatura, debido probablemente a la cantidad de agente entrecruzante utilizado en la síntesis de los polímeros, lo que les confirió una mayor plasticidad. También se observa que la T_g para el homopolímero de p(AAm) no se determinó en el intervalo de temperatura al cual se realizó el análisis; sin embargo, se infiere que el valor de la T_g experimental fue mayor que el reportado en la literatura. Por último, el copolímero p(4VP-co-AAm) presentó una T_g que resultó ser un valor intermedio al de sus componentes por separado, lo cual indica la formación de un sistema con propiedades diferentes.

La cinética de las organoarcillas mostró que estos materiales no se mantienen estables una vez alcanzan su máxima capacidad de adsorción debido a que la atrazina vuelve a solubilizarse en la solución acuosa debido al efecto de los dispersantes y humectantes que contiene. La modificación del material arcilloso con los surfactantes HDTMA-Br y PTMA-Cl mejora su desempeño en la remoción de atrazina. Los tiempos de contacto entre la disolución de atrazina y los materiales sintetizados para alcanzar los mejores porcentajes de remoción (hasta 94%) fueron de 12 h. El modelo cinético de pseudo primer orden es el que mejor describe la sorción de atrazina de soluciones acuosas por la matriz polimérica y los compositos HDTMA y PTMA.

5. Recomendaciones

Con base en la experiencia adquirida durante el desarrollo del presente trabajo de investigación se hacen las siguientes recomendaciones:

Se sugiere evaluar y comparar la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados removiendo una atrazina comercial y una atrazina grado reactivo. También, evaluar y comparar la capacidad de adsorción de los materiales poliméricos variando el pH de la disolución de atrazina una vez que estén protonados.

Evaluar la estabilidad del tesoactivo en las organoarcillas, así como el efecto que el porcentaje de carga de organoarcilla tiene en la capacidad de remoción de atrazina de los compositos polímero-arcillosos.

Profundizar en la evaluación de los adsorbentes que tienen una mayor cantidad del monómero de 4-vinilpiridina en la adsorción de atrazina.

Llevar a cabo estudios de desorción para la regeneración de los materiales poliméricos y establecer el tiempo de vida útil que tienen dichos materiales.

Emplear los materiales sintetizados para remover atrazina, como materiales potenciales para la remoción de herbicidas trazínicos, aprovechando la afinidad que tienen estas especies por el homopolímero de p(4VP).

Finalmente, evaluar la capacidad de sorción de los materiales sintetizados comparándolo con otras especies orgánicas consideradas prioritarias debido a su alta toxicidad, ya que los materiales mostraron capacidades de sorción notables y es factible su aprovechamiento en otras áreas de interés como la remoción de contaminantes emergentes de naturaleza orgánica.

6. Referencias

- Albert, L. A. (1990). *Los plaguicidas y sus efectos en el ambiente y la salud*. Centro de Ecodesarrollo México, D.F. 331 p.
- Alexandre, M. y Dubois (2000). *Polymer-layered silicate nanocomposites preparation, properties and uses of a new class of materials*. *Mater. Sci. and Eng.* 28: 1-63.
- Alkaram, U. F., Mukhlis, A. A., y 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, 324–332.
- Allen, S. J. y Koumanova, B. (2005). *Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review)*. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40, 3, pp175192.
- AMIPFAC Asociación Mexicana de la Industria de Plaguicidas y Fertilizantes A.C. (1985) *Curso de orientación para el buen uso y manejo de plaguicidas*. México. 373 p.
- Anadão, P. (2012). *Polymer/ Clay Nanocomposites: concepts, researches, applications and trends for the future*. *INTECH*, Cap. 1: 1-16. Disponible en línea: <http://dx.doi.org/10.5772/50407>
- Ahlich, J., L., Serna, C. y Serratos, J., M. (1975). *Clays Clay Miner.* 23, 119.
- Aroke U. O. y El-Nafaty U. A. (2014) *XRF, XRD and FTIR Properties and Characterization of HDTMA-Br Surface Modified Organo-Kaolinite Clay*, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 4(4)817-825
- Aroke U. O., El-Nafaty U. A. y Osha O. A. (2014). *Removal of Oxyanion Contaminants from Wastewater by Sorption onto HDTMA-Br Surface Modified Organo-Kaolinite Clay*, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. 4(1)475-484
- Bajda, T., y Klapyta, Z. (2013). *Adsorption of chromate from aqueous solutions by HDTMA-modified clinoptilolite, glauconite and montmorillonite*. *Applied Clay Science*, 86, 169-173.

Bakhtiary, S., Shirvani, M., y Shariatmadari, H. (2013). *Adsorption–desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: Implications for slow-release herbicide formulations. Chemosphere, 90, 699-705.*

Bamford, C. H.; Barb, W. G.; Henkins, A. D.; Onyon, P. F. *In Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms*; Ed.; Academic Press: New York, 1958; p 103.

Barczyk, K., Mozgawa, W., & Król, M. (2014). *Studies of anions sorption on natural zeolites. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 133, 876–882.*

Barreca, S., Orecchio, S. y 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.*

Barrow, G. M. (2006). *Química Física para las Ciencias de la Vida. Capítulo 2 Moléculas en los cristales: estructuras moleculares.* España: Editorial Reverté: 47-88.

Brindley G. W., Brown G. (1980). *Crystal Structures of Minerals and their X-Ray Identification. Mineralogical Society. Monograph No. 5. Mineralogical Society and The Royal Society.*

Bussi, J., Castiglioni, J., Tancredi, N., Rubio, M. A., Lissi, E., Varela, O., Núñez, O. (2008). *Química sustentable.* Buenos Aires: Norma Nudelman.

Callister, W. D. (2007). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Capítulo 17 Materiales Compuestos.* España. Editorial REVERTÉ: 531-564.

Celis, R., Adelino, M. A., Hermosín, M. C. y Cornejo, J. (2012). *Montmorillonite– chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions. Journal of Hazardous Materials, 209– 210: 67-76.*

Cuéllar Burgos, A.; Mesa Rueda, F.A.; Vargas Hernández, C. y Perilla Perilla, J. E. (2009). *Arcillas modificadas caracterizadas por Micro-Raman y Difracción de Rayos X. Dyna, 77, 164: 39-44.*

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

El-Zahhar, A. A., Awwad, N. S. y El-Katori, E. E. (2014). *Removal of bromophenol blue dye from industrial waste water by synthesizing polymer-clay composite. Journal of Molecular Liquids*, 199: 454-461.

Fernández Bringas, L. (2004). *Evaluación de plaguicidas organoclorados en el sistema lacustre de Metztitlán, Hidalgo*. (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma Metropolitana.

Franco Urquiza, A. y MasPOCH Rulduà, L. (2009). *Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos*. Centre Català del Plàstic, Universidad Politècnica de Catalunya (UPC). 7, 44. 2009.

Gacitua, E. W., Ballerini, A. A. y Zhang, J. (2005). *Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. Maderas: Ciencia y Tecnología*, 7 (3): 159-178.

Ganigar, R., Rytwo, G., Gonen, Y., Radian, A., y Mishael, Y. G. (2010). *Polymer-clay nanocomposites for the removal of trichlorophenol and trinitrophenol from water. Appl Clay Sci*, 49, 311–316.

Galíndez Nájera, S. (2010). *Biodegradación simultanea de los herbicidas atrazina y simazina por un cultivo bacteriano en un reactor de biopelícula* (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional.

Gardi, I., Nir, S., y Mishael, Y. (2015). *Filtration of triazine herbicides by polymer-clay sorbents: Coupling an experimental mechanistic approach with empirical modeling. Water Research*, 70, 64-73.

Golla, V., Nelms, J., Taylor, R. y Mishra, S. (2011). *Pesticide concentrations in drinking water from farm homes: Variation between community water supply and well-water. J. Environ. Sci. Eng.*, 5, 955-961.

Graymore, M., Stagnitti, F. y Allinson, G. (2001). Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Env. Int.*, 26, 483-495.

Grim R. E. (1962). *Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, New York, 422.

Guggenheim, S. y Martin R.T. (1995). *Report. Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. Clay and Clays Minerals*. 43, 2, 255-256.

Hansen, M., Treviño Quintanilla, G., Márquez Pacheco. H., Villada Canela, M., Gonzáles Márquez, C., Guillén Garcés, A. y Hernández Antonio, A. (2013). *Atrazina: un herbicida polémico. Rev. Int. Contam. Ambie.*, 29, 64-84.

Hernández-Hernández, K.A., Illescas, J., Diaz Nava, M.C., Muro Urista, C.R., Martínez Gallegos, S. y Ortega Aguilar, R.E. (2016). *Polymer-Clay Nanocomposites and Composites: Structures, Characteristics, and their Applications in the Removal of Organic Compounds of Environmental Interest. Medicinal chemistry*, 6 (3): 201-210.

Hernández Moreno, E. (2007). *Implementación de una metodología analítica para la cuantificación de acrilamida en papas chips por HPLC MS/MS*. (Tesis de Licenciatura). Universidad de Chile.

Hernández-Hernández, K., Solache-Ríos, M., Díaz-Nava C. (2013). *Removal of brilliant blue FCF from aqueous solution using an unmodified and iron-modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process. Water, Air & Soil Pollution*, 224, 1562.

Ho Y.S. y Mc Kay G. (1999). *Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry*, 34, 451-465.

Illescas Martínez, J. (2008). *Hidrogeles de PAAc tipo peine, sintetizados mediante radiación gamma y estudio de sus propiedades de sensibilidad al pH y a la temperatura*. (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México.

IUPAC (1997). *Compendium of chemical terminology: the gold book. 2^o Edition Scientific Publications, Oxford*.

Jović-Jovičić , N. P., Milutinović-Nikolić, A. D., Žunić , M. J., Mojović , Z. D., Banković,P. T., Gržetić , I. A., y Jovanović, D. M. (2013). *Synergic adsorption of Pb²⁺ and reactive dye — RB5 on two series of organomodified bentonites. Journal of Contaminant Hydrology*, 150, 1-11.

Kalpakjlan, S. y Schmid S. R. (2002). *Manufactura, Ingeniería y Tecnología. México: Prentice Hall, 4^a edición: 221-238*.

Lafuente, S. L., Burguete A., M. I., y Altava B., B. (1997). *Introducción a la química orgánica* (4 ed.). Castelló de la Plana: Publicacions de la Universitat Jaume I.

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

Li, X., Mai, B., Zhang, G., Sheng, G., Fu, J., y Pan, S. et al. (2001). *Distribution of Organochlorine Pesticides in a Sediment Profile of the Pearl River Estuary. Bulletin Of Environmental Contamination And Toxicology*, 67(6), 0871-0880.

Magaña, S., Quintana, P., Aguilar, D., Toledo, J., Ángeles-Chávez, C., Cortés, M. y Torres, R. (2008). *Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281, 192-199.

Mariani, A., Nuvoli, A., Alzari, V. y Pini., M. (2008). *Phosphonium-based ionic liquids as a new class of radical initiator and their use in gas-free frontal polymerization. Macromolecules*, 41, 5191-5196.

Martínez-Stagnaro, S., (2017). *Evaluación del uso de arcillas para la adsorción de colorantes utilizados en la industria textil.* (Tesis de Doctorado). Universidad Nacional de la Plata.

Naranjo, P. M., Molina, J., Sham , E. L., y Farfán Torres, E. M. (2015). *Synthesis and characterization of hdtma-organoclays: insights into their structural properties. Quimica Nova*, 38(2), 166-171.

Nhan, D., Carvalho, F., Am, N., Tuan, N., Yen, N., Villeneuve, J., y Cattini, C. (2001). *Chlorinated pesticides and PCBs in sediments and molluscs from freshwater canals in the Hanoi region. Environmental Pollution*, 112(3), 311-320.

Nödler, K., Licha, T., y Voutsas, D. (2013). *Twenty years later – Atrazine concentrations in selected coastal waters of the Mediterranean and the Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin*, 70(1-2), 112-118.

Ortiz Lucio, E., Antonio, R., Cruz, J., Mendoza, M. y Morales, B. (2006). *Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y meticulosa. Rev. Ibero. Pol.*, 7(4), 247-253.

Parada, L., Acosta, C., Canjura, O. y Katime, I. (2004). *Estudio e miscibilidad en mezclas de diferentes poli(mono-itaconatos de N-alquilo) con poli(vinilpiridinas)*. *Rev. Ibero-Americana de Polímeros.*, 5(3), 153-165.

Pavlidou, S. y Papaspyrides, C. D. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33: 1119–1198.

Rand, G. y Petrocelli R. (1995). *Fundamentals of aquatic toxicology, methods and applications*. Hemisphere publishing corporation. New York. 150.

Ranjha, N. M. y Qureshi, U. F. (2014). *Preparation and characterization of crosslinked acrylic acid/hydroxypropyl methyl cellulose hydrogels for drug delivery*. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6 (4): 400-410.

Ray, S. S. y Okamoto, M. (2003). *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. *Progress in Polymer Science*, 28: 1539-1641.

Reynoso, S., Álvarez, C., De la Cruz, L., Escoto, M. y Sánchez, J. (2015). *Evaluation of the genotoxic activity of dicamba and atrazine herbicides in several Mexican and South American varieties of sweetcorn (Zea mays L.)*. *Gen. Molec. Resea.*, 14, 16585-16593.

Sanpera, C., Ruiz, X., Llorente, G., Jover, L., y Jabeen, R. (2002). *Persistent Organochlorine Compounds in Sediment and Biota from the Haleji Lake: A Wildlife Sanctuary in South Pakistan*. *Bulletin Of Environmental Contamination And Toxicology*, 68(2), 0237-0244.

Solpan, D., Duran, S. y Torun, M. (2008). Removal of cationic dyes by poly(acrylamide-coacrylic acid) hydrogels in aqueous solutions. *Radiation Physics and Chemistry*, 77: 447–452.

Tabata, Y.; Suzuki, T. *Makromol Chem* 1965, 81, 223.

Tarek, S. J., Tarek, A. G., Hanan, S. I., y Tamer, S. S. (2011). *Adsorption and isothermal models of Atrazine by zeolite prepared from Egyptian kaolin*. *Solid State Sciences*, 13, 198-203.

Thanos , A. G., Katsou , E., Malamis, S., Psarras , K., Pavlatou, E. A., y Haralambous, K. J. (2012). *Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions*. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 77–88.

Tofoya Garnica, A. (2008). *Biodegradación del herbicida triazínico, atrazina, por una comunidad bacteriana, seleccionada en quimiostato, inmovilizada en reactores de reactores de lecho empacado* (Tesis de Doctorado). Instituto Politécnico Nacional.

Toledo, P. (2015). *Remoción de atrazina con una zeolita modificada tipo clinoptilolita modificada con HDTMA*. (Tesis de Maestría). Instituto Tecnológico de Toluca.

Tricklebank, K., Kingsford, M., y Rose, H. (2002). *Organochlorine pesticides and hexachlorobenzene along the central coast of New South Wales: multi-scale distributions using the territorial damselfish *Parma microlepis* as an indicator*. *Environmental Pollution*, 116(2), 319-335.

Utracki, L. A. (2004). *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Volume 1. Reino Unido: Rapra Technology Limited: 1-34.

Velázquez Peña, G. (2014). *Influencia de los aniones presentes en el agua sobre la adsorción del ion fluoruro mediante una zeolita modificada*. (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma del Estado de México.

Ware, G. (1983). *Pesticides, theory and application* (1st ed.). San Francisco: W.H. Freeman.

Weber W.J., McGinley P.M. y Katz L.E. (1992). *A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. Conceptual basis and equilibrium assessments*. *Environment Science and Technology*, 36, 1955-1962.

Yuan, P., Annabi-Bergaya, F., Tao, Q., Fan, M., Liu, Z., Zhu, J. y Chene, T., (2008). *A combined study by XDR, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Feintercalated /pillared clay*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 324 (1-2), 142-149.

Zadaka, D., Nir, S., Radian, A. y Mishael, A. G. (2009). *Atrazine removal from water by polycation-clay composites: Effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon*. *Water Research*, 43: 677-683.

Zhang, Q., Zhang, T., He, T. y Chen, L. (2014). *Removal of crystal violet by clay/PNIPAm nanocomposite hydrogels with various clay contents*. *Applied Clay Science*, 90: 1-5.