



SEP

SES

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

“OBTENCIÓN DE UN COMPOSITO ARCILLOSO DE ALMIDÓN Y ACRILAMIDA Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES”

TESIS

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

**PRESENTA:
I. I. ANA IVETTE JATER RUIZ
No. CONTROL
1928M1236**

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTINEZ**

**CO-DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MARÍA DEL CARMEN DIAZ NAVA**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, JULIO DE 2021.



Obtención de un composito arcilloso de almidón y acrilamida y estudio de sus propiedades



EDUCACIÓN SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. De México., 01/julio/2021
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN
DEPI-3200-240/2021.

C. ANA IVETTE JATER RUIZ
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

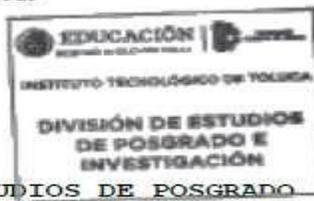
De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica dependiente de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su trabajo de Tesis titulado "Obtención de un composito arcilloso dealmidón y acrilamida y estudio de sus propiedades", 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.

A T E N T A M E N T E
Excelencia en educación tecnológica.
Educación, integridad y conciencia.

[Handwritten signature]

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



CCD- Archivo
JLGR/NTG

Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P.52149.
Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,
Subd. Académica 722 208 7207; Subd. de Planeación 722 208 7206;
Subd. Administrativa 722 208 7208; Computador 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





Obtención de un composito arcilloso de almidón y acrilamida
y estudio de sus propiedades



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLOGICO
NACIONAL DE MEXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. de México 02/julio/2021

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 "OBTENCIÓN DE UN COMPOSITO ARCILLOSO DE ALMIDÓN Y ACRILAMIDA Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la C. ANA IVETTE JATER RUIZ con número de control 1928M1236 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
DIRECTOR DE TESIS

DRA. MARIA DEL CARMEN DIAZ NAVA
CODIRECTORA DE TESIS

DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA
REVISORA DE TESIS

M. EN C. SALVADOR LÓPEZ MORALES
REVISOR DE TESIS

ccp - Archivo



Av. Tecnológico s/n, Col. Agrícola Bellavista C.P. 52149. Metepec, Edo. de México. Tels. Dirección 722 208 7205,
Sub. Académica 722 208 7207; Sub. de Planeación 722 208 7206;
Sub. Administrativa 722 208 7208; Conmutador 722 208 72 00.
e-mail: info@toluca.tecnm.mx





Dedicatorias

A Dios por guiarme y estar conmigo en cada paso que doy, por haber puesto en mi camino a todas aquellas personas que han sido mi compañía y soporte.

A mi esposo Jesús por motivarme a seguir adelante, por brindarme su valioso apoyo, por creer en mí y a mis hijos Amelia y Lucio por siempre apoyarme y tenerme paciencia, los amo.

A mis padres, mis hermanos y mis suegros por su apoyo incondicional, en especial a mi madre Clemencia, por motivarme y ayudarme a cuidar a mis hijos durante la realización de este trabajo.

A mis compañeros; Dulce Arellano, Diocy Tosca y Juan Carlos Carranza por su asesoría y apoyo durante estos dos años.

A mis amigas y prima que siempre tuvieron una palabra de aliento cuando más lo necesité, Lidia, Yazmín, Lorena, gracias por siempre alentarme a seguir.



Agradecimientos

Un sincero agradecimiento con respeto y admiración para el Dr. Javier Illescas por darme la oportunidad de trabajar con él, por su apoyo y motivación, por la excelente dirección de tesis, por confiar y creer en mí.

Gracias a la Dra. María del Carmen Díaz Nava, por sus aportaciones, correcciones y consejos para enriquecer el presente trabajo de investigación.

Agradezco a las Dras. Claudia Rosario Muro Urista y Sonia Martínez Gallegos por los comentarios y sugerencias realizados para enriquecer esta tesis, al Mtro. Salvador López Morales del IIM-UNAM por las aportaciones realizadas a este trabajo.

Agradezco a la I.Q. Eriseth Reyes Morales del IIM-UNAM por su asistencia y ayuda en la determinación de las propiedades térmicas de los materiales, al I.Q. Enrique Aguirre Miranda del Instituto Tecnológico de Toluca por su apoyo en la caracterización SEM.

Agradezco al Tecnológico Nacional de México (TecNM), por el apoyo para materiales y reactivos proporcionado a través del proyecto TecNM 8225.20-P.

A CONACYT por el apoyo económico brindado durante dos años (Agosto 2019 a Julio 2021) a través de la beca No. 002421 para la realización de esta tesis.



RESUMEN

En este estudio, se realizó la síntesis de un material compuesto de arcilla-polímero que se llevó a cabo mediante la polimerización frontal (FP) de un biopolímero, almidón, con el monómero de acrilamida, y se estudiaron las propiedades de la intercalación de una arcilla organo-modificada. Para lograrlo, se empleó una bentonita mexicana natural, que fue modificada con un surfactante catiónico, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br), con el fin de cambiar su naturaleza de hidrofílica a hidrofóbica.

En el caso de la arcilla natural y la arcilla organo-modificada, se observó y confirmó una estructura laminar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), y el pico principal de la sepiolita se encontró a través de la técnica de difracción de rayos X (XRD). Además, la presencia de los cationes del surfactante, cuando se modificó la arcilla natural, también fue confirmada por espectroscopia infrarroja por transformación de Fourier (FTIR) y su estabilidad térmica se midió mediante el análisis termogravimétrico (TGA).

Finalmente, la síntesis de los copolímeros y de sus respectivos compositos en los que se dispersó la arcilla organo-modificada, se llevó a cabo utilizando diferentes proporciones del almidón y la acrilamida. Algunas de las técnicas de caracterización empleadas fueron TGA, FTIR y SEM, así como sus propiedades fisicoquímicas como el porcentaje de hinchamiento.

Es importante mencionar que, debido a la contingencia sanitaria, se tuvo un horario de acceso restringido a las instalaciones del LIIA para realizar actividades en el laboratorio, lo que ha impedido que las actividades se lleven a cabo de acuerdo con el cronograma propuesto.



ABSTRACT

In this study, the synthesis of a clay-polymer composite was carried out by the frontal polymerization (FP) of one biopolymer, starch, with the acrylamide monomer, and with the intercalation of an organo-modified clay, and their properties were studied. To achieve this, a natural Mexican bentonite was employed, and it was modified with a cationic surfactant, hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br), in order to change its nature from hydrophilic to hydrophobic.

In the case of both natural and modified clay, a laminar structure was observed and confirmed by scanning electron microscopy (SEM), and the main peak of the sepiolite was found by means of X-ray diffraction (XRD). Besides, the presence of the cations of the surfactant, when the natural clay was organo-modified, was also confirmed by infrared spectroscopy (FTIR) and its thermal stability was determined by thermogravimetric analysis (TGA).

Finally, synthesis of the copolymers and their respective composites, where the organo-modified clay was dispersed within their structure, was carried out using different ratios between starch and acrylamide. The obtained materials were characterized by means of TGA, FTIR and SEM, as well as their physicochemical properties such as the swelling behavior.



CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
I. FUNDAMENTOS.....	3
1 Contaminantes Emergentes.....	3
1.1 Contaminación debida a compuestos orgánicos de interés ambiental.....	3
2 Compositos poliméricos.....	4
2.1 Polímeros.....	6
2.1.1 Clasificación por su origen.....	7
a) Polímeros naturales.....	7
b) Polímeros sintéticos.....	8
2.1.2 Copolímeros.....	8
a) Clasificación.....	9
2.1.3 Método de síntesis.....	10
a) Polimerización frontal.....	10
- Polimerización frontal térmica.....	10
- Polimerización frontal fotoinducida.....	10
- Polimerización frontal isotérmica.....	10
2.2 Arcillas.....	11
2.2.1 Estructura cristalina de las arcillas.....	11
2.2.2 Clasificación de las arcillas.....	13
2.2.3 Propiedades de las arcillas.....	13
a) Modificación de la naturaleza de las arcillas.....	14
b) Método de síntesis de las arcillas.....	14
3 Técnicas de caracterización de los polímeros.....	15
3.1 Análisis de difracción de rayos X (DRX).....	15
3.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IRTF).....	15



3.3	Análisis termogravimétrico (ATG).....	16
3.4	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	16
3.5	Método de Brunauer, Emmett y Teller (BET).....	17
3.6	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	17
II.	Metodología.....	18
2.1.	Modificación de la arcilla natural (AN).....	18
2.2	Síntesis de los polímeros.....	18
2.3	Síntesis de los compositos.....	19
2.4	Caracterización de la AN y de la arcilla organo-modificada (AOM).....	20
2.4.1	Obtención del material arcilloso.....	20
2.4.2	Molienda y tamizado del material arcilloso.....	21
2.4.3	Homoionización del material arcilloso.....	21
2.4.4	Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla natural.....	21
2.4.5	Modificación con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br).....	22
2.5	Caracterización de los copolímeros y compositos.....	23
2.5.1	Prueba de hinchamiento.....	23
2.5.2	Análisis de difracción de rayos X (DRX).....	24
2.5.3	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IRTF).....	24
2.5.4	Análisis termogravimétrico (ATG).....	24
2.5.5	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	24
2.5.6	Método de Brunauer, Emmett y Teller (BET).....	25
2.5.7	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	25
III.	Resultados y discusión.....	26
3.1	Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico.....	26
3.2	Espectro IRTF de la arcilla natural AN y la arcilla organo-modificada AOM.....	27
3.3	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	28



3.4 Pruebas de hinchamiento.....	30
3.4.1 Hinchamiento límite del copolímero y el composito de p(AAm-co-Alm) en una relación 90:10.....	30
3.4.2 Hinchamiento límite del copolímero y el composito de p(AAm-co-Alm) en una relación 85:15.....	31
3.4.3 Hinchamiento límite del copolímero y composito de p(AAm-co-Alm) en una relación 70:30.....	32
3.4.4 Hinchamiento límite del copolímero y composito de p(AAm-co-Alm) en una relación 50:50.....	34
3.5 Análisis de difracción de rayos X (DRX).....	35
3.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IRTF).....	36
3.7 Análisis termogravimétrico (ATG).....	40
3.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	44
3.9 Método de Brunauer, Emmett y Teller (BET).....	46
3.9.1 Determinación del área específica por el método BET para el composito en proporción 50:50.....	46
3.9.2 Determinación del área específica por el método BET para el composito 85:15.....	48
3.9.3 Determinación del área específica por el método BET para el copolímero 50:50.....	50
3.10 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	52
IV. Conclusiones y recomendaciones.....	54
V. Fuentes consultadas.....	56



RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1.1 Composito polímero arcilloso, se muestran las 3 formas distintas en las que la arcilla se incorpora a la matriz polimérica.....	6
Figura 1.2 Estructura química del almidón.....	7
Figura 1.3 Estructura química de la AAm.....	8
Figura 1.4 Clasificación de los copolímeros.....	9
Figura 1.5 Esquema de un proc. de polimerización frontal de arriba hacia abajo..	10
Figura 1.6 Estructura cristalina de la arcilla tipo esmectita, montmorillonita.....	12
Figura 3.1 Espectro IRTF de la arcilla natural y la arcilla organo-modificada.....	27
Figura 3.2 Imágenes de MEB correspondientes a a) arcilla natural y b) arcilla organo-modificada a 2500x y 20 KV.....	29
Figura 3.3 Variación del porcentaje de hinchamiento en agua (%) con respecto al tiempo en el copolímero y el composito de p(AAm-co-Alm) una relación 90:10.....	30
Figura 3.4 Variación del porcentaje de hinchamiento en agua (%) con respecto al tiempo en el copolímero y el composito de p(AAm-co-Alm) una relación 85:15.....	31
Figura 3.5 Variación del porcentaje de hinchamiento en agua (%) con respecto al tiempo en el copolímero y el composito de p(AAm-co-Alm) una relación 70:30.....	32
Figura 3.6 Variación del porcentaje de hinchamiento en agua (%) con respecto al tiempo en el copolímero y composito de p(AAm-co-Alm) en proporción 50:50.....	34
Figura 3.7 Difractograma de rayos X del almidón.....	35
Figura 3.8 Espectro IRTF de la acrilamida, del almidón, del copolímero 50:50 y copolímero 85:15.....	36
Figura 3.9 Espectro IRTF del composito arcilla al 1% de 85:15, y copolímero 85:15.....	38
Figura 3.10 Espectro IRTF del composito arcilla al 1% de 50:50, y el copolímero 50:50.....	39
Figura 3.11 Termograma (ATG) de los copolímeros 50:50 y 85:15.....	40
Figura 3.12 Termograma (ATG) de los compositos 50:50 y 85:15.....	41



Figura 3.13 Termograma (ATG) del copolímero y el composito 50:50.....	42
Figura 3.14 Termograma (ATG) del copolímero y el composito 85:15.....	43
Figura 3.15 Termograma de calorimetría diferencial de barrido, DSC, del copolímero p(AAm-co-Alm) en una proporción de 50:50.....	44
Figura 3.16 Termograma de calorimetría diferencial de barrido, DSC, del copolímero p(AAm-co-Alm) en una proporción de 85:15.....	45
Figura 3.17. BET del composito en proporción 50:50.....	46
Figura 3.18. BET del composito en proporción 85:15.....	48
Figura 3.19 BET del copolímero en proporción 50:50.....	47
Figura 3.20 Imagen de MEB correspondiente a los materiales sintetizados: a) copolímero 50:50, b) composito 50:50, c) copolímero 85:15 y d) composito 85:15 en aumento a 2500x y 20 kV.....	52

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 2.1 Características de los copolímeros obtenidos.....	19
Tabla 3.1 Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla.....	26
Tabla 3.2 Resultados del análisis EDS de la arcilla natural (AN) y la arcilla organo- modificada (AOM).....	29
Tabla 3.3 Datos obtenidos por el método BET para el composito 50:50.....	47
Tabla 3.4 Datos obtenidos por el método BET para el composito 85:15.....	49
Tabla 3.5 Datos obtenidos por el método BET para el copolímero.....	51
Tabla 3.6 Resultados del análisis EDS de los copolímeros en relación 50:50, 85:15 y de los compositos 50:50 y 85:15, respectivamente.....	53



Obtención de un composito arcilloso de almidón y acrilamida
y estudio de sus propiedades

INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la economía mundial, el desplazamiento de la población y la influencia de los medios de comunicación han creado nuevos hábitos de consumo que han llevado a la industria a producir nuevos productos, los cuales una vez consumidos o empleados por el hombre generan residuos o microcontaminantes que hace años no existían y que son llevados al medio por diversas vías tales como las aguas residuales, industriales e incluso desechos sólidos. Dichos productos de desecho se han ido acumulando en el ambiente a lo largo del tiempo; en los últimos años se han realizado estudios a cuerpos de agua, aire y suelo, en los cuales se ha encontrado la presencia de estos productos que están apareciendo en el ambiente, encontrándose así en aguas superficiales, subterráneas y suelo. A estos productos se les ha denominado “contaminantes emergentes”, de los cuales se desconocen sus efectos potenciales, tanto en el medioambiente como en la salud humana y sobre los cuales no existe una regulación que determine las concentraciones máximas permisibles en el ambiente

La eliminación incompleta de estos compuestos resulta en su presencia en los efluentes de las plantas de tratamiento y, finalmente, en las aguas superficiales. La remoción efectiva de los contaminantes emergentes en las plantas de tratamiento es importante para evitar los efectos nocivos en los cuerpos de agua receptores. Una estrategia para la remoción de los contaminantes emergentes que ha sido más ampliamente debatida en los últimos años es el tratamiento avanzado de los efluentes; destacándose la remoción de compuestos orgánicos de interés ambiental como una posible aplicación de los materiales obtenidos.

Este trabajo de tesis tuvo como objetivo sintetizar un compuesto polímero-arcilloso con base en almidón y acrilamida y con una arcilla tipo bentonita con el fin de estudiar, antes y después de la incorporación de esta, las características térmicas, morfológicas



y estructurales de los copolímeros y compositos; para, en una futura aplicación, evaluarlos como posibles adsorbentes en la remoción de compuestos orgánicos de interés ambiental. Con este propósito, primero se modificó una arcilla del tipo bentonita con un surfactante catiónico, derivado de una sal cuaternaria de amonio. Posteriormente, se sintetizaron los copolímeros mezclando diferentes cantidades de almidón y acrilamida, variando las proporciones en masa entre ambos monómeros, con su correspondiente agente entrecruzante, la N,N'-metilen-bis-acrilamida (BIS), y el iniciador radicalario, persulfato de amonio, utilizando la técnica de polimerización frontal térmica (PFT). Una vez obtenidos los copolímeros de p(AAm-co-Alm), se realizó la caracterización de sus propiedades a través de las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), microscopia electrónica de barrido (MEB), análisis termogravimétrico (ATG) y área superficial por el método BET. Por último, se obtuvo una serie de compositos polímero-arcillosos empleando la arcilla organo-modificada, y se caracterizaron a través de las técnicas de DRX, IRTF, MEB, ATG y BET.

Finalmente, es importante mencionar que, debido a la contingencia sanitaria, se tuvo un horario de acceso restringido a las instalaciones del LIA para realizar actividades en el laboratorio, lo que impidió que las actividades se lleven a cabo de acuerdo con el cronograma propuesto.



I.FUNDAMENTOS

1 Contaminantes Emergentes

El crecimiento de la economía mundial, el desplazamiento de la población y la influencia de los medios de comunicación han creado nuevos hábitos de consumo que han llevado a la industria a producir nuevos productos, los cuales una vez consumidos o empleados por el hombre generan residuos o microcontaminantes que hace años no existían y que son llevados al medio por diversas vías tales como las aguas residuales, industriales e incluso desechos sólidos. Dichos productos de desecho se han ido acumulando en el ambiente a lo largo del tiempo; en los últimos años se han realizado estudios a cuerpos de agua, aire y suelo, en los cuales se ha encontrado la presencia de estos productos que están apareciendo en el ambiente, encontrándose así en aguas superficiales, subterráneas y suelo. A estos productos se les ha denominado “contaminantes emergentes”, de los cuales se desconocen sus efectos potenciales, tanto en el medioambiente como en la salud humana y sobre los cuales no existe una regulación que determine las concentraciones máximas permisibles en el ambiente (Ramos, 2006).

1.1 Contaminación debida a compuestos orgánicos de interés ambiental

En la actualidad, la problemática sobre la contaminación del agua por compuestos orgánicos, como es el caso de los compuestos orgánicos de interés ambiental, resulta un tema de alto interés en el ámbito de la investigación debido a que son considerados contaminantes persistentes cuya prevalencia en el medio ambiente es tal que, debido a su tiempo de permanencia en el ambiente, influye de forma negativa a la salud de los seres vivos. (Cordova *et al.*, 2016).



2. Compositos Poliméricos

Dentro de la gran diversidad de materiales disponibles que se han implementado para fines de remediación de aguas residuales se encuentran los materiales compuestos o compositos. El empleo de varios monómeros en la preparación de un polímero permite una mayor versatilidad a la hora de intentar configurar las propiedades del producto final, pero puede conferirle una complejidad estructural mucho mayor (Fried, 2014).

Los polímeros compuestos, o mejor llamados compositos poliméricos, son materiales con mejoradas propiedades mecánicas, elevada dureza y resistencia a la tracción. Están formados por dos compuestos inmiscibles que forman dos fases separadas, lo que les confiere propiedades muy interesantes, que son: la fase continua o la matriz y la fase dispersa o el refuerzo (González, 2015).

La matriz es la fase continua en la que el refuerzo queda incorporado; tanto los materiales metálicos, cerámicos o resinas orgánicas pueden constituir esta fase. A excepción de los cerámicos, el material que se elige como matriz no es, en general, tan rígido ni tan resistente como el material de refuerzo. Las funciones principales de la matriz son: definir las propiedades fisicoquímicas, transmitir las cargas al refuerzo, protegerlo y brindarle cohesión además de permitir determinar algunas características del material compuesto como la conformabilidad y el acabado superficial (Weber *et al.*, 2017).

Las propiedades de la matriz son: soportar al refuerzo manteniéndolas en su posición correcta; transferir la carga al refuerzo, protección para evitar sufrir daños durante su manufactura y uso, y evitar la propagación de grietas en el refuerzo en todo el



compuesto. La matriz, por lo general, es responsable del control principal de las propiedades eléctricas, el comportamiento químico y el uso a temperaturas elevadas del compuesto.

El refuerzo es la fase discontinua (o dispersa) que se agrega a la matriz para conferir al compuesto alguna propiedad que la matriz no posee. En general, el refuerzo se utiliza para incrementar la resistencia y la rigidez mecánica, pero también, se emplean refuerzos para mejorar el comportamiento a altas temperaturas o la resistencia a la abrasión. El refuerzo puede ser en forma de partículas o de fibras. Como regla general, es más efectivo cuanto menor tamaño tienen las partículas y más homogéneamente distribuidas están en la matriz, o cuando se incrementa la relación longitud/diámetro de la fibra.

Como se puede observar en la Figura 1.1 se muestran las 3 formas distintas en las que la arcilla se incorpora a la matriz polimérica en el composito polímero arcilloso. Las propiedades de los materiales compuestos dependerán de cómo sea la interfaz (la región de contacto) entre estos dos componentes. Si la interfaz es débil, la transferencia de carga de la matriz al refuerzo no será eficiente y/o bien será la matriz la que termine soportando las cargas (y fallando, puesto que no es muy resistente), o se producirán huecos entre la matriz y el refuerzo, lo cual llevará a la ruptura de la pieza (Stupenengo, 2011).

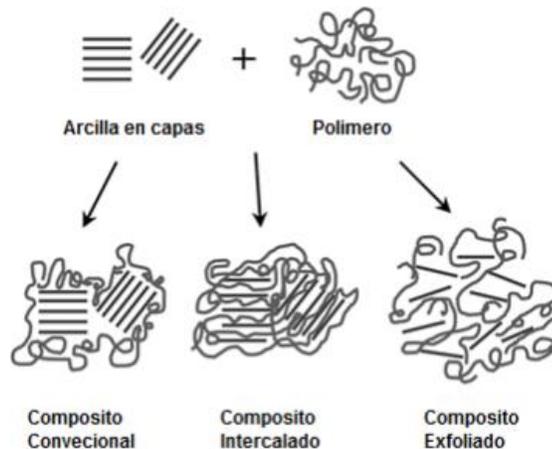


Figura 1.1 Composito polímero arcilloso, se muestran las 3 formas distintas en las que la arcilla se incorpora a la matriz polimérica.

2.1 Polímeros

La palabra polímero proviene del griego: πολυς [polys] "mucho" y μέρος [meros] "parte" o "segmento", son macromoléculas (generalmente orgánicas) formadas por la unión mediante enlaces covalentes de una o más unidades simples llamadas monómeros. Estos forman largas cadenas que se unen entre sí por fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas. Los polímeros son materiales de usos múltiples, de fácil manipulación, de producción simple y buena flexibilidad. Las reacciones de polimerización se pueden clasificar del modo siguiente:

Sistema de adición-condensación. Este sistema divide las polimerizaciones en dos tipos que son: polimerización por adición (poliadiciones) y polimerización por condensación (policondensaciones). Decimos que una polimerización es por adición, si la molécula entera de monómero pasa a formar parte del polímero, por lo que no se forman subproductos. Por otro lado, llamamos polimerización por condensación, si parte de la molécula de monómero se pierde cuando el monómero forma parte del polímero. Aparecen subproductos de la reacción en forma de moléculas sencillas, por

lo general H_2O o HCl . Los polímeros resultantes de la polimerización por condensación se denominan policondensados (por ejemplo, poliésteres, poliamidas, resinas fenólicas, etc.) y los de polimerización por adición son los poliaductos (por ejemplo, polietilenos, polibutadieno, poliuretanos, etc.). Con base en esta clasificación se estudiaron las cinéticas de las reacciones y los mecanismos de crecimiento de las moléculas a partir de los monómeros (Díaz de León-Martínez, 2016).

2.1.1 Clasificación por su origen

Existen diferentes tipos de polímeros, los polímeros naturales y los sintéticos:

a) Polímeros naturales

Se pueden presentar en la naturaleza (reino vegetal y animal), por ejemplo: la celulosa, el caucho natural, las resinas, el almidón, entre otros.

El almidón es un polímero natural cuyos gránulos consisten en estructuras macromoleculares ordenadas en capas y cuyas características en cuanto a composición, cantidad y forma varían de acuerdo con el tipo de fuente de la que provenga. Los gránulos de almidón están compuestos por capas externas de amilopectina y capas internas de amilosa, cuya proporción es variable dependiendo de la fuente del almidón, como se puede observar en la Figura 1.2. Su composición química es la de un polisacárido formado únicamente por unidades glucosídicas, es decir, es una macromolécula formada por una gran cantidad de moléculas de glucosa que se repiten (González, *et al.* 2018).

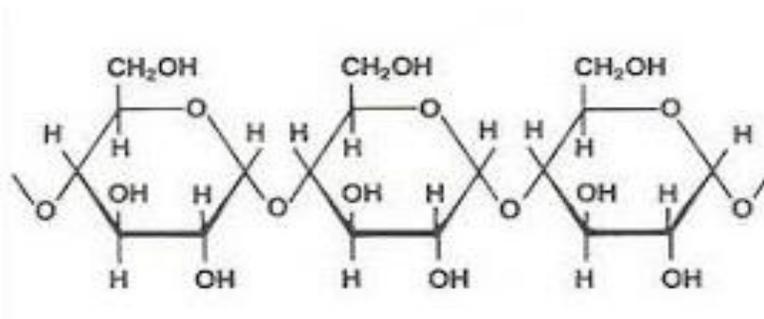


Figura 1.2 Estructura química del almidón

(Fuente: Rosendo, *et al.*, 2019)

b) Polímeros sintéticos

Obtenidos por transformación química de los polímeros naturales, sin que se destruya de modo apreciable su naturaleza macromolecular (Ockham, 2005).

Acrilamida (AAm)

Es un compuesto orgánico de tipo amida. Es blanca, inodora y cristalina, soluble en agua, etanol, éter y cloroformo. Se forma en alimentos durante su cocción o procesado a altas temperaturas (especialmente en los productos que contienen almidón), también es un componente del humo del tabaco, su estructura se puede observar en la Figura 1.3. Esta se polimeriza fácilmente, y la poliacrilamida tiene muchas aplicaciones en la industria química, por ejemplo, como floculante para clarificar el agua de bebida, en polimerización *in situ* en presas y túneles, como aglutinante en la industria del papel, en cosmética, síntesis de genes en laboratorio, extracción de metales, industria textil, obtención de colorantes, etc. (González *et al.*, 2011).

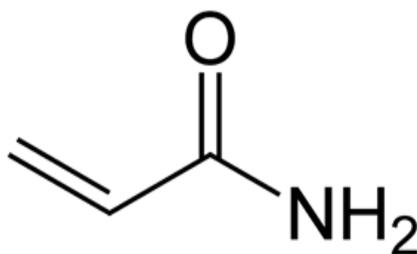


Figura 1.3 Estructura química de la AAm.

2.1.2 Copolímeros

Son aquellos que se producen utilizando monómeros distintos. El empleo de varios monómeros en la preparación de un polímero permite una mayor versatilidad a la hora



de intentar configurar las propiedades del producto final, pero puede conferirle una complejidad estructural mucho mayor. Dependiendo de la reactividad relativa de los distintos monómeros y de las condiciones de preparación podremos obtener copolímeros alternos, aleatorios, de bloque o injertados. La polimerización simultánea de dos o más monómeros es llamada copolimerización, la cual es una cadena heterogénea. También se conoce a la copolimerización como una reacción química de síntesis de los copolímeros y los monómeros unidos son comonómeros. Estas combinaciones de monómeros tienen el objetivo de modificar las propiedades de los monómeros o polímeros originales (Fried, 2014).

a) Clasificación

1. Copolímeros al azar (o aleatorios): copolímero con los monómeros unidos en una secuencia desordenada a lo largo de la cadena del polímero tal y como se muestra en la Figura 1.4.
2. Copolímeros alternados: copolímero con los monómeros unidos en forma alternada.
3. Copolímeros en bloques: copolímero con los monómeros unidos en una secuencia que forma tramos más o menos largos de A cada uno seguido por un tramo de B.
4. Copolímeros de injerto: La cadena principal del polímero tiene apenas unidades de un mismo monómero, mientras que el otro monómero solo forma parte de ramificaciones laterales (el injerto).

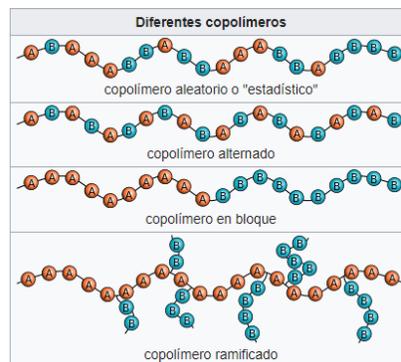


Figura 1.4 Clasificación de los copolímeros

(Fuente: Zuluaga H. 2017).

2.1.3 Método de síntesis

a) Polimerización frontal

La polimerización frontal es un proceso novedoso y de reciente uso como técnica de polimerización que permite convertir un monómero en un polímero vía una reacción de polimerización localizada, iniciada en un extremo del sistema mediante un estímulo térmico o fotoquímico ($h\nu$); dicho estímulo desencadena una onda térmica de propagación que avanza frontalmente (Ramírez-Fuentes *et al.*, 2011).

La polimerización frontal comienza cuando una fuente de calor o luz entra en contacto con la superficie de una solución de monómero o iniciador térmico o fotoquímico, formándose un frente de polimerización en el área de contacto, el cual presenta una determinada velocidad de propagación y la energía debida a la exotermicidad del sistema que se difunde a través de la región adyacente, aumentando la temperatura y la velocidad de la reacción, véase la Figura 1.5 (Ramírez *et al.*, 2011).

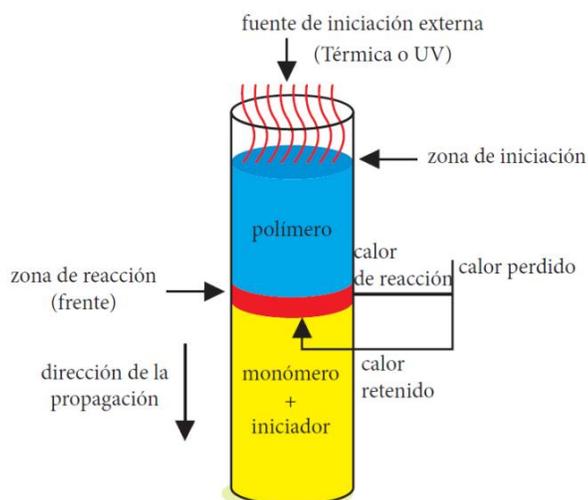


Figura 1.5 Esquema de un proceso de polimerización frontal de arriba hacia abajo
(Fuente: Ramírez-Fuentes *et al.*, 2011).

Existen 3 tipos de polimerización frontal; según la fuente utilizada para su iniciación, esta puede clasificarse en:

- Polimerización frontal térmica, en la cual se utiliza generalmente calor como fuente de energía externa.
- Polimerización frontal fotoinducida, donde la reacción de polimerización se inicia mediante una fuente de luz generalmente luz UV.
- La polimerización frontal isotérmica (IFP), que se basa en el efecto gel, también conocido como Norrish-Trommsdorff, el cual se produce cuando el monómero y el iniciador se difunden en una semilla de polímero.

2.2 Arcillas

Las arcillas son materiales naturales compuestos principalmente por silicatos (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y agua (H_2O). A mayor contenido de alúmina en una arcilla, es mayor la propiedad refractaria, es decir, resisten los aumentos de temperatura sin sufrir



variaciones, pero es menor su capacidad de sinterizado. El agua cristalizada en las arcillas causa la contracción de volumen cuando por calentamiento ocurre la deshidratación. El agua cristalizada en las arcillas causa que ocurra contracción de volumen cuando por calentamiento ocurre la deshidratación. Las arcillas, y entre ellas las bentonitas, ostentan una serie de propiedades tales como alta capacidad de intercambio iónico, alta expansibilidad y un área superficial extensa, las que las hacen apropiadas para otras aplicaciones (Álvarez, 2016).

2.2.1 Estructura cristalina de las arcillas

La estructura cristalina de las arcillas está constituida por dos unidades: a) una hoja tetraédrica compuesta de tetraedros individuales de SiO_4 , en la cual las bases triangulares de los tetraedros vecinos están ligadas compartiendo tres de sus cuatro átomos de oxígeno, para de esa manera dar forma a una red hexagonal infinita. Todas las puntas de los tetraedros (los oxígenos apicales) están orientadas del mismo lado de la hoja. El silicio del centro del tetraedro puede ser, en parte, sustituido por Al o Fe. b) Una hoja octaédrica compuesta de octaedros individuales que se ligan entre sí lateralmente compartiendo uno de los bordes del octaedro. En la posición central de cada octaedro se ubican iones positivos (Al o Mg) y en las esquinas del octaedro se localizan iones negativos O^- u (OH^-) . Cuando el octaedro es el de brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, cada uno de los tres octaedros ligados contiene un ion central de Mg. La esquina de cada octaedro estará ocupada con un grupo hidroxilo OH, de carga total igual a -6. Pero como cada uno de los hidroxilos es compartido por tres octaedros, entonces, la carga neta negativa de cada uno de los octaedros es igual a: $-6 \times 1/3 = -2$, justo para neutralizar el Mg central del octaedro, véase la Figura 1.6 (Ayala, 2012).

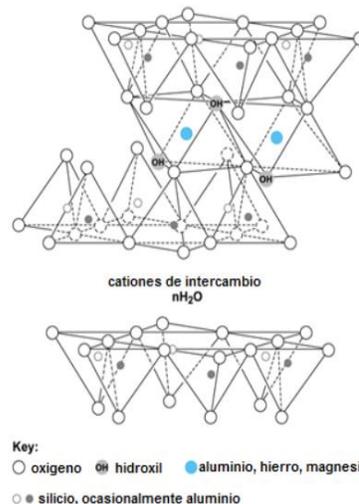


Figura 1.6 Estructura cristalina de la arcilla tipo esmectita, montmorillonita (Fuente: Ayala, 2012).

Cuando el ion central es Al, solo dos de cada tres posiciones centrales de los octaedros ligados están ocupados por Al, mientras que una posición central de uno de los tres octaedros permanece vacía. El mineral gibsita consiste en hojas de octaedros con el Al en el centro. Una hoja octaédrica, en la cual todos los centros de los octaedros están ocupados con iones divalentes (tal como ocurre en la brucita), es llamada hoja trioctaédrica. En el caso de la hoja octaédrica de la gibsita, en la que únicamente 2 de cada 3 posiciones centrales de los octaedros, están ocupadas, es conocida como hoja dioctaédrica. Entonces, la estructura de los minerales de arcilla consiste en la hoja tetraédrica unida a la hoja octaédrica por medio de los oxígenos apicales de los tetraedros que se encuentran sin compartir con otros tetraedros, y por grupos -OH de la hoja de gibsita o de brucita, de forma tal que, en el plano de unión queda un -OH en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales; el resto de los -OH son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros. En la superficie opuesta de la hoja octaédrica que se une a una tetraédrica, se puede dar la unión con otra hoja tetraédrica.



2.2.2 Clasificación de las arcillas

Los filosilicatos que son los minerales que constituyen a las arcillas se pueden clasificar en:

- a) Filosilicatos dilaminares 1:1 o T-O, que están formados por la unión de dos hojas, una tetraédrica (T) y una octaédrica (O)
- b) Filosilicatos trilaminares 2:1 o T-O-T, que están formados por tres hojas, una octaédrica y dos tetraédricas. Varias láminas se pueden juntar unas con otras por medio de cationes entre láminas, por fuerzas de Van Der Waals, o por enlaces de hidrógeno. De esta manera se da origen a un cristal de un mineral de arcilla (Ayala, 2012).

2.2.3 Propiedades de las arcillas

Algunas de las propiedades más importantes de las arcillas son las siguientes:

- 1) Pueden alojar en el interior de su estructura cierta cantidad de agua, dependiendo del tipo de elemento químico presente entre las láminas. Se dice en este caso que el material es hidrofílico.
- 2) El carácter hidrofílico del material puede ser suprimido parcial o totalmente intercambiando los elementos químicos iniciales por otros compuestos y convertirlo en organofílico, o sea, que la arcilla adsorba moléculas de tipo orgánico.
- 3) Como consecuencia de las manipulaciones de modificación que se realizan, el mineral acepta o rechaza la penetración de moléculas en su estructura interna en función del tamaño de estas, por lo que se comporta como malla molecular.
- 4) La gran capacidad para formar geles con agua, de gran viscosidad y tixotropía, a bajas concentraciones de sólidos.



- 5) Las arcillas tienen cargas negativas, las cuales atraen cationes y el número total de cationes retenidos en la superficie de la arcilla, a esta propiedad química se les denomina Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).
- 6) Gran capacidad de intercambio, cuyos cationes fácilmente pueden ser sustituidos por otros.
- 7) Gran capacidad de hinchamiento que ocurre en el espacio interlaminar.

a) Modificación de la naturaleza de las arcillas

La modificación del material arcilloso se lleva a cabo con diferentes surfactantes, en este caso con un surfactante catiónico derivado de una sal de una amina cuaternaria, el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br), que cambia el carácter hidrofílico adquiriendo afinidad por compuestos orgánicos no polares.

b) Método de síntesis de las arcillas

Las arcillas se modifican mediante la sustitución de los cationes neutralizadores inorgánicos, altamente hidratados, por cationes orgánicos no hidratados, los cuales van a modificar estructuralmente el carácter hidrófilo del mineral, que poseía originalmente, por un carácter hidrófobo, transformándolas en adsorbentes organofílicos; mediante este proceso se logra: i) desarrollar su capacidad de retener moléculas orgánicas, ii) modificar el área específica de la arcilla y iii) generar espacios (poros) con grupos funcionales apolares muy activos que favorecen la adsorción de compuestos orgánicos. La característica hidrofílica intrínseca de una arcilla bentonita sódica fue modificada mediante su intercambio catiónico con una sal cuaternaria de amonio, para evaluar su capacidad para eliminar compuestos orgánicos de interés ambiental a partir de disoluciones acuosas.

3. Técnicas de caracterización de los polímeros



Las pruebas de caracterización aplicadas a los materiales tienen como finalidad identificarlos y evaluar sus propiedades fisicoquímicas. Se realizó la caracterización de la arcilla, los monómeros y compositos a través de las técnicas que se mencionan a continuación:

3.1 Análisis de difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X puede revelar la naturaleza mineralógica de las fases presentes en el sólido. El principio es que un haz de rayos X penetra en la muestra, y luego es difractado por los planos cristalinos que contienen en la muestra. El ángulo y la intensidad de la difracción son característicos de una estructura cristalina. Todas las líneas de difracción se utilizan para identificar la naturaleza de los cristales. Finalmente, el análisis de difracción de rayos X (DRX) se realiza para determinar la cristalinidad de la muestra de almidón obtenida utilizando un difractómetro de rayos X a diferentes valores de 2θ (Lara *et al.*, 2005).

3.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IRTF)

Determina las estructuras de las matrices poliméricas y los compositos según su vibración molecular, lleva a cabo una rápida identificación cualitativa de las matrices poliméricas y los compositos a través de las diversas bandas de absorción presentes en su espectro. Por lo general, se compara el espectro obtenido con colecciones de espectros conocidos, proporcionando el espectro más parecido al obtenido experimentalmente y facilitando así su identificación (Solís *et al.*, 2017).

3.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

Este análisis registra la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, mediante el empleo de una termobalanza. La



termobalanza se utiliza para determinar la cantidad de agua contenida en muestras de materia orgánica. Este equipo consiste en una balanza electrónica y un módulo calefactor, la balanza se encarga de medir el peso de la muestra orgánica mientras se le aplica calor para evaporar el agua que contiene. El ATG suministra más información que la pérdida por secado a una temperatura determinada, ya que detecta las temperaturas a las que se desprenden las sustancias volátiles retenidas, además de cuantificar los respectivos desprendimientos (Lara *et al.*, 2005).

3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica ha sido utilizada durante las dos últimas décadas para la caracterización de sólidos porosos con estructura desorganizada. Las medidas de las señales de temperatura y área de los picos que se observan en el DSC durante el calentamiento o enfriamiento del líquido confinado están directamente relacionadas con el tamaño y la forma del poro y la superficie química del material. De los datos obtenidos por esta técnica se puede dilucidar además del tamaño de poro, el volumen poroso, la distribución de tamaño de poro y el área de la superficie interna.



3.5 Método de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

El método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente N_2 , a baja temperatura. Los métodos de determinación de tamaño de partícula por medio de laser se basan en el hecho de que las partículas en suspensión -líquida o gaseosa- difractan la luz, y el ángulo de esta difracción es inversamente proporcional al tamaño de la partícula.

Entre otras, algunas de las aplicaciones más importantes de esta técnica son:

- Determinación de la distribución de tamaños de partícula en muestras sólidas
- Determinación de la dimensión del poro
- Determinación de la superficie específica de sólidos

3.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se trata de una técnica de análisis superficial, que consiste en enfocar, sobre una muestra, un fino haz de electrones acelerados con energías de excitación desde 0.1 hasta 30 kV que permite obtener información morfológica, topográfica y composicional de las muestras produciendo imágenes de alta resolución (de hasta 3 nm); además, se emplea para analizar la apariencia y la superficie del composito, es decir, su morfología (Lara *et al.*, 2005).

Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS). Esta técnica es utilizada en el análisis químico elemental, ya que mide la energía de los rayos X capturados de la emisión de la muestra, lo que permite obtener mediante un software la composición elemental de la muestra, y con la ayuda de un detector de estado sólido tipo SDD (Silicon Drift Detector).



II METODOLOGÍA

2.1 Modificación con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br).

La bentonita natural (BN) se modificó con el surfactante catiónico HDTMA-Br, para lo cual se agregaron 50 g de BN a 500 mL de la solución de surfactante, después la mezcla se agitó durante 48 h a 30 °C y 100 rpm. El sólido resultante, una arcilla organomodificada (AOM) se separó y se lavó varias veces con agua destilada hasta que la solución sobrenadante estuvo libre de iones bromuro. Posteriormente, se secó a una temperatura de 70 °C durante 24 h; por último, la AOM se molió y se pasó a través de un tamiz de malla No. 200 para obtener un tamaño de partícula de 75 μm (Rodríguez *et al.*, 2008).

2.2 Síntesis de los polímeros

En un reactor de polimerización, se mezclaron cantidades apropiadas de almidón y acrilamida, variando las proporciones en masa entre ambos monómeros, con su correspondiente agente entrecruzante, la N,N'-metilen-bis-acrilamida (BIS), y el iniciador persulfato de amonio, con un porcentaje en mol de entrecruzante del 0.5% en mol de iniciador y utilizando 2 mL de agua desionizada como disolvente, tal como se puede apreciar en la Tabla 2.1, en la cual se muestra un resumen de las 8 muestras de copolímeros que se sintetizaron con la cantidad de cada uno de los monómeros y el iniciador y agente entrecruzante empleados.



Tabla 2.1 Características de los copolímeros obtenidos.

Relación estequiométrica AAm/Alm	Acrilamida (g)	Almidón (g)	Entrecruzante N,N'-metilen-bis-acrilamida (% mol)	Iniciador (g) Persulfato de Amonio
100/0	3.009	0.000	0.195	0.096
100/0	2.000	0.000	0.132	0.032
100/0	2.000	0.000	0.131	0.032
90/10	1.800	0.200	0.131	0.020
90/10	1.800	0.200	0.132	0.020
85/15	1.700	0.300	0.130	0.020
70/30	1.400	0.600	0.160	0.020
50/50	1.000	1.000	0.230	0.020

Con ayuda del uso del baño ultrasónico a 100 rpm para su completa homogeneización. Posteriormente, se calentó en una zona localizada del reactor con la ayuda de la punta caliente de un caudín, hasta que se observó la formación de un frente propagativo de polimerización. La liberación de calor durante el proceso de conversión de la mezcla monómeros-iniciador en los polímeros es la responsable de la formación de un frente de propagación, cuya posición es visible a través de las paredes del reactor.

2.3. Síntesis de los compositos

Utilizando la técnica de polimerización frontal térmica (PFT), se llevó a cabo la síntesis de la matriz polimérica obteniendo el copolímero p(AAm-co-Alm). El procedimiento fue el siguiente: en reactores de polimerización, un tubo de ensaye de aproximadamente 15 cm de longitud y 12 mm de diámetro interno, se mezclaron diferentes porcentajes de los monómeros de acrilamida y de almidón (90:10, 85:15, 70:30, 50:50),



respectivamente. Después, se añadió una cantidad de entrecruzante (N,N'-metileno-bis-acrilamida) disuelta en 2 mL de agua y por último se añadió el iniciador persulfato de amonio. Una vez iniciado el proceso de polimerización los monómeros se incorporan en la cadena principal para formar la red polimérica. Posteriormente, una vez mezclados los monómeros y el entrecruzante, se promovió su total disolución con la ayuda de un baño ultrasónico; después, se añadió el iniciador y se volvieron a ultrasonicar, y una vez ya totalmente traslúcida la disolución se calentó el tubo de ensaye en la parte superior del reactor en el nivel de la solución monómero-iniciador con la ayuda de la punta caliente de un caudín, hasta que la formación de un frente propagativo de polimerización se observó iniciando así la polimerización. Los copolímeros obtenidos se colocaron en agua desionizada para lavarlos y remover los monómeros y reactivos que no hayan reaccionado; posteriormente, se retiraron del agua desionizada para secarlos a temperatura ambiente durante 2 días. Finalmente, se pusieron a secar en un horno de vacío durante 24 h a una temperatura de 60 °C para eliminar el agua absorbida.

2.4. Caracterización de la arcilla natural (AN) y la arcilla organo-modificada (AOM)

Las pruebas de caracterización aplicadas a la arcilla natural y la arcilla organo-modificada tienen como finalidad la de evaluar sus propiedades fisicoquímicas.

2.4.1 Obtención del material arcilloso

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



2.4.2 Molienda y tamizado del material arcilloso

El material arcilloso se molió y tamizó seleccionando únicamente aquellas partículas con un tamaño menor a 75 μm (malla No. 200). Posteriormente, el material escogido fue almacenado en frascos de plástico libres de humedad.

2.4.3 Homoionización del material arcilloso

La homoionización es el proceso que se basará en el intercambio de los cationes que presenta de forma natural la arcilla, se pesaron 2.922g de NaCl, se colocó agua desionizada hasta aforar a 500 mL de solución 0.1 M de NaCl, se pusieron en contacto 50 g de material arcilloso natural 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 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.

2.4.4 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla natural

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. La CIC del material arcilloso se calculó utilizando la ecuación (1):

$$CIC = \frac{C_h V_m C_m}{W_s} \quad (1)$$

CIC: Capacidad de intercambio

C_h : Constante volumétrica = 100

V_m : Volumen de la solución de azul de metileno

C_m : Concentración de azul de metileno, 0.01 meq/L

W_s : Peso de núcleo usado

Simplificando la ecuación (1):

$$CIC = V_m / W_s \quad (2)$$

En donde:

V_m = Volumen en mL de la solución de azul de metileno ocupado para cada muestra

W_s = Peso de muestra utilizado

2.4.5 Modificación con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br).

La bentonita natural (BN) se modificó con el surfactante catiónico HDTMA-Br, para lo cual se agregaron 50 g de BN a 500 mL de la disolución de surfactante, después la mezcla se agitó durante 48 h a 30 °C y 100 rpm.



El sólido resultante, llamado arcilla organo-modificada (AOM), se separó y se lavó varias veces con agua destilada hasta que la solución sobrenadante estuvo libre de iones bromuro. A continuación, se secó a 70 °C durante 24 h; por último, la AOM se molió y se pasó a través de un tamiz de malla No. 200 para obtener un tamaño de partícula de 75 µm.

2.5. Caracterización de los copolímeros y compositos

Las pruebas de caracterización aplicadas a los copolímeros y compositos tienen como finalidad identificarlos y evaluar sus propiedades fisicoquímicas.

2.5.1 Prueba de hinchamiento

En cuanto a la determinación del máximo porcentaje de hinchamiento en agua (%H) de los copolímeros, las pruebas se realizaron mediante la técnica gravimétrica, que es la más utilizada para la cuantificación del agua absorbida. El peso inicial del hidrogel fue registrado y después fue sumergido en recipientes conteniendo agua desionizada. A diferentes tiempos, este se removió del agua, se secó con papel absorbente para retirar el exceso de agua en su superficie y se pesó en una balanza analítica para determinar la ganancia en peso. Posteriormente, se regresó el hidrogel al recipiente y se repitió el mismo procedimiento en diferentes tiempos, desde 5 min hasta 48 h. Enseguida, se determinó la cantidad de agua absorbida por los hidrogeles, expresada en porcentaje, usando la ecuación:

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100$$

Donde:

W_f = Peso del copolímero hinchado



W_i = Peso del gel seco

Por último, se trazó una gráfica del porcentaje de hinchamiento (%H) vs. tiempo (min) para determinar el momento en que los materiales poliméricos y compuestos alcanzaron el equilibrio, es decir, el tiempo al cual alcanzaron su máximo hinchamiento en agua.

2.5.2 Análisis de difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) tanto del mineral de arcilla natural (AN) como de la arcilla órgano-modificada (AOM) se realizó a través de un difractómetro de rayos X Rigaku para identificar las principales fases cristalinas que las componen. Los análisis se realizaron por el método de polvos, corriendo las muestras de 2 a 85° en 2θ , con un voltaje de 30 kV y con un tamaño de paso de 0.02°.

2.5.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IRTF)

Los espectros IRTF para todas las muestras se registraron en un espectrofotómetro (FTIR Varian 640-IR) equipado con el accesorio de reflectancia atenuada total (ATR). La absorción se midió en el intervalo de número de onda entre 4000 y 500 cm^{-1} , con 16 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

2.5.4 Análisis termogravimétrico (ATG)

En el caso del análisis térmico, la estabilidad de las muestras se estudió a través del análisis termogravimétrico (ATG) en un analizador termogravimétrico, TA Instruments, modelo Q5000 TGA (IIM-UNAM) en atmósfera inerte de N_2 , de 25 a 850 °C, a una tasa de calentamiento de 10 °C·min⁻¹.



2.5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los calorímetros miden el flujo calórico diferencial requerido para mantener a la misma temperatura una muestra y una referencia inerte, sometidas a un programa de calentamiento o enfriamiento controlado. Los cambios de entalpía se registran como endotermas o exotermas, según el proceso que sufra la muestra (Romero, 2016). El análisis se llevó a cabo bajo una atmósfera de gas nitrógeno cuyo flujo se mantuvo constante. Se utilizó un calorímetro de barrido diferencial, las muestras se colocaron en el equipo y se calentaron de 30 a 110 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C / min. TA Instrumentos modelo 2910 (IIM-UNAM).

2.5.6 Método de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

El método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, permitió determinar la superficie de los materiales en un equipo Belsorp-max. Las muestras se pre-trataron 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.

2.5.7 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Para determinar la composición química y la microestructura de los materiales, se analizaron las muestras de los materiales en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-7600F. El análisis semicuantitativo fue hecho por la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS). La morfología de los materiales fue estudiada por MEB utilizando un microscopio electrónico de barrido JSM-6610, ubicado en el Laboratorio de Investigación de Ingeniería Ambiental LIIA, del Instituto Tecnológico Nacional de Toluca.



III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico

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 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 34.79 mEq/100 g, de acuerdo con lo reportado en la literatura, la CIC oscila entre 20 y 35 mEq/100 g para una sepiolita (García y Suárez, 2012), la variación podría deberse a la composición del mineral. Por lo que se concluye que los resultados de la CIC son similares en las tres réplicas.

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)
0.1006	3.5	34.79
0.1004	3.5	34.86
0.1006	3.5	34.79

3.2 Espectro IRTF de la arcilla natural AN y la arcilla organo-modificada AOM.

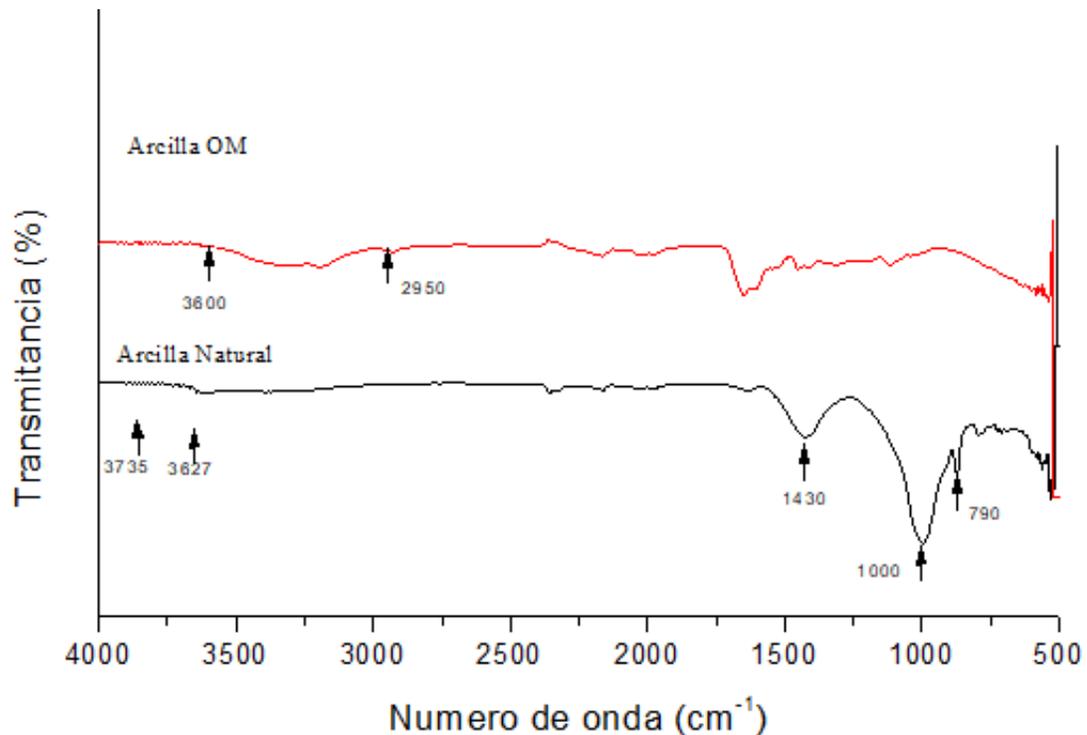


Figura 3.1 Espectro IRTF de la arcilla natural y la arcilla organo-modificada.

En la Figura 3.1 se muestran ambos espectros, los de la arcilla natural y de la arcilla organo-modificada. Primero, con respecto a la arcilla natural 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) y MgO de la superficie de la sepiolita situados en las posiciones cristalográficas en la banda a 3720 cm^{-1} . Específicamente, la banda a 3627 cm^{-1} ha sido atribuida al enlace O-H de los grupos $\text{Mg}(\text{OH})_3$ de las capas octaédricas de la sepiolita. La banda localizada en 1430 cm^{-1} es atribuida a la tensión del grupo Al-OH, las bandas entre 1000 y 790 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento del enlace Si-O (Ramírez *et al.*, 2018). Es importante mencionar que estas bandas son

características del silicio en cualquier forma alotrópica (Magaña *et al.*, 2008; Yuan *et al.*, 2008). En el espectro de la arcilla órgano-modificada se presenta la banda en 3600 cm^{-1} que está relacionada con las vibraciones de deformación del grupo O-H del agua, la banda en 2950 cm^{-1} indica la presencia de los grupos $-\text{CH}_2$ presentes en la cadena hidrocarbonada. Por tanto, podemos asumir que hay una modificación en la arcilla órgano-modificada en donde se aprecian las bandas de la cadena hidrocarbonada y el enlace carbono nitrógeno de la sal cuaternaria.

3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

En la Figura 3.2 se puede observar la imagen de MEB correspondiente a la arcilla natural a diferentes aumentos. En la Figura 3.2a, tomada a 2500X, se puede observar una superficie no muy homogénea, se aprecia una estructura colapsada, pero en menor medida con respecto a la Figura 3.2b; además, no se observa porosidad. Por otra parte, la Figura 3.2b corresponde a una arcilla organo-modificada con HDTMA, en donde se aprecia una morfología más heterogénea que la 3.2a, destacándose la forma de granos con superficie plana. Esta morfología, es producto del apilamiento de láminas mediante asociaciones preferenciales (Rodríguez *et al.*, 2008). La superficie del mineral de arcilla organo-modificada presentaba algunos aglomerados de partículas pequeñas, los cuales podrían estar asociados a la presencia del tensoactivo catiónico que no estaban en la estructura de la arcilla natural (Hernández *et al.*, 2018). Por ello, se aprecia que la morfología de la arcilla natural presenta una estructura laminar pero más compacta y la arcilla organo-modificada se encuentra incorporada en la matriz del monómero AAm.

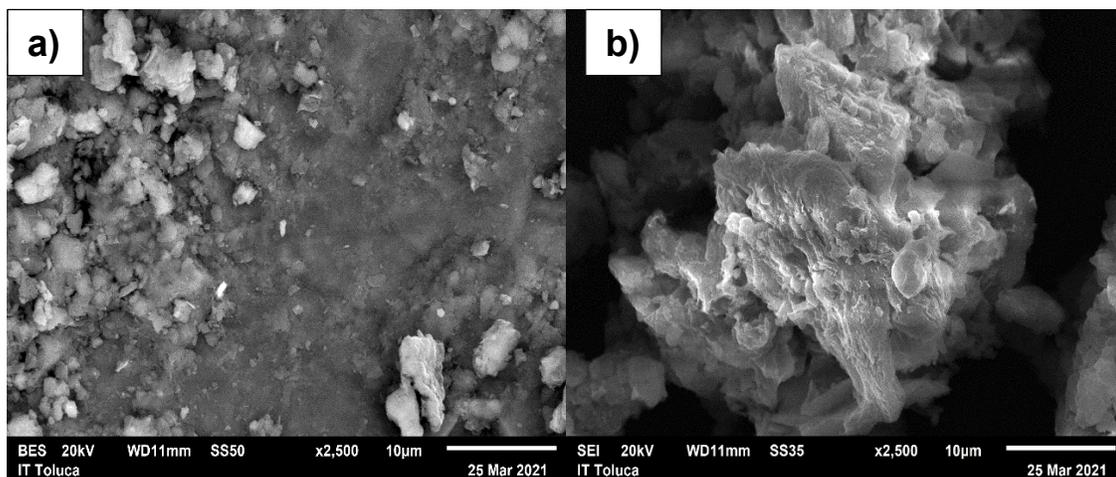


Figura 3.2 Imágenes de MEB correspondientes a a) arcilla natural y b) arcilla organo-modificada a 2500x y 20 KV.

Asimismo, en la Tabla 3.2 se presenta el análisis realizado mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) de la arcilla natural y de la arcilla organo-modificada; al comparar ambos análisis, se puede observar que hay un aumento en la cantidad de carbono, magnesio y aluminio 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 3.2 Resultados del análisis EDS de la arcilla natural (AN) y la arcilla organo-modificada (AOM).

Muestra	Porcentaje atómico			
	C (%)	O (%)	Mg (%)	Al (%)
AN	16.50	60.09	0.68	1.04
AOM	36.19	49.19	1.28	2.58

3.4 Pruebas de hinchamiento

3.4.1 Hinchamiento límite del copolímero y el compuesto de p(AAm-co-Alm) en una relación 90:10.

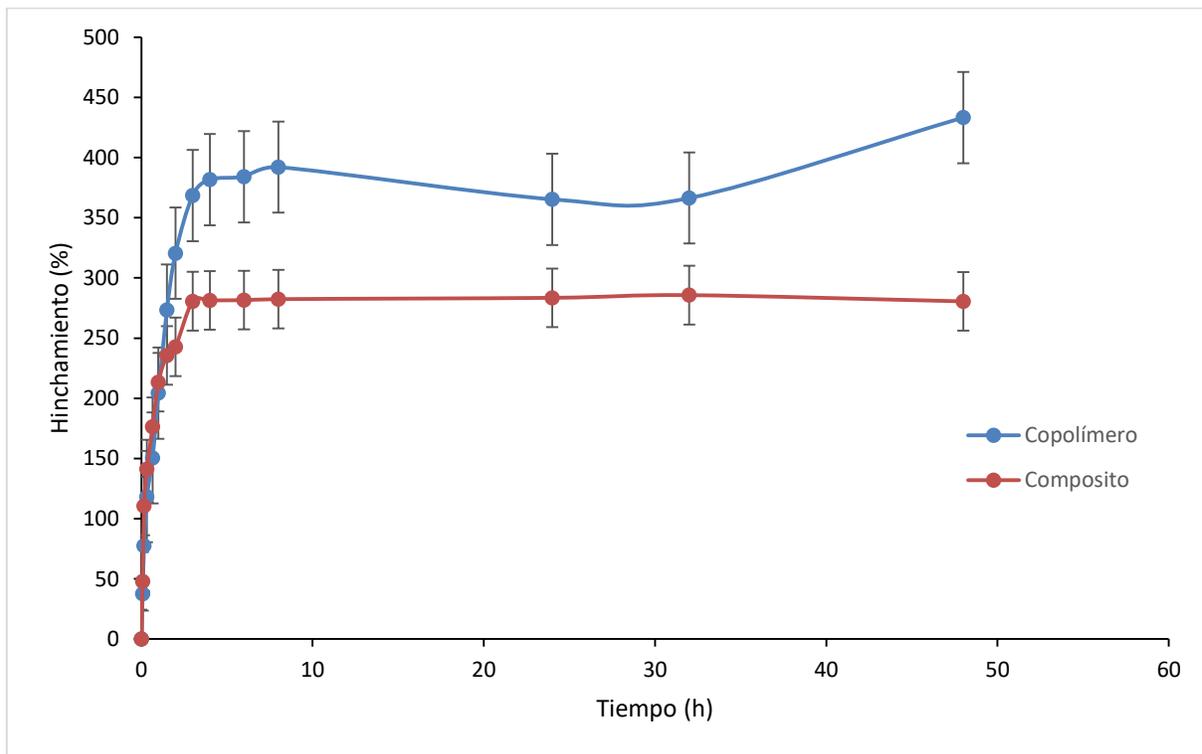


Figura 3.3 Variación del porcentaje de hinchamiento en agua (%) con respecto al tiempo en el copolímero y el compuesto de p(AAm-co-Alm) en una relación 90:10.

En la Figura 3.3 se muestra las variaciones en el porcentaje de hinchamiento del copolímero y el compuesto de p(AAm-co-Alm) en una proporción 90:10 y llevadas a cabo a una temperatura de 25 °C. Como se puede observar en la gráfica presentada, el hinchamiento en el copolímero ocurre muy rápidamente en las primeras 3 h, alcanzando el equilibrio a partir de las 8 h y, mantenerse de esa manera hasta las 48 h. A partir de este tiempo se pueden observar que las muestras de copolímero y

composito han alcanzado el límite máximo de absorción de moléculas de agua dentro de su estructura reticular. Sin embargo, en el caso del composito el tiempo en el que se alcanza un equilibrio cambia de forma importante, se alcanza a las 4 h, lo que puede atribuirse a la modificación de la arcilla con el surfactante de HDTMA, confiriéndole propiedades hidrofóbicas al composito, es decir, disminuyó su afinidad por el agua.

3.4.2 Hinchamiento límite del copolímero y el composito de p(AAm-co-Alm) en una relación 85:15.

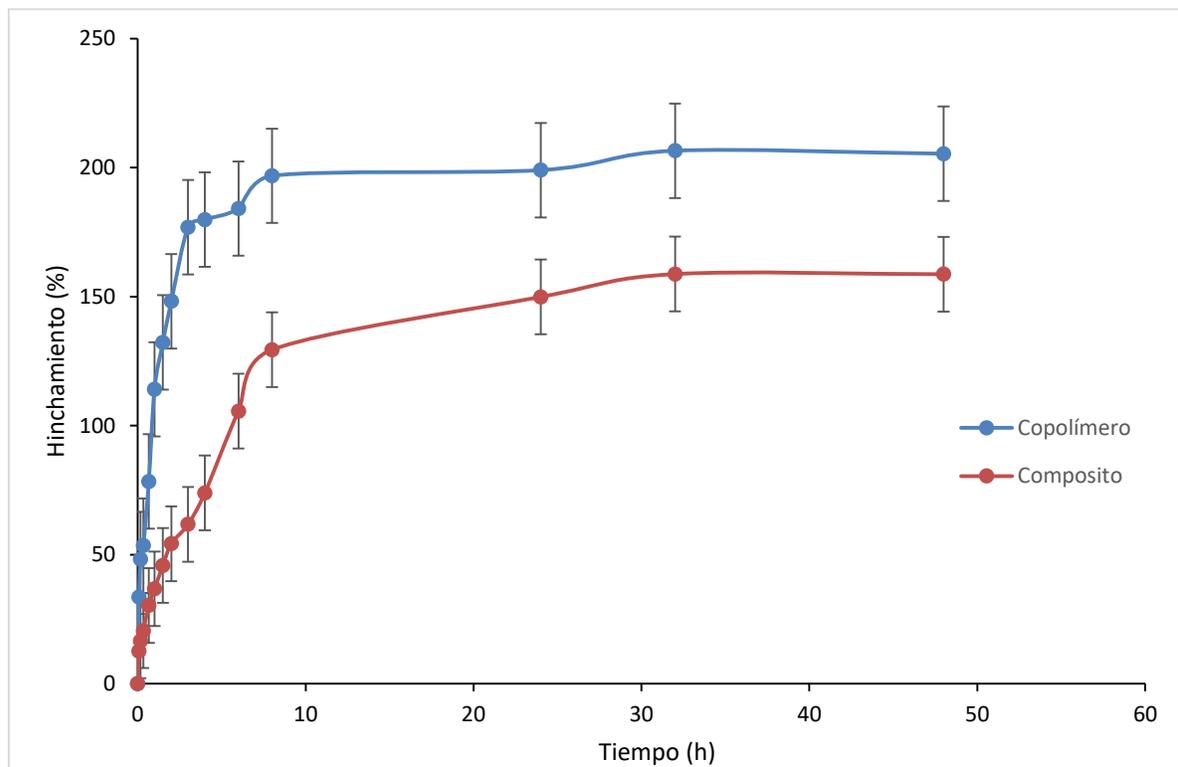


Figura 3.4 Variación del porcentaje de hinchamiento en agua (%) con respecto al tiempo en el copolímero y el composito de p(AAm-co-Alm) en una relación 85:15.

En la Figura 3.4 se muestra las variaciones en el porcentaje de hinchamiento del copolímero p(AAm-co-Alm) en proporción 85:15 entre ellos y llevadas a cabo a una

temperatura de 25 °C. Se observa una diferencia entre la capacidad de hinchamiento del copolímero y el compuesto como en los casos previos. Sin embargo, el tiempo en el que se alcanza un equilibrio cambia de forma importante en el copolímero y el compuesto ya que se alcanza a las 24 h, pero hay un pequeño incremento a las 32 h. Como se puede observar en la gráfica presentada, a partir de este tiempo las muestras han alcanzado el límite máximo de absorción de moléculas de agua dentro de su estructura de red. También se puede observar que al disminuir el porcentaje de AAm, la capacidad de hinchamiento disminuyó tanto en el copolímero como en el compuesto con esta relación en la composición entre ambos materiales.

3.4.3 Hinchamiento límite del copolímero y compuesto de p(AAm-co-Alm) en una relación 70:30.

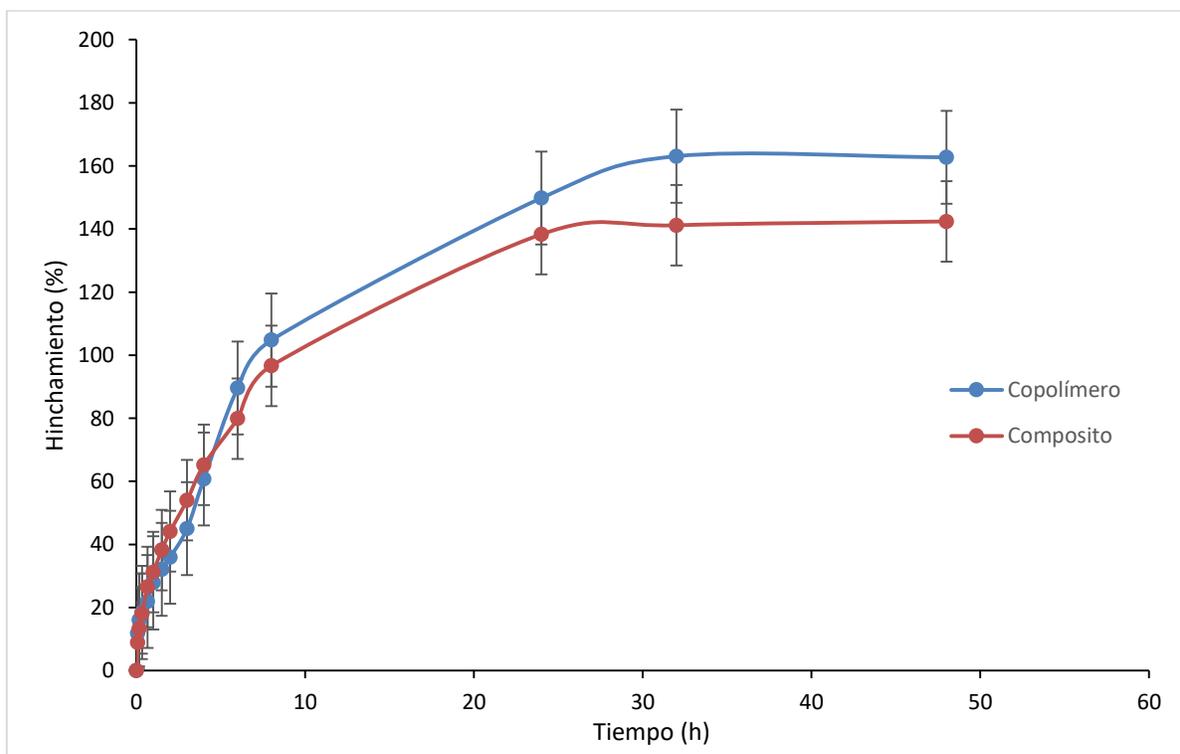




Figura 3.5 Variación del porcentaje de hinchamiento en agua (%) con respecto al tiempo en el copolímero y el composito de p(AAm-co-Alm) en una relación 70:30.

En la Figura 3.5 se muestra las variaciones en el porcentaje de hinchamiento del copolímero y el composito p(AAm-co-Alm) a 70:30 en proporción de monómeros y llevadas a cabo a una temperatura de 25 °C. Como se puede observar en la gráfica presentada, el hinchamiento ocurre muy rápidamente en las primeras 8 h y continúa incrementándose hasta que alcanza el equilibrio aproximadamente a las 32 h. Como se puede apreciar en la Figura 3.5 se muestra una notable disminución en el porcentaje de hinchamiento, esto debido a que en la concentración 70:30 disminuyó la AAm que es un polímero hidrofílico, las cadenas poliméricas se mueven para acomodar las moléculas de agua y simultáneamente, la presencia de puntos de entrecruzamiento evitó que las cadenas colapsaran y por tanto el polímero se disolviera en el agua (Quiñones *et al.*, 2009).

3.4.4 Hinchamiento límite del copolímero y compuesto de p(AAm-co-Alm) en una relación 50:50.

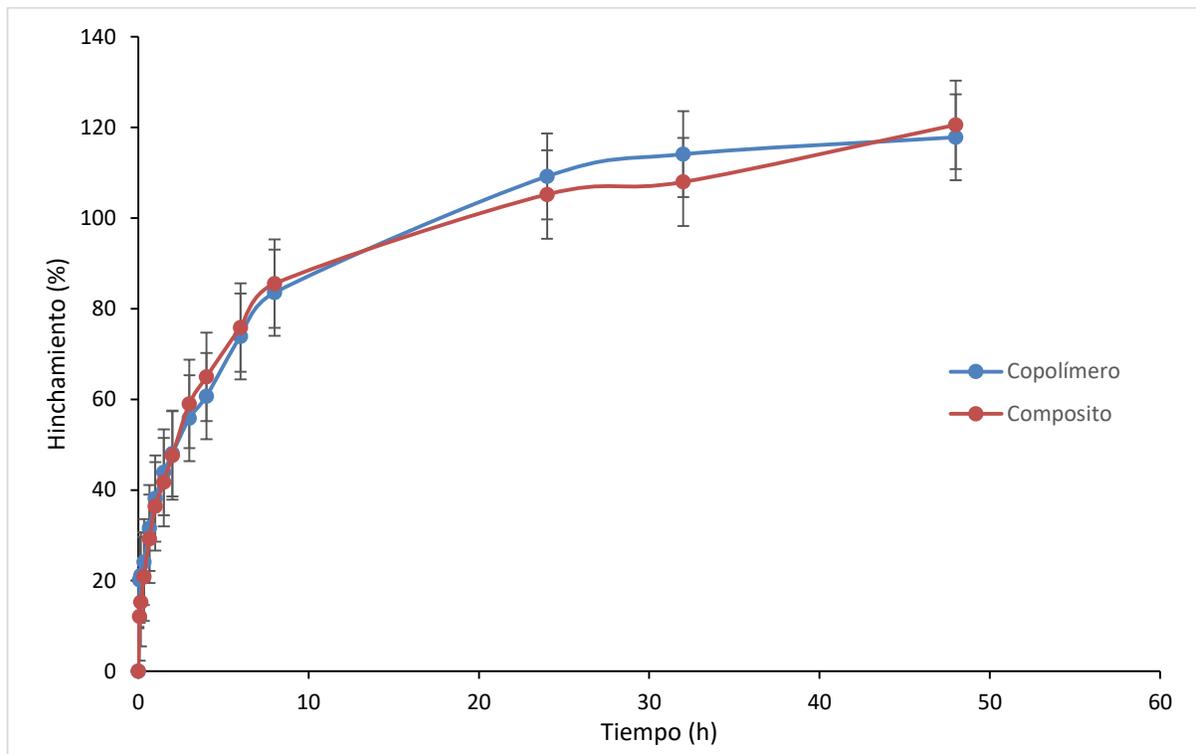


Figura 3.6 Variación del porcentaje de hinchamiento en agua (%) con respecto al tiempo en el copolímero y compuesto de p(AAm-co-Alm) en proporción 50:50.

En la Figura 3.6 se muestra las variaciones en el porcentaje de hinchamiento entre el copolímero y el compuesto p(AAm-co-Alm) en proporción 50:50 entre la AAm y el Alm y llevadas a cabo a una temperatura de 25 °C. Como se puede observar en la Figura 3.6 es mayor el porcentaje de hinchamiento en el copolímero que en el compuesto. El hinchamiento ocurre muy rápidamente en las primeras 8 h y se mantiene en crecimiento sin alcanzar el equilibrio hasta aproximadamente las 32 h. A partir de este tiempo se puede observar que las muestras logran el límite máximo de absorción de

moléculas de agua dentro de su estructura de red y se mantiene de esa manera hasta las 48 h (Illescas y Burillo, 2009).

3.5 Análisis de difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 3.7 se muestra el difractograma de rayos X de una muestra de almidón sintético, se puede observar que los picos más sobresalientes del difractograma, se encontraron ubicados en un valor de 2θ en 2.75° y 24° , los cuales son asignados al sistema cúbico cristalino. La difracción mostró patrones de cristalinidad tipo B, propia de tubérculos, con señales las cuales se pueden interpretar como de simetría hexagonal debido al empaquetamiento de doble hélice hidratada de la amilopectina (Rosendo, 2019).

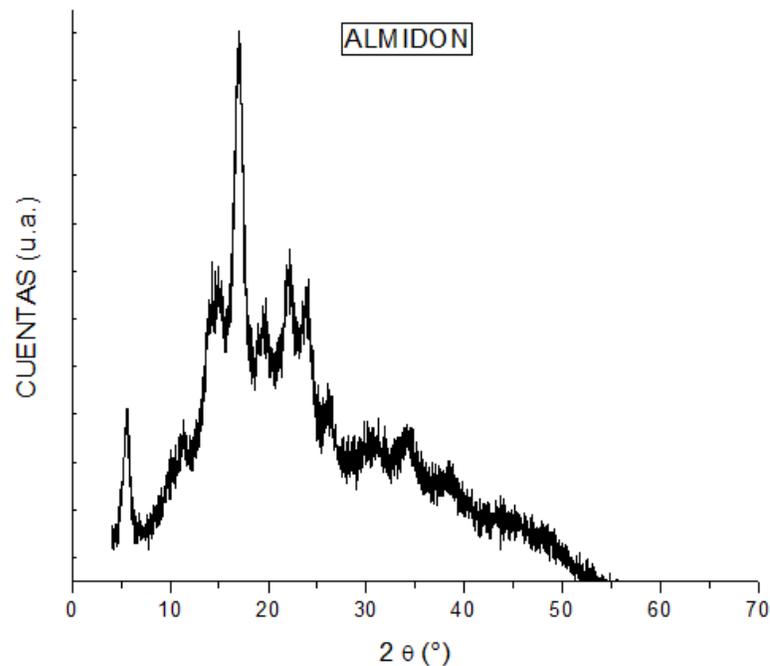


Figura 3.7 Difractograma de rayos X del almidón.

La cristalinidad en el almidón está asociada con el contenido de amilopectina y la fase amorfa con la amilosa. La importancia de la caracterización de almidones radica en su

utilidad al momento de seleccionar la materia prima para la industria alimentaria, debido a la relación de sus componentes con el porcentaje de cristalinidad y sus efectos en la humedad, la dureza y el color del producto final. La importancia de determinar qué tan cristalino es el almidón con el que se trabajó, es que, en los materiales cristalinos, las partículas componentes muestran un ordenamiento regular que da como resultado un patrón que se repite en las tres dimensiones del espacio, y a lo largo de muchas distancias atómicas.

3.6 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IRTF)

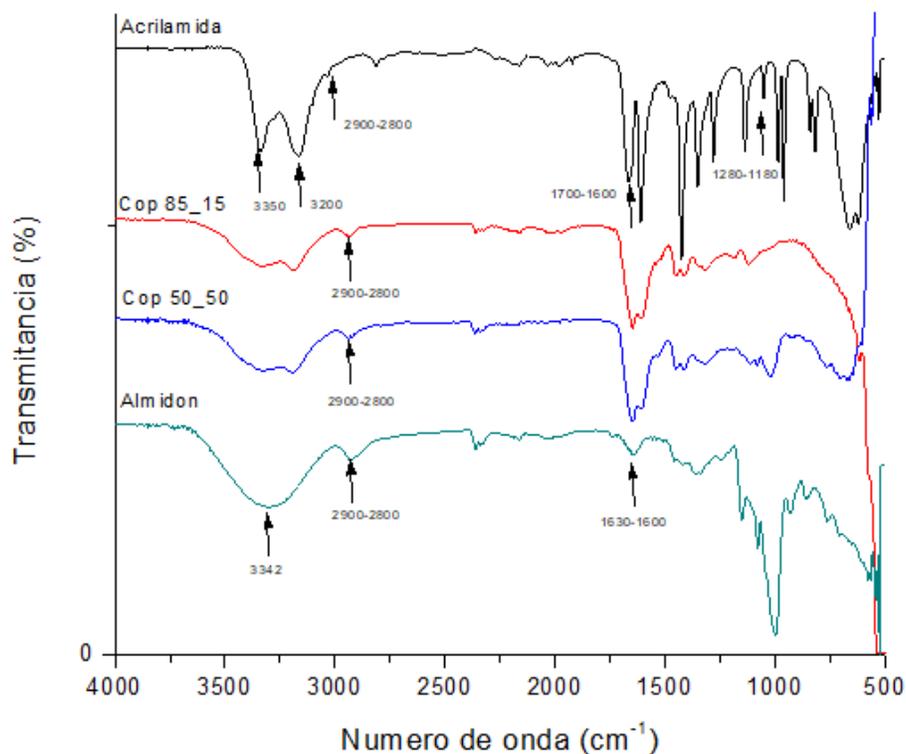


Figura 3.8 Espectro IRTF de la acrilamida, del almidón, del copolímero 50:50 y copolímero 85:15.



El análisis de los espectros de IRTF se realizó midiendo la absorción en el intervalo de número de onda entre 4000 y 500 cm^{-1} , con 16 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . En la Figura 3.8 se muestra el espectro de la acrilamida, en la que se puede apreciar una banda en $3350\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, la cual presenta un doble pico que corresponde al estiramiento N-H de la amida primaria (Hesse *et al.*, 2005). La segunda banda de interés específica para la amida primaria aparece en la región entre 1630 y 1600 cm^{-1} la cual aparece como una sola banda y pertenece al estiramiento C=O del grupo carbonilo de la amida primaria, la tercera banda específica para la amida primaria se encuentra en la región $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la flexión N-H del grupo amino (NH_2) y una última banda en la región $1280\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$ que pertenece al estiramiento C-N carbono-nitrógeno, las cuales son bandas específicas para las amidas primarias. (Hesse *et al.*, 2005). Por otra parte, se muestra el espectro IRTF del almidón, en el que se puede apreciar que en la banda de 3342 cm^{-1} se confirmó la presencia de los enlaces O-H, mientras que la banda entre $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C-H, lo cual indica el ordenamiento de corto alcance a nivel de los enlaces en la estructura de los almidones (Montoya *et al.*, 2015). En el copolímero 85:15 podemos observar las bandas representativas tanto de la acrilamida como del almidón, en ambas se ven las mismas bandas; sin embargo, existe una pequeña diferencia en la banda 1000 cm^{-1} que se encuentra más marcada para el almidón y en todas se puede observar la banda $2900\text{-}2800$ encontramos a CH_3 y CH_2 .

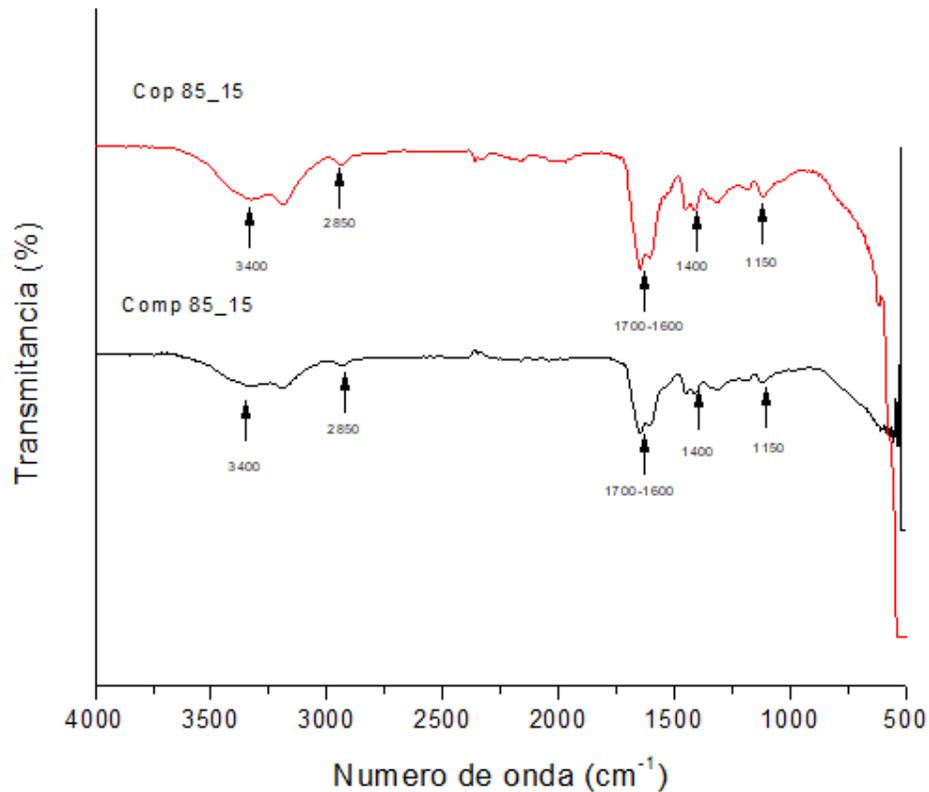


Figura 3.9 Espectro IRTF del compuesto arcilla al 1% de 85:15, y copolímero 85:15.

Por otra parte, en la Figura 3.9 el espectro del compuesto con arcilla al 1% de 85:15 y del copolímero con la misma relación. En este caso, se aprecia la tensión del grupo N-H de la acrilamida a 3400 cm⁻¹; el estiramiento del grupo C-H en 2850 cm⁻¹, el estiramiento del grupo C=O y los movimientos de estiramiento del grupo N-H a 3400 cm⁻¹ en 1400 a CH₃ y CH₂ de los grupos metilo y metileno. Además, es importante destacar que también aparecen bandas de absorción a 1150 cm⁻¹ correspondientes al estiramiento del grupo C-O-C del almidón. La banda entre 1700-1600 cm⁻¹ corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C-H, lo cual indica el ordenamiento de corto alcance a nivel de los enlaces en la estructura de los almidones (Montoya *et al.*, 2015).

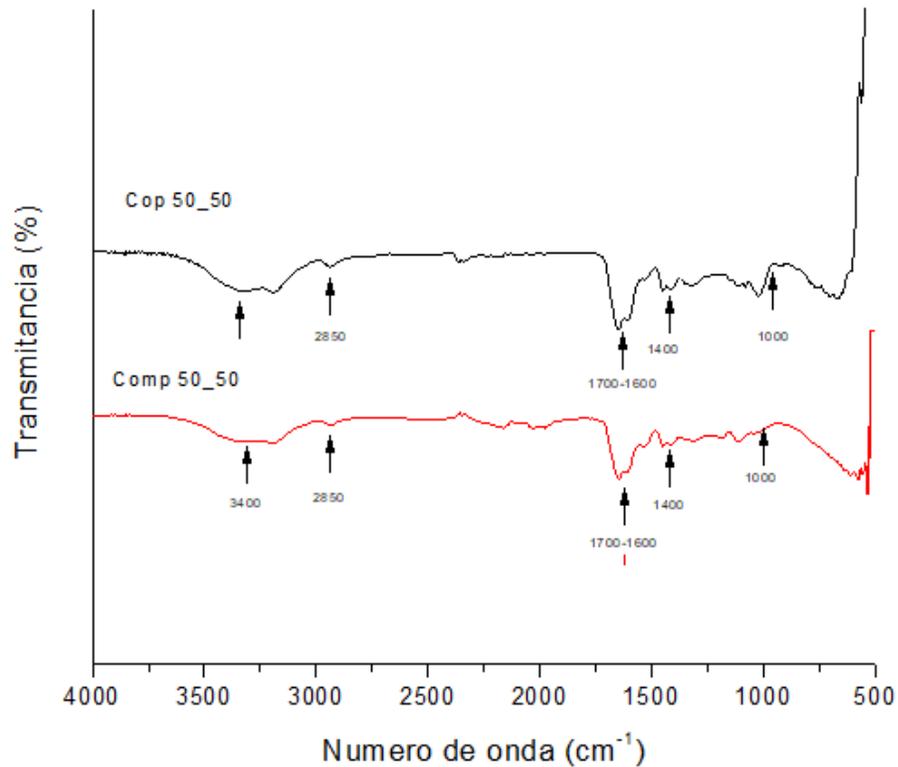


Figura 3.10 Espectro IRTF del compuesto arcilla al 1% de 50:50, y el copolímero 50:50.

Por último, en la Figura 3.10 se muestran los espectros del compuesto de concentración 50:50 con AOM al 1%, y el copolímero 50:50. Se observan, para la arcilla modificada con el surfactante HDTMA, las bandas características debidas al estiramiento de los enlaces Si-O-Si y Al-OH a 1000 cm^{-1} , reportadas por Zhang *et al.* (2014). La flexión, en 1400 cm^{-1} , de los grupos metilo y metileno $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$ de la cadena alifática del HDTMA (Hesse *et al.*, 2005). La banda entre 1700-1600 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C-H, lo cual indica el ordenamiento de corto alcance a nivel de los enlaces en la estructura de los almidones.

3.7 Análisis termogravimétrico (ATG)

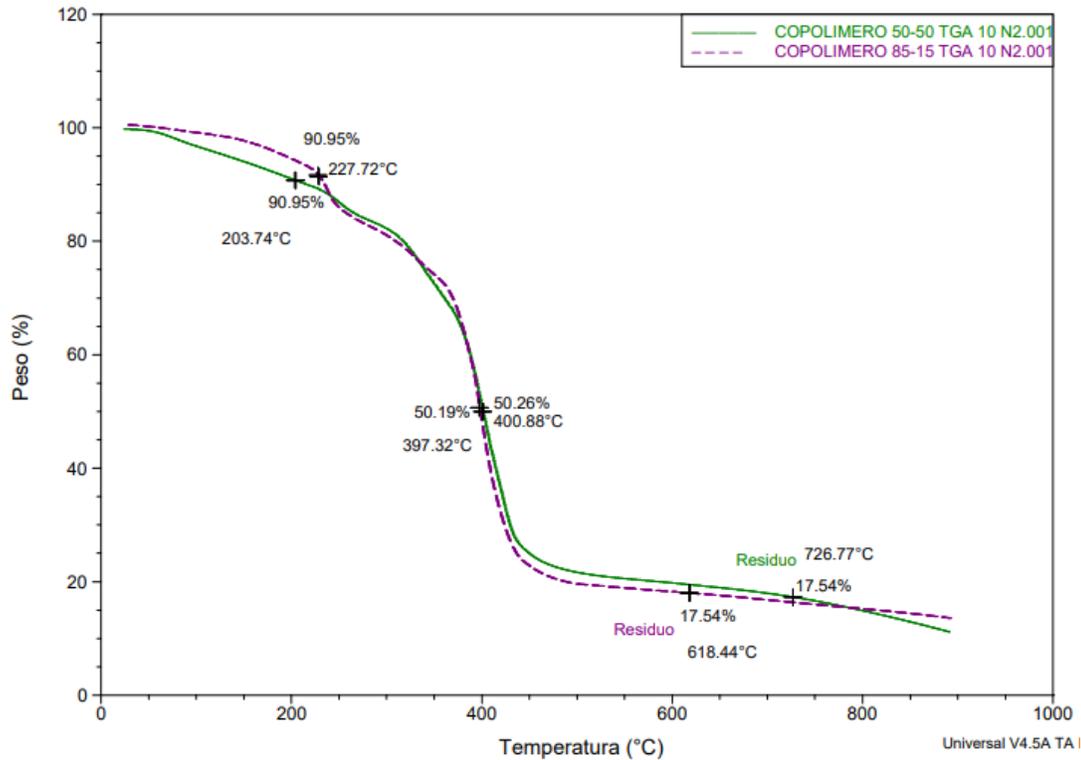


Figura 3.11 Termograma (ATG) de los copolímeros 50:50 y 85:15.

En la Figura 3.11, en el termograma (ATG) de los copolímeros 50:50 y 85:15 se observa una pérdida para el copolímero 50:50 de 9.05% cuando se lleva a una temperatura de 203.74 °C, mientras que en el copolímero 85:15 se observa una pérdida de 9.05% a una temperatura de 227.72 °C, lo que demuestra que ambos materiales son térmicamente muy estables. En la segunda etapa se observa una pérdida de 49.81% en el copolímero 50:50 a 397.32 °C, se aprecia en el copolímero 85:15 una pérdida de 49.74 % y una degradación de 400.88 °C. Por último, se tiene un 17.54% de residuo para ambos casos.

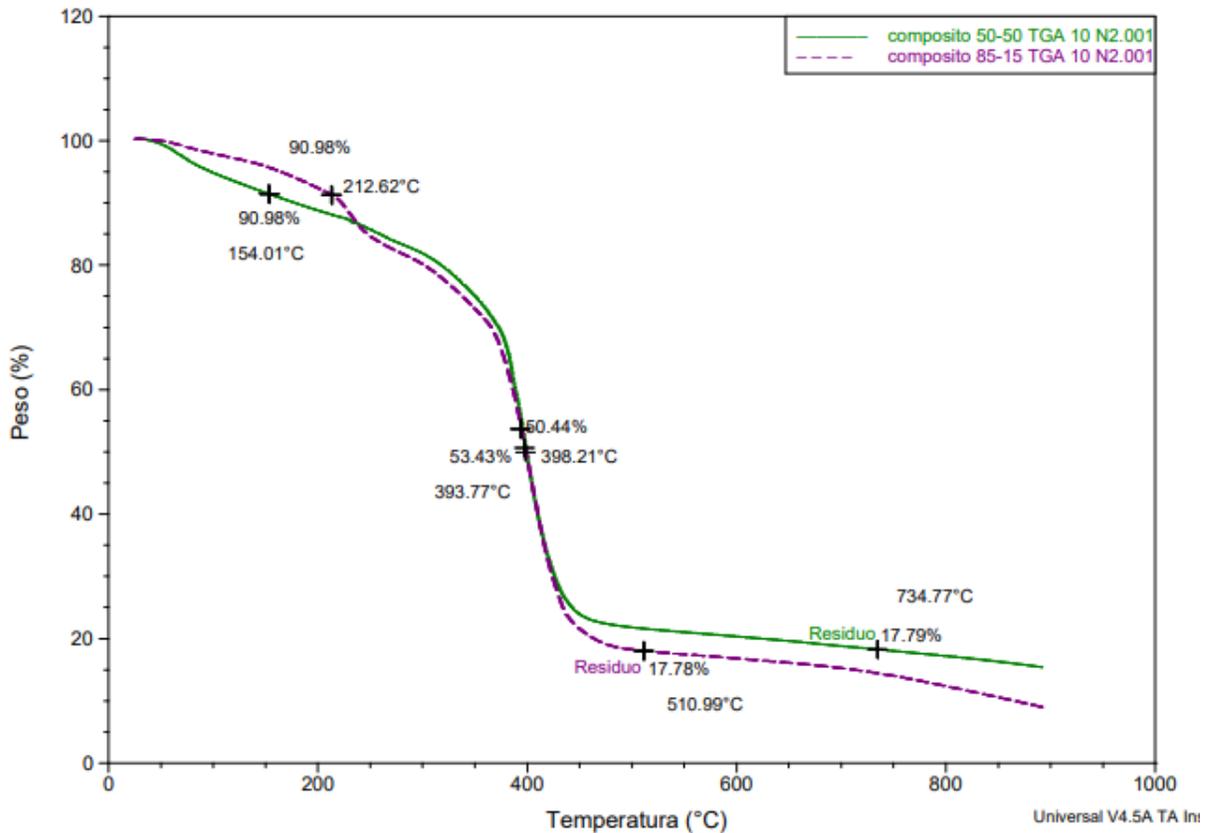


Figura 3.12 Termograma (ATG) de los compositos 50:50 y 85:15.

Por otra parte, en la Figura 3.12, de los compositos 50:50 y 85:15 se observa una pérdida para el composito 50:50 de 9.02% cuando se lleva a una temperatura de 154.01 °C, mientras que en el composito 85:15 se observa la misma pérdida a una temperatura 212.62 °C, lo que demuestra que ambos materiales son térmicamente muy estables. En la segunda etapa se observa una pérdida en el composito 50:50 de 46.57%, en el primer caso se aprecia la degradación a 393.77 °C y en el segundo una pérdida de 49.56 °C y una degradación de 398.21 °C. Por último, se tiene un residuo en el composito 50:50 de 17.78 y un residuo en el composito 85:15 de 17.79%.

Obtención de un compuesto arcilloso de almidón y acrilamida
y estudio de sus propiedades

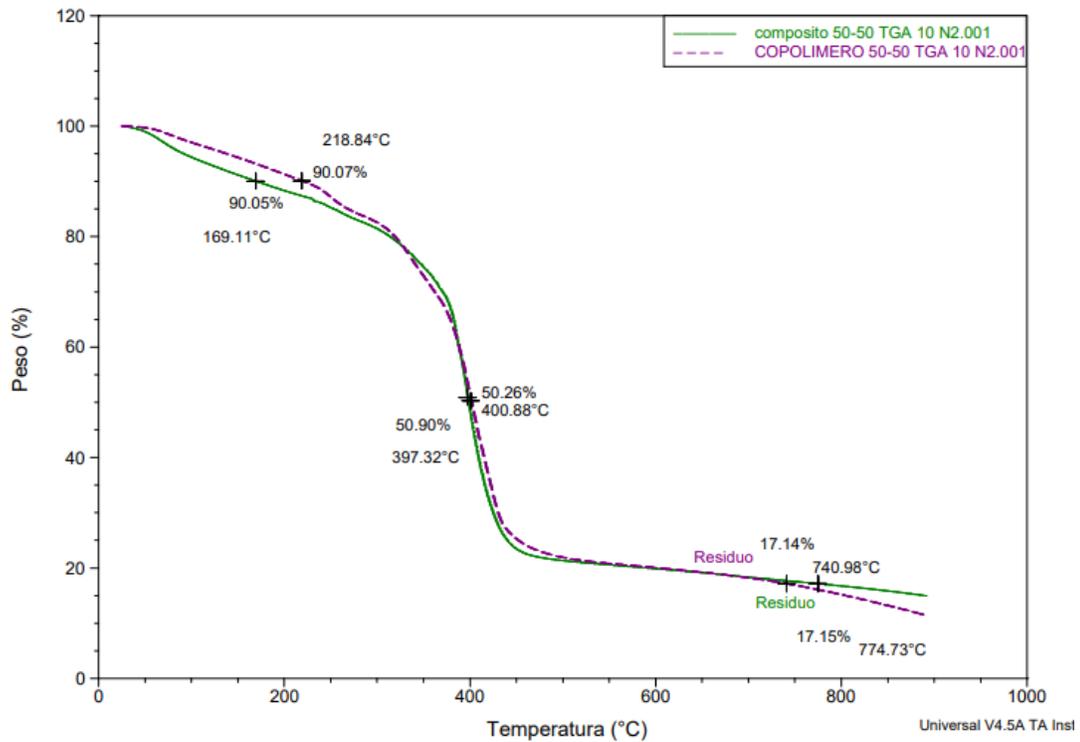


Figura 3.13 Termograma (ATG) del copolímero y el compuesto 50:50.

Por otra parte, en la Figura 3.13, del copolímero y el compuesto 50:50 se observa una pérdida para el copolímero 50:50 de 9.93% cuando se lleva a una temperatura de 218.84 °C, mientras que en el compuesto 50:50 se observa una pérdida de 9.95% a una temperatura 169.11 °C, lo que demuestra que ambos materiales son térmicamente muy estables. En la segunda etapa se observa una pérdida en el copolímero 50:50 de 49.74%, se aprecia la degradación a 400.88 °C y en el segundo una pérdida de 49.1 °C y una degradación de 397.32 °C. Por último, se tiene un residuo en el copolímero 50:50 de 17.14 y un residuo en el compuesto 50:50 de 17.15%.

Obtención de un compuesto arcilloso de almidón y acrilamida
y estudio de sus propiedades

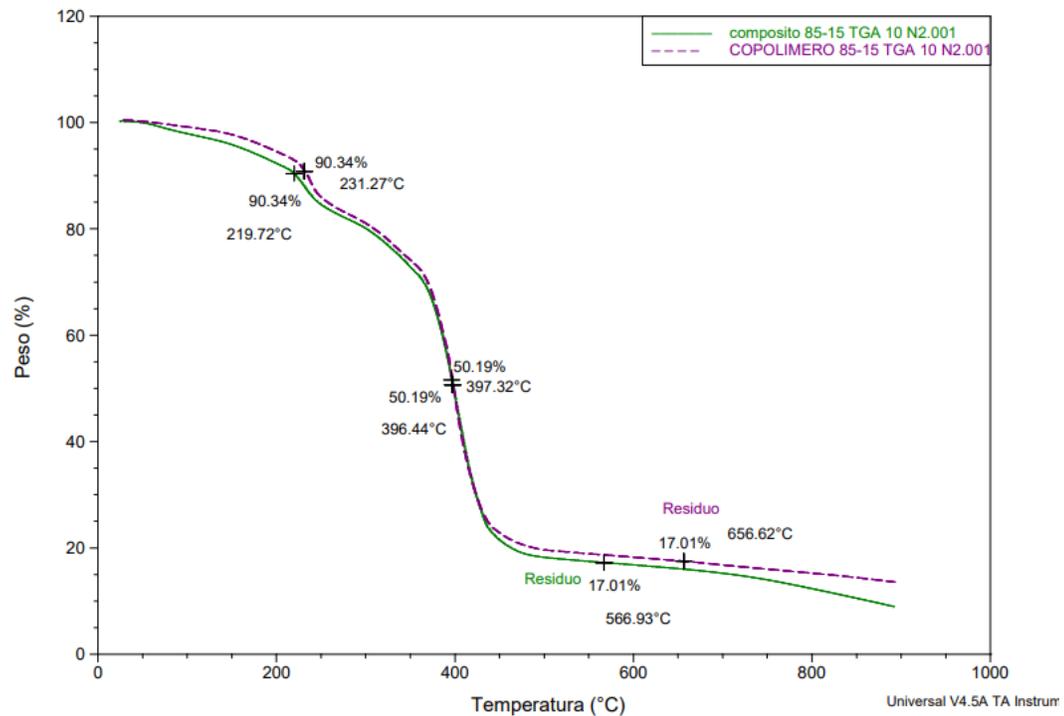


Figura 3.14 Termograma (ATG) del copolímero y el compuesto 85:15.

Por otra parte, en la Figura 3.14, del copolímero y el compuesto 85:15 se observa una pérdida para el copolímero y 85:15 de 9.66% cuando se lleva a una temperatura de 231.27 °C en el copolímero 50:50 y a 219.72°C en el compuesto 85:15, lo que demuestra que ambos materiales son térmicamente muy estables. En la segunda etapa se observa una pérdida en el copolímero 85:15 de 49.81%, se aprecia la degradación a 397.32°C y en el segundo una degradación de 396.44 °C. Por último, se tiene un residuo en el copolímero y compuesto 85:15 de 17.01%.

3.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

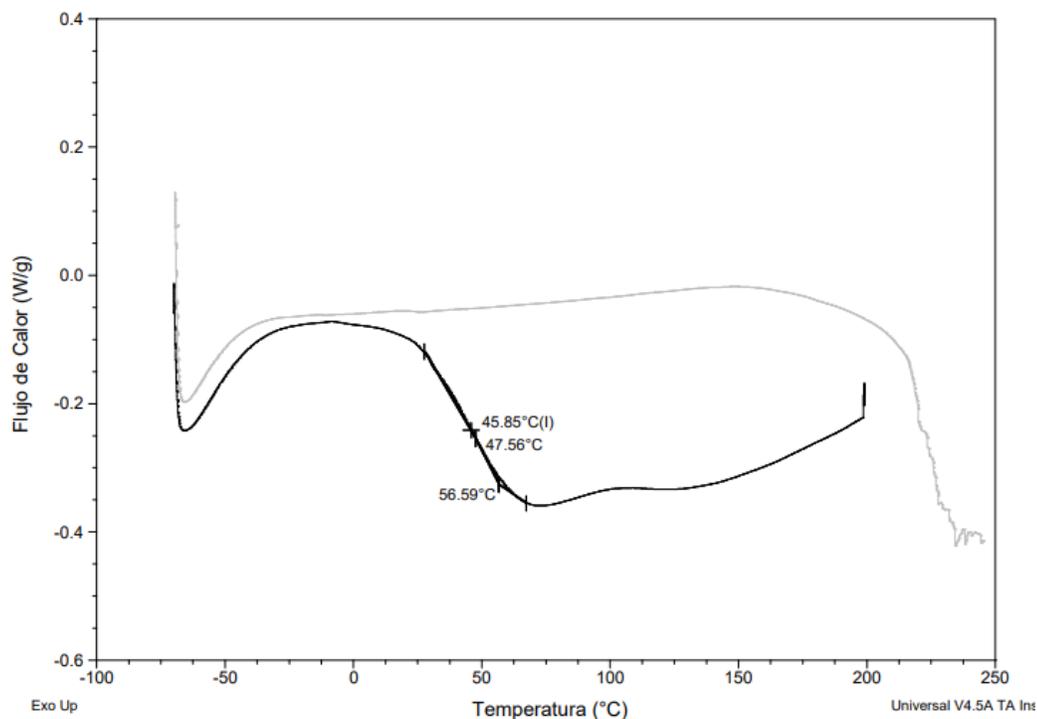


Figura 3.15 Termograma de calorimetría diferencial de barrido, DSC, del copolímero p(AAm-co-Alm) en una proporción de 50:50.

En la Figura 3.15 en el termograma de DSC del copolímero 50:50, podemos apreciar la aparición de una endoterma alrededor de 56.59 °C que se debe a la fusión. Además, se observa el valor de la transición vítrea (T_g) del copolímero a 45.85 °C. Este valor está influenciado por la cantidad de entrecruzante, ya que a menor cantidad de BIS disminuye la T_g , esto se debe a que la transición vítrea aparece en los polímeros amorfos y existe el criterio de que cualquier factor que dificulte la movilidad molecular de la cadena polimérica tiende a incrementar la T_g (Solís, 2017).

Obtención de un compuesto arcilloso de almidón y acrilamida
y estudio de sus propiedades

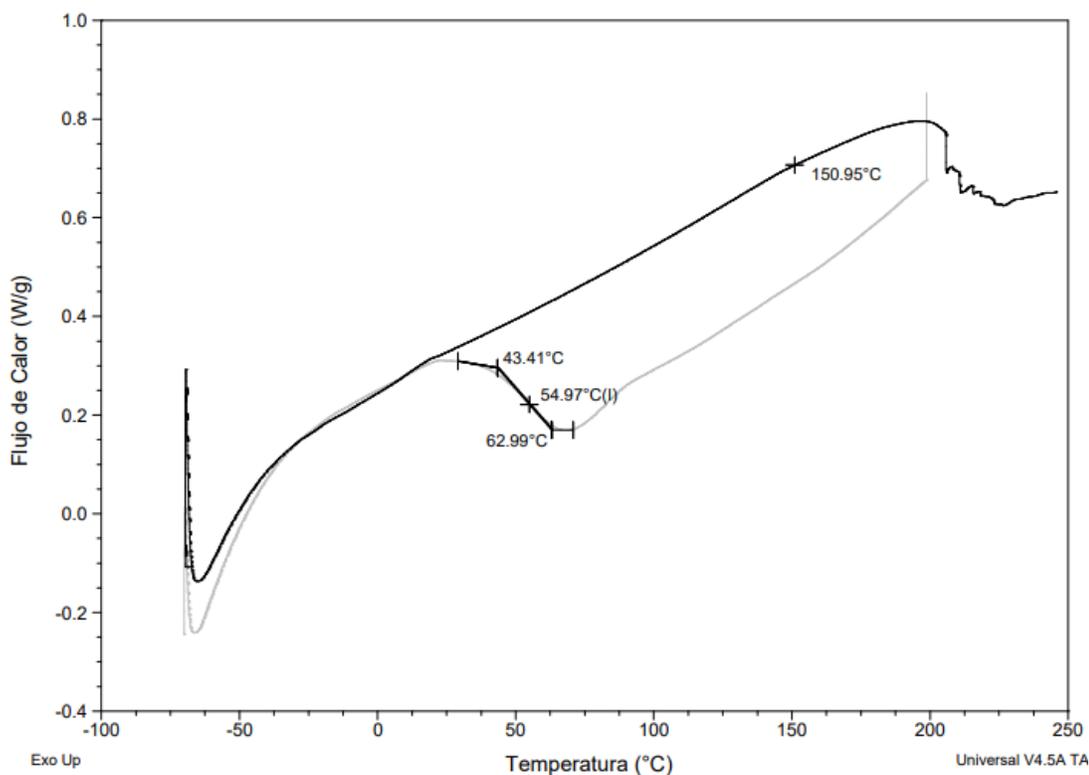


Figura 3.16 Termograma de calorimetría diferencial de barrido, DSC, del copolímero p(AAm-co-Alm) en una proporción de 85:15.

En la Figura 3.16, en el termograma de DSC del copolímero 85:15, se llevaron a cabo dos calentamientos, en el primero se puede apreciar la aparición de una endoterma que se encuentra a una temperatura de 56.59 °C que se debe a la fusión, con un flujo de calor de 0.2995 W/g. Se presenta una Tg de 54.97 °C en el segundo calentamiento.

3.9 Método de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

3.9.1 Determinación del área específica por el método BET para el compuesto en proporción 50:50.

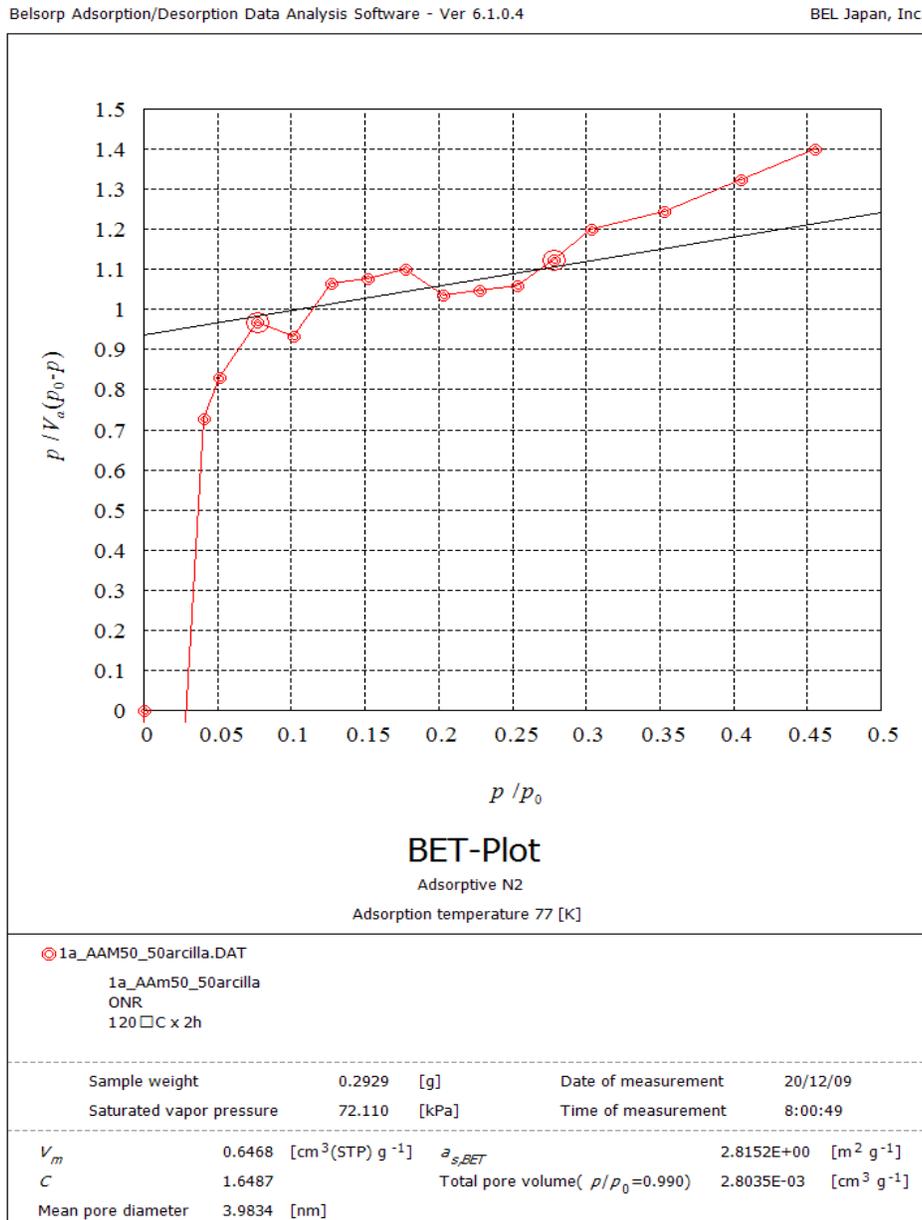


Figura 3.17. BET del compuesto en proporción 50:50.



En la Figura 3.17 los valores encontrados para el área específica, volumen y diámetro de poro del composito 50:50 analizada por el método BET, se muestran en la Tabla 3.3. El valor del diámetro de poro estimado fue de 3.9834 nm, lo cual lo ubica dentro del intervalo de materiales mesoporosos cuyo rango se encuentra entre 1 y 25 nm, según la clasificación de la IUPAC, como lo menciona Worch (2012). La presencia de HDTMA en las galerías de la arcilla, también incrementa el espacio basal; por ejemplo, Zhao *et al.*, 2017 reportaron que el incremento pudo ser alrededor de 7 Å y es en este espacio, donde probablemente se hubieran alojado las moléculas del metronidazol (con tamaño aproximado = 5 Å, según lo reportado por Do, 2000), durante el proceso de adsorción.

Tabla 3.3 Datos obtenidos por el método BET para el composito 50:50.

Parámetro	Composito 50/50
S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	2.8152
V_P ($cm^3.g^{-1}$)	0.6468
D_P (nm)	3.9834

Donde: S_{BET} : área específica, V_P : volumen total de poro, D_P : diámetro promedio de poro.

3.9.2 Determinación del área específica por el método BET para el compuesto 85:15.

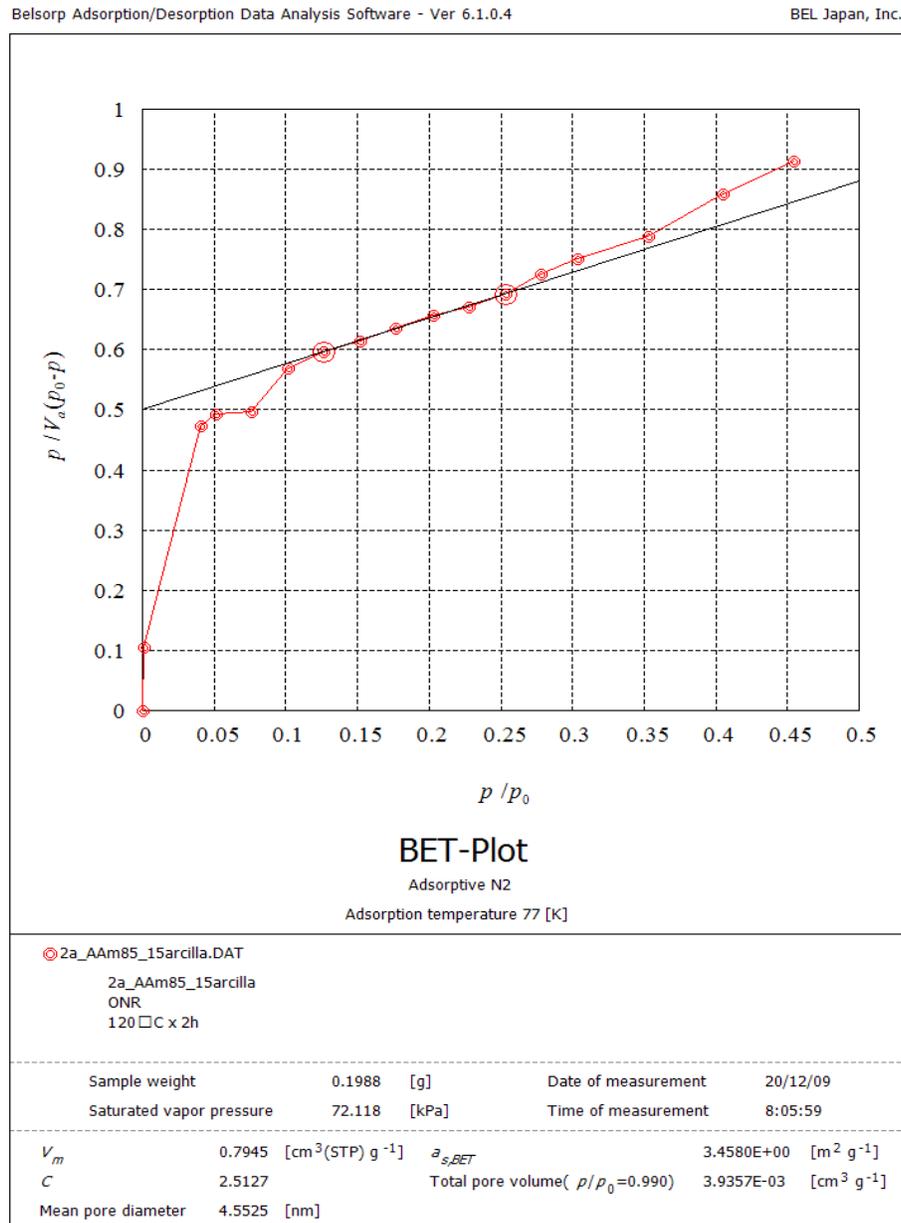


Figura 3.18. BET del compuesto en proporción 85:15.



En la Figura 3.18 los valores encontrados para el área específica, volumen y diámetro de poro del composito 85:15 analizados por el método BET, se muestran en la Tabla 3.4. El valor del diámetro de poro estimado fue de 4.5525 nm, lo cual los ubica dentro del intervalo de mesoporo que se encuentra entre 1 y 25 nm según la clasificación de la IUPAC como lo menciona Worch (2012). Cuando los poros como en el caso de materiales laminares, la forma del gráfico es como el de la de la Figura 3.18. El gráfico es lineal para bajos valores de la presión de vapor relativa p/p_0 , luego se produce una desviación de la linealidad con una disminución de la pendiente, que se observa como una curvatura negativa (Gregg, *et al.*, 1995).

Tabla 3.4 Datos obtenidos por el método BET para el composito 85:15.

Parámetro	Composito 85/15
S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	3.4580
V_P ($cm^3.g^{-1}$)	0.7945
D_P (nm)	4.5525

Donde: S_{BET} : área específica, V_P : volumen total de poro, D_P : diámetro promedio de poro.

3.9.3 Determinación del área específica por el método BET para el copolímero 50:50.

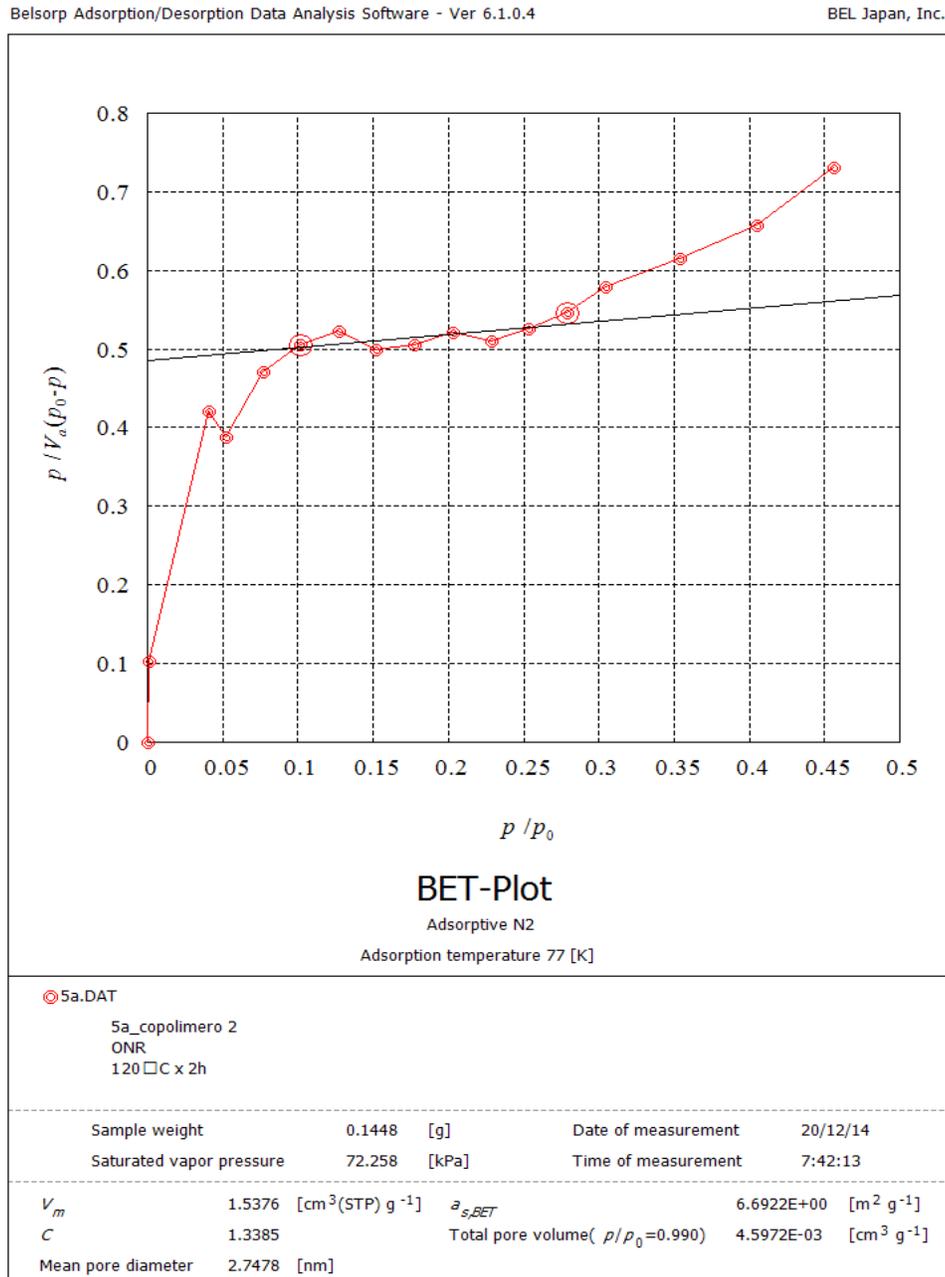


Figura 3.19 BET del copolímero en proporción 50:50.



Los valores encontrados para el área específica, volumen y diámetro de poro del copolímero analizado por el método BET, se muestran en la Tabla 3.5 El valor del diámetro de poro estimado fue de 2.7478 nm, lo cual los ubica dentro del intervalo de materiales mesoporosos que se encuentra entre 1 y 25 nm según la clasificación de la IUPAC, tal y como lo menciona Worch (2012).

Tabla 3.5 Datos obtenidos por el método BET para el copolímero.

Parámetro	Copolímero
S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	6.6922
V_P ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	1.5376
D_P (nm)	2.7478

Donde: S_{BET} : área específica, V_P : volumen total de poro, D_P : diámetro promedio de poro.

3.10 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

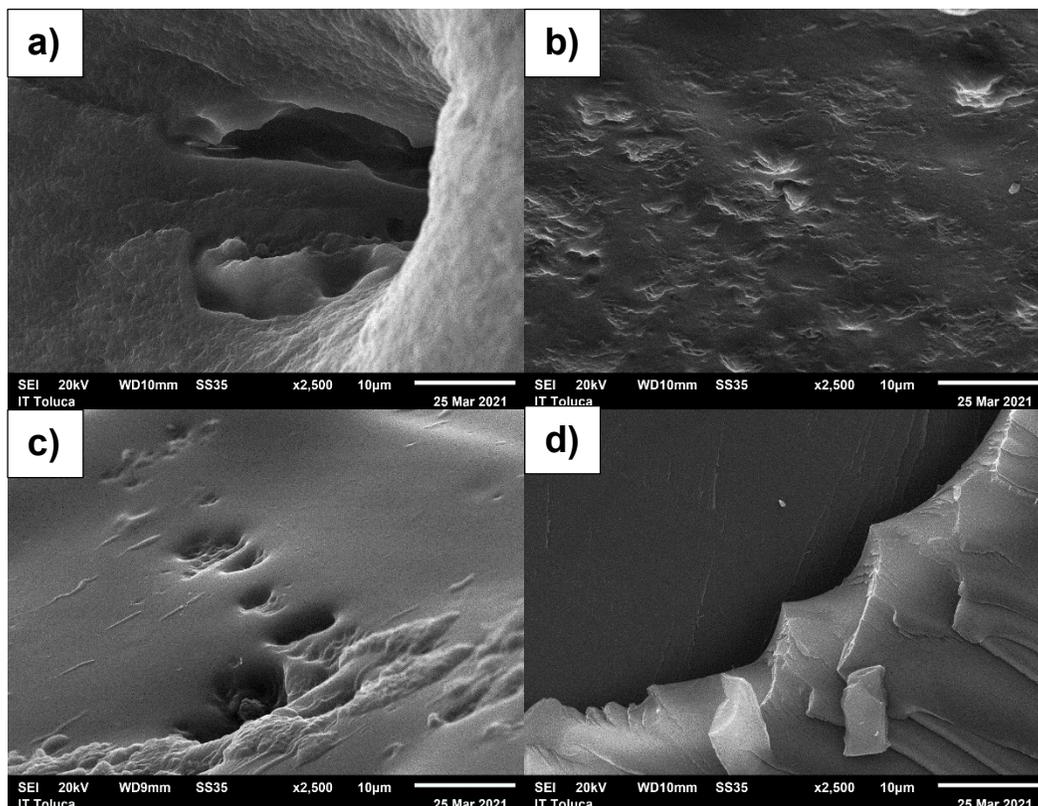


Figura 3.20 Imagen de MEB correspondiente a los materiales sintetizados:
a) copolímero 50:50, b) compuesto 50:50, c) copolímero 85:15 y d) compuesto 85:15
en aumento a 2500x y 20 kV.

La Figura 3.20 corresponden: a) copolímero 50:50, b) compuesto 50:50, c) copolímero 85:15 y d) compuesto 85:15 en aumento a 2500x. Como se puede apreciar, el copolímero de la Figura 3.20a tiene una superficie más homogénea, con respecto a la del compuesto de la Figura 3.20b. Estos cambios podrían atribuirse a la presencia del tensoactivo catiónico que no estaba presente en la estructura de la arcilla. También se observa, en todos los casos, partículas con morfología y tamaño variado, destacándose la forma de poros largos e irregulares con superficie plana. También se



puede observar que el composito de la Figura 3.20d tiene una superficie más regular en la imagen, en comparación con la imagen de la Figura 3.20c; este cambio podría atribuirse a la incorporación de la acrilamida en la estructura del material que no estaba presente anteriormente. (Ramírez *et al.*, 2019).

Por otra parte, en la Tabla 3.6 se presenta el análisis EDS del copolímero 50:50 y 85:15 y los compositos 50:50 y 85:15. En ambos casos, se puede observar que hay una disminución en el porcentaje del carbono y un aumento en el porcentaje del nitrógeno y una disminución con respecto al oxígeno en el composito en proporción 50:50, esto debido a la incorporación del surfactante catiónico en el espacio interlaminar de la arcilla.

Tabla 3.6 Resultados del análisis EDS de los copolímeros en relación 50:50, 85:15 y de los compositos 50:50 y 85:15, respectivamente.

Muestra	Porcentaje atómico		
	C (%)	O (%)	N (%)
Copolímero 50:50	53.77	27.25	18.98
Composito 50:50	43.88	21.40	33.18
Copolímero 85:15	57.96	25.77	16.27
Composito 85:15	51.24	27.43	21.33



IV. Conclusiones y recomendaciones

- Los valores obtenidos en la CIC muestran que la arcilla natural presentó una CIC de 34.79 mEq/100 g, de acuerdo con lo reportado en la literatura, la CIC oscila entre 20 y 35 mEq/100 g para una sepiolita, la variación podría deberse a la composición del mineral. Por lo que se concluye que los resultados de la CIC son similares en las tres réplicas.
- La capacidad de hinchamiento de los polímeros sintetizados está influenciada por el porcentaje de monómero hidrófilo. Se puede observar que a partir de las 48 h que las muestras de copolímero p(Alm-co-AAm) han alcanzado el límite máximo de absorción de moléculas de agua dentro de su estructura de red. La morfología de los hidrogeles muestra la existencia de canales que facilitan la migración del disolvente. Además, al sintetizar el copolímero p(AAm-co-Alm) se comprueba que la arcilla como parte de la estructura del composito es importante ya que mejora la resistencia de estos al contacto con el agua.
- En las figuras del análisis de los espectros de IRTF se comprueban los espectros de los copolímeros y compositos, observando las bandas específicas para las amidas primarias, se confirma la presencia de la vibración de estiramiento del enlace C-H, lo cual indica el ordenamiento de corto alcance a nivel de los enlaces en la estructura de los almidones y en los compositos se puede observar la banda que corresponde metilo y metileno de la cadena alifática del HDTMA.



- De acuerdo con el análisis termogravimétrico la cantidad de agua absorbida disminuyó cuando la arcilla se modificó con el surfactante HDTMA-Br, 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, también al obtener el valor del diámetro de poro se encontró ubicado dentro del intervalo de materiales mesoporosos que se encuentra entre 1 y 25 nm según la clasificación de la IUPAC.
- Con respecto al área específica, la arcilla natural tuvo una mayor en comparación con la arcilla modificada con el surfactante HDMTA-Br, debido a que los sitios activos disponibles fueron ocupados por el surfactante, también se observó que el composito tiene una superficie más regular en comparación con la imagen del copolímero.
- El objetivo fue cumplido, al sintetizar un composito polímero-arcilloso con base en almidón y acrilamida y con una arcilla tipo bentonita, se estudió la incorporación de esta, sus características térmicas, morfológicas y estructurales de los copolímeros y compositos.

Recomendaciones

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

1. Se sugiere probar los materiales adsorbentes para realizar una evaluación de la adsorción del compuestos orgánicos de interés ambiental



Obtención de un composito arcilloso de almidón y acrilamida y estudio de sus propiedades

2. También se sugiere realizar los estudios de desorción para la regeneración de los materiales poliméricos y establecer el tiempo de vida útil que tienen dichos materiales.
3. Finalmente, por la situación actual ocasionada por la contingencia sanitaria a causa del virus SARS-CoV-2, Covid-19 y el tiempo limitado en las instalaciones del Laboratorio de Investigación de Ingeniería Ambiental (LIIA) no se logró realizar las pruebas de adsorción que estaban programadas, por lo que se recomienda evaluar la capacidad de sorción de los materiales sintetizados en disoluciones con diferentes concentraciones de MTZ.



FUENTES CONSULTADAS

Ahlich J., Serna C. y Serratosa J. (1975). Clays Clay Miner. *Revista The Clay Minerals Society*. The Editor Joseph W. Stucki. 23, 119.

Álvarez J. (2016). *Evaluación de la genotoxicidad in vitro de arcillas modificadas con silanos mediante el ensayo de micronúcleos*. Tesis profesional. 3-7.

Areizaga J., Milagros C., Elorza J. y Iruin J. (2010). *“Polímeros”*. Editorial Síntesis S.A. Edición: 1ª. 14-65.

Ayala S. (2012). *Introducción a los materiales cerámicos*. Editorial de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UAM, Morelia: Instituto Tecnológico de Morelia. Edición: 1ª. 3, 21-23.

Bejarano L., Rojas de Gáscue B., Prin J., Mohsin M., García A., Britt M., Rojas L., Ramírez M. y Katime I. (2008). Síntesis y estudio de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, poli (ácido acrílico) y ácido maleico como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 9(3). 112-120.

Benítez J., Lárez C. y Rojas de Gáscue B. (2015). Cinética de absorción y transporte del agua en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico. *Rev. LatinAm. Metal*. 35(2), 242-251.

Blanco A. (2010). Estudio de la dispersión y exfoliación de nanopartículas inorgánicas y modificación de polietileno con ácido itacónico aplicando ultrasonido durante la extrusión reactiva. *Revista Politécnica*. 36, 36-10.



Cedrón, M. y Robles A. (2011). III Certamen de Proyectos Educativos en Ingeniería Química en la UAL. 51-63.

Chacón C., Pérez N. y Sabino M. (2016). Efecto de la cantidad de fase interpenetrada lignocelulósica y la composición sobre el proceso de hinchamiento y síntesis de hidrogeles interpenetrados en base a acrilamida. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 17(4). 34-42.

Cordova, L.; Mashhadi, N.; Chen, M.; Mukherjee, D.; Taylor, K.; Biswas, N. (2016). "A short review of techniques for phenol removal from wastewater". *Water Pollution*. Springer. 2. 157-167. Canada.

Cortés J. (2013). Hidrogeles microestructurados de acrilamida y determinación de su capacidad de absorber agua y etanol. *Revista Química Nova*. 757-761.

De Souza M., Figueroa de Gil Y., Ramírez A., Prin J., Guzmán P., Otero B., Rodríguez C., Katime I. y Rojas de Gáscue B. (2014). Hidrogeles de poli (acrilamida): evaluación de su comportamiento en fluido fisiológico simulado (SBF). *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 15(4). 8-13.

Díaz de León-Martínez (2016). Síntesis de un polímero de impresión molecular para la extracción selectiva de MTZ en agua fortificada, obteniendo métodos de síntesis de partículas MIPs, para aplicaciones de los polímeros en impresión molecular. *Revista Elsevier*. 335. 10-21.

Foote, R. (2002). Effects of metronidazole, ipronidazole, and dibromochloropropane on rabbit and human sperm motility and fertility. *Reprod Toxicol* 16(6): 749-755.



Fried, J. (2014). *Polymer science & technology* 3^a ed. 101-116.

Frost, K., Kaminski, D., Kirwan, G., Lascaris, E. y Shanks, R., (2009). Crystallinity and structure of starch using wide angle X-Ray scattering. 78, 543-548.

González F. y Sabino M. (2009). Estudio de la capacidad de absorción de metales en efluentes líquidos usando hidrogeles de almidón. 97-98.

González, M. (2010). *Propiedades físicas y químicas de polímeros*. E.T.S.I.A. Universidad Politécnica de Madrid. 65-67.

González N., Prin J., Benítez J., Ramírez A., García A., Ramírez M., Sabino M. y Rojas de Gáscue B. (2011). Estudio de la cinética de difusión en hidrogeles sintetizados a partir de Acrilamida-co-ácido acrílico con turba y almidón vía calentamiento convencional y bajo radiación microondas. *Rev. LatinAm. Metal.* 35(2). 136-144.

Guibert J. (2011). Acrilamida trabajo presentado durante el Curso de Toxicología y Química Forense, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Belgrano. 6-12.

Hamidi, M., Azadi, A. y Rafiei, P. (2008). Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(15), 1638-1649.

Hernández-H. K., Illescas, J., Díaz-Nava, M., Martínez-Gallegos S., Muro-U. C., Ortega-A. R., Rodríguez-A. E., Rivera E. (2018). Preparation of nanocomposites for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions. *Revista Elsevier*. 211-217.



Hernández-M. M., Torruco-Uco, J., Chel-Guerrero L. y Betancur-Ancona D. (2008). Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 28(3). 11-13.

Herrera, C. (2013). *Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso*. Título profesional Facultad de Química UAEM. 8, 12, 16,23.

Hesse M., Meier H y Zeeh B. (2005). *Métodos espectroscópicos en Química Orgánica*. 2ª Ed. 45-60.

Illescas M., 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. 69-74.

Illescas J. y Burillo G. (2009). pH- and Temperature-Responsive Behavior of Comb-Type Graft Hydrogels of poly (acrylic acid) Synthesized Using Gamma Radiation. *Macromol. Mater. Eng.* 415-417.

Jjemba, P. K. (2002). The effect of chloroquine, quinacrine, and metronidazole on both soybean plants and soil microbiota. *Chemosphere. Revista Elsevier.* 1019-1025.

Kroschwitz, W. (1990). "Encyclopedia of Polymer science and engineering". 232.

Kümmerer, K. (2004). Resistance in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy.* 2, 311-320.



Quiñones R., Cruz R., Rivera José L., Chávez C., Mendoza A., Martínez R., Katime I. (2009). Liberación de ibuprofeno empleando hidrogeles de Poli(Carboximetil Celulosa-co-Acrilamida). *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 10(6), 289-292.

Martelli, A., A. Allavena, L. Robbiano, F. Mattioli and G. Brambilla (1990). Comparison of the sensitivity of human and rat hepatocytes to the genotoxic effects of metronidazole. *Pharmacol Toxicol. Revista Elsevier*. 370, 329-334.

Montoya J., Quintero V. y Lucas J. (2015). Caracterización de harina y almidón de frutos de banano Gros Michel. *Acta Agronómica*. 64 (1). e-ISSN 2323-0118, 12-17.

Neira G., Pinilla A., Henao J. (2011). Arcilla bentonítica modificada con quitosano para materiales compuestos biodegradables. *Revista Dyna*, 78(167), 32-49.

Obodozie O., Ebeshi U., Mustapha B., Kirim A., Ekpenyong M. and Inyang S. (2011). The effects of an investigational antimalarial agent, NIPRD-AM1 on the single dose pharmacokinetics of metronidazole in healthy human volunteers. *Revista Eur J Drug Metab Pharmacokinet*. 35(3-4), 103-108.

Ockham Guillermo. (2005) *Revista científica* Vol. 3, No. 2. Julio-Diciembre ISSN: 1794-192X

Ortiz, E. (2006). Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y metilcelulosa. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 7(4), 247-251.

Peñaranda J., López P. y Sabino M. (2009). Obtención de hidrogeles acrilamida/almidón/lignina para la absorción de metales pesados Cu^{2+} y Ni^{2+} *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. S2 (1), 106-108.



Ramírez A., Benítez. A., Rojas de Astudillo L. y Blanca de Gáscue R. (2016). FTIR, DSC, MEB Y MET. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 36 (2), 12-21.

Ramírez M., Meleán R., Mas, M. (2018). Estudio de la relación de las propiedades físico-químicas de la poliacrilamida y su adsorción en arcillas. *Revista Iberoamericana de Polímeros.* 19 (5), 207-216.

Ramírez Y., Illescas J., Rivera E. (2011). Synthesis and Characterization of poly (ethylene glycol) Diacrylate Copolymers Containing Azobenzene Groups Prepared by Frontal Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49 (8), 29-36.

Ramos A. (2006). Los residuos en la industria farmacéutica. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas.* 37(1), 25-31.

Robledo V., Velázquez M., Montañez J., Pimentel J., Vallejo A., López M. y Venegas J. (2017). Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano-industriales de Morelia, Michoacán, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental.* 33(2), 222-226.

Seymour, R. (2013). *Introducción a la Química de los Polímeros.* Editorial Reverté, S.A. 2da. Reimpresión. 186-192.

Solís E. y Ortiz M. (2017). *Síntesis y caracterización de compositos polímero-arcillosos a partir de NIPAAM, AAm, SPAK y nanoarcilla modificada.* Tesis Profesional. 22-31.



Soto D. y Oliva H. (2011). Métodos para preparar hidrogeles químicos y físicos basados en almidón: una revisión. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 32 (2), 154-159.

Stupenengo F. (2011). *Materiales Compuestos. Materiales y materias primas*. Tesis profesional. 7-26.

Sun M. (2017). *Evaluación de la capacidad de adsorción de las arcillas organofílicas para la adsorción de nitratos y nitritos en soluciones acuosas*. Tesis profesional. 3-8.

Urbina de Navarros C., Ramírez M., Bolívar G., Rodríguez R., Contreras D., Ramírez A., Princ J .L. y Rojas de Gáscuec B. (2016). Análisis morfológico comparativo de hidrogeles copolímeros por microscopía electrónica de barrido. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* S5: 20-23, 111-117.

Weber J., Godoi G., Meira de Souza L., Vieira L. (2017). Absorción de agua y propiedades mecánicas de compuestos poliméricos utilizando residuos de MDF (Medium Density Fiberboard). *Revista Scielo.* 5(10), 48-57.

Yuan P., Annabi-Bergaya F., Tao Q., Fan M., Liu Z., Zhu J., Chene T. (2008). A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared. *Revista Langmuir* 26(24), 9-16.

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. Revista Elsevier.* 90, 1-5.

Zuluaga H. (2017). *Introducción a la Química de Polímeros*. Editorial Universidad del Valle. 186-192.