

S.E.P

S.E.S.T.N.M

Tec.N.M

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS
ARCILLOSOS DE ALMIDÓN PARA LA REMOCIÓN DE FENOL”**

TESIS

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

PRESENTA:

**I.Q. VERONICA ROSENDO GONZÁLEZ
NÚMERO DE CONTROL: 0128M1743**

DIRECTOR DE TESIS:

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ

CO-DIRECTORA DE TESIS:

DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO 2019.



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Méx., 02/julio/2019

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-756/2019

DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
P R E S E N T E.

Por este medio comunicamos a usted que la Comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS ARCILLOSOS DE ALMIDÓN PARA LA REMOCIÓN DE FENOL", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental, presenta la C. VERÓNICA ROSENDO GONZÁLEZ con número de control 0128M1743 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ
DIRECTOR DE TESIS

DRA. MARÍA DEL CAMEN DÍAZ NAVA
CO DIRECTORA DE TESIS



DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ
CALLEGOS
REVISORA

DR. GUILLERMO CARBAJAL FRANCO
REVISOR

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

M. en C. ROSA ELENA ORTEGA AGUILAR
REVISORA

JLGR/magj



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





SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Metepec, Edo. de México, **05/julio/2019.**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-790/2019

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. VERÓNICA ROSENDO GONZÁLEZ
CANDIDATA AL GRADO DE MAESTRA
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL
PRESENTE.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS ARCILLOSOS DE ALMIDÓN PARA LA REMOCIÓN DE FENOL" la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión digital del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

Educación, integridad y ciencia



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL
DE MÉXICO

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

JLGR/magj



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



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar y como debe ser en todo y por todo, a ti Dios que nunca me abandonas, porque siempre me bendices en cada paso, reto o decisión; porque me regalas la vida y la salud; por la misericordia que me brindas para mantener firme mi voluntad y confianza para fijar y cumplir mis metas, gracias Señor mío, te amo.

Al Tecnológico Nacional de México, a través del Instituto Tecnológico de Toluca, específicamente al Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental (LIIIA) por la oportunidad para llevar a cabo mis estudios de Maestría en el área de posgrado, y por facilitarme las instalaciones para el desarrollo del proyecto de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada para la realización de los estudios de Maestría. Al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECyT), por la beca otorgada para la titulación y obtención del grado.

A mi director de tesis el Dr. Javier Illescas por confiar y creer en mi dándome una oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, agradezco su interés, su valioso tiempo, su orientación, calidez y apoyo incondicional. Muchas gracias.

A la Dra. María del Carmen Díaz por su apoyo como co-directora, por sus comentarios, sugerencias y por su tiempo. Sinceras gracias.

A mis revisores: M.C Rosa Elena Ortega, Dra. Sonia Gallegos y Dr. Guillermo Carbajal gracias por sus comentarios y sugerencias para la escritura de este documento.

A la Universidad Autónoma Nacional de México y al Instituto de Investigación en Materiales que me apoyaron con los análisis de caracterización para los materiales.

A todos mis compañeros y amigos con quienes conviví durante todo este proceso: Yaqui, Jaque, Lalo, Donovan, Miri y Dani; gracias por las risas y por los momentos inmemorables. Gaby, Sam, Anita, Dra. Erika y Jorge, hicieron especial mi estancia en el laboratorio. Guardo en mi memoria momentos invaluable.

DEDICATORIAS

Para ti papi adorado que sin saber empezamos este sueño juntos y al final del camino lo terminamos unidos con el corazón, tú en un mejor lugar y yo aquí echándole ganas por ambos. Te amo y ruego a Dios cada día que me de la facultad de guardar intacto tu recuerdo. Fuiste, eres y seguirás siendo mi ejemplo de fortaleza y humildad. Hasta donde quiera que estés papi, éste logro fue por ti, por favor nunca me dejes seguir avanzando sola.

A mi nene Robis, eres mi más grande motivo de felicidad, de superación y de constancia, por ti cada respiro vale la pena, cada desvelo, cada prueba, cada éxito y cada aprendizaje. Todo lo que emprendo ahora lo hago pensando en ti mi amor chiquito, eres la alegría personificada, desde el primer momento te imagine y sabía que serias mi bebesito adorado, nunca lo dude. Dios me ama demasiado por que me bendice con tu presencia y confía en mi para cuidarte. Gracias a ti se lo que significa ser madre, simplemente te amo vida mía.

Para ti Roberto, mi compañero, mi apoyo, mi esposo. Gracias por acompañarme en este proceso, agradezco tu paciencia, tu confianza, pero sobre todo tu amor por mi y por nuestro bebe. Eres quien alimenta mi corazón dándole seguridad y valor al sentirse amado. Besos mi corazón.

A mi familia (Mami, Bere y Sergio): especialmente a ti mami, sabes que te amo profundamente. Gracias por creer en mí, por amarme y por enviarme tu bendición siempre. No imaginas lo que significas para mi hermosa, Dios también me dio a la mejor de todas las madres. Bere sin tu apoyo nunca lo hubiera logrado, Robis tiene a su segunda madre en ti, no tengo palabras hermanita.

Abuelita, para ti, que desde siempre me has acompañado en mi infancia y adolescencia, etapas cruciales para todo ser humano y desde el día de tu partida de este mundo, ahora y por siempre como mi ángel protector. Te amo mamita.

RESUMEN

En este trabajo se describe la síntesis de nanocompositos polímero-arcillosos, los cuales se obtuvieron a partir de materiales naturales: el almidón y una arcilla tipo montmorillonita, la cual fue modificada con un surfactante orgánico, derivado de una sal cuaternaria de amonio, para cambiar su naturaleza de hidrofílica a organofílica, y fueron sometidos a una reacción de entrecruzamiento con tres diferentes agentes entrecruzantes: glicerol, trimetafosfato de sodio (TMPS) y epiclorhidrina (EPI). Los materiales fueron caracterizados mediante varias técnicas: porcentaje de hinchamiento, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS), análisis termogravimétrico (ATG), calorimetría diferencial de barrido (CDB), análisis de área específica por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET), y punto de carga cero (PCC). Después, con el propósito de evaluar la capacidad de adsorción de los nanocompositos sintetizados, se llevaron a cabo pruebas de adsorción, poniendo en contacto los materiales con soluciones de fenol a diferentes valores de pH: sin ajuste inicial, a un valor de 6.7, y ajustado a un valor de 12, a diferentes tiempos de contacto. A partir de estos experimentos se evaluó la capacidad de adsorción de fenol en los materiales, con el propósito de explicar las posibles interacciones que pudieran describir el fenómeno de adsorción presente entre el adsorbato (fenol) y el adsorbente (nanocomposito). A partir de los resultados conseguidos, el nanocomposito sintetizado con la EPI como agente entrecruzante, fue con el que se obtuvieron mejores resultados, tanto en las propiedades medidas por las diferentes técnicas de caracterización, como en sus capacidades de adsorción, en comparación con los materiales sintetizados utilizando los otros agentes entrecruzantes.

ABSTRACT

This work describes the synthesis of polymer-clay nanocomposites, which were obtained from natural materials: starch and a montmorillonite-type clay mineral. Particularly, this mineral was modified with an organic surfactant, derived from a quaternary ammonium salt, switching its nature from hydrophilic to organophilic. Afterwards, both the starch and the organo-modified clay were cross-linked with three different cross-linking agents: glycerol, sodium trimetaphosphate (TMPS) and epichlorhydrin (EPI). The obtained materials were characterized by means of their swelling percentage, X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Specific Area Analysis by the Brunauer, Emmett and Teller method (BET), and the Point of Zero Charge (PZC). Subsequently, with the purpose to evaluate the phenol adsorption capacity of the materials, a kinetics experiment was carried out which consisted on the preparation of phenol solutions, without a pH adjustment value, *i.e.* 6.7, and with an adjusted pH value, *i.e.* 12, and at different contact times. Also, from these set of experiments, the adsorption velocity was determined and the resulting behavior during the removal was analyzed. Moreover, it was possible to describe the adsorption phenomenon present through the interaction between the adsorbate (phenol) and the adsorbent (nanocomposite). From these set of results, it was concluded that the synthesized nanocomposite, with EPI as the cross-linking agent, demonstrated a better performance than those synthesized with other cross-linker agents; and, they presented higher phenol removal capacities in comparison with the synthesized materials with other cross-linkers agents.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	3
1.1 Contaminación del agua por compuestos fenólicos.....	3
1.1.1 Fenol: características y propiedades.....	3
1.2 Métodos de tratamiento para la remoción de fenol en efluentes de descarga.....	5
1.2.1 Adsorción.....	6
1.2.2 Partición.....	10
1.3 Materiales compuestos en escala nanométrica (nanocompositos).....	11
1.3.1 Tipos y clasificación.....	11
1.3.2 Fase continua	12
1.3.2.1 Almidón.....	13
1.3.3 Fase dispersa	17
1.3.3.1 Arcillas.....	18
1.4 Reticulación y agentes entrecruzantes del almidón.....	22
1.4.1 Glicerol.....	23
1.4.2 Ácido cítrico (AC).....	24
1.4.3 Trimetafosfato de sodio (STMP).....	25
1.4.4 Epiclorhidrina (EPI).....	25
1.5 Técnicas de caracterización.....	26
1.5.1 Difracción de rayos X (DRX).....	27
1.5.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IRTF).....	27
1.5.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS).....	28
1.5.4 Determinación de área específica por el método Brunauer, Emmet y Teller (BET).....	28
1.5.5 Análisis termogravimétrico (ATG) y Calorimetría diferencial de barrido (CDB)..	29
1.5.6 Fundamento de una curva de calibración.....	30
1.5.7 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).....	31
2. MÉTODO	33
2.1 Materiales.....	34

2.1.1	Arcilla natural (AN) y su modificación a organoarcilla (OA) con bromuro de hexadecil trimetil amonio (HDTMA-Br).....	34
2.1.2	Materiales a base de almidón: Películas y cristales.....	35
2.1.3	Síntesis de nanocompositos almidón-organoarcilla (NC).....	35
2.2	Caracterización de los materiales arcillosos y de los nanocompositos arcillosos de almidón.....	38
2.2.1	Punto de carga cero de los materiales (AN, OA, PA _E y NC _E).....	38
2.2.2	Determinación del porcentaje de hinchamiento (PA _E y NC _E).....	39
2.2.3	Difracción de rayos X (DRX) de los minerales AN y OA.....	39
2.2.4	Área específica y estimación del volumen y tamaño de poro (análisis BET) para los minerales AN y OA	40
2.2.5	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IRTF) de los materiales (AN, OA, PA _E y NC _E).....	40
2.2.6	Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental (EDS) de los materiales AN, OA, PA _E y NC _E	38
2.2.7	Análisis termogravimétrico (ATG) y Calorimetría diferencial de barrido (CDB) de los minerales AN y OA, de la película de almidón PA _E y de los nanocompositos reticulados con EPI (NC _E).....	41
2.3	Curva de calibración de fenol.....	41
2.3.1	Preparación de soluciones estándar de fenol.....	42
2.3.2	Construcción de curva de calibración fenol	42
2.4	Remoción de fenol.....	43
3.	RESULTADOS	44
3.1	Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla natural EXQU (AN).....	46
3.2	Punto de carga cero de los materiales AN, OA, PA _E y NC _E	47
3.3	Porcentaje de hinchamiento de los materiales sintetizados (PA _E y NC _E).....	48
3.4	Difracción de rayos X de los materiales arcillosos AN y OA.....	49
3.5	Área específica por el método BET para los materiales arcillosos AN y OA.....	51
3.6	Espectroscopia de infrarrojo de los materiales AN, OA, PA _E y NC _E	52
3.7	Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Análisis elemental (EDS) de los materiales AN, OA, PA _E y NC _E	55

3.8	Análisis termogravimétrico (ATG) y calorimétrico de los materiales (CDB).....	59
3.8.1	ATG de los minerales AN y OA.....	59
3.8.2	ATG de los materiales sintetizados PA _E y NC _E	61
3.8.3	Análisis calorimétrico (CDB) de la PA _E	62
3.8.4	Análisis calorimétrico (CDB) del NC _E	63
3.8.5	Comparación análisis calorimétrico (CDB) de PA _E y NC _E	64
3.9	Curvas de calibración de fenol.....	65
3.10	Remoción de fenol.....	68
3.10.1	Prueba de remoción con solución de fenol sin ajuste inicial de pH (6.7).....	68
3.10.2	Prueba de remoción con solución de fenol y ajuste inicial a pH=12.....	70
3.11	Capacidad de remoción de los materiales.....	71
4.	CONCLUSIONES	75
5.	RECOMENDACIONES	77
6.	REFERENCIAS	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Representación del proceso de adsorción.....	6
Figura 1.2	Representación esquemática de la morfología de los NCPA.....	12
Figura 1.3	Diseño de la estructura básica de (a) unidades de glucosa, (b) amilosa y (c) amilopectina en los gránulos de almidón.....	14
Figura 1.4	Estructura atómica del mineral de arcilla: arreglo de lámina 2:1.....	19
Figura 1.5	Agregación de cadenas alquílicas en las capas de silicatos: a) monocapa; b) bicapa; c) monocapa tipo parafina y d) bicapa tipo parafina.....	21
Figura 1.6	Interacción del HDTMA sobre la superficie de la arcilla.....	22
Figura 1.7	Representación esquemática del enlace de hidrógeno entre el almidón y el glicerol.....	23
Figura 1.8	Mecanismo de la reacción de entrecruzamiento de almidón con ácido cítrico.....	24
Figura 1.9	Entrecruzamiento de almidón con STMP.....	25
Figura 1.10	Esquema de la reacción de un polisacárido con EPI en medio básico.....	26
Figura 2.1	Metodología para el desarrollo del proyecto de investigación.....	33
Figura 3.1	Identificación de los materiales sintetizados usando EPI como agente entrecruzante.....	45
Figura 3.2	PCC de los minerales arcillosos AN, OA y de los materiales sintetizados PA _E y NC _E	48
Figura 3.3	Porcentaje de hinchamiento película de almidón (PA _E) y nanocomposito (NC _E) con 10% en peso de organoarcilla (OA).....	49
Figura 3.4	Difractogramas DRX de los minerales: arcilla natural (AN) y organoarcilla (OA) y surfactante HDTMA.....	50
Figura 3.5	Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ en las muestras de arcilla natural (AN) y modificada (OA).....	52
Figura 3.6	Espectros IRTF de los minerales arcillosos y el surfactante HDTMA.....	53

Figura 3.7	Espectros IRTF de los materiales sintetizados, película de almidón (PA _E) y nanocomposito (NC _E).....	54
Figura 3.8	Micrografías MEB de los minerales de arcilla a) natural (AN) y b) modificada (OA), aumento 1000X.....	56
Figura 3.9	Micrografías MEB: a) y b) almidón soluble en polvo entrecruzado con EPI 1% en peso.....	57
Figura 3.10	Micrografías MEB: e) película de almidón (PA _E) a 5000X y f) nanocomposito (NC) a 3500X.....	58
Figura 3.11	Termograma (ATG) de los minerales arcillosos (AN y OA) y HDTMA.....	60
Figura 3.12	Termograma (ATG) de la película de almidón (PA _E) y del nanocomposito entrecruzado con EPI 1% en peso (NC _E).....	62
Figura 3.13	Termograma (CDB) de la película de almidón (PA _E): primer y segundo ciclo de calentamiento.....	63
Figura 3.14	Termograma (CDB) del nanocomposito (NC _E): primer y segundo ciclo de calentamiento.....	64
Figura 3.15	Termograma (CDB) comparación del segundo ciclo de calentamiento entre PA _E y NC _E	65
Figura 3.16	Barridos de soluciones de fenol (concentración 5 mg/L) en el espectrofotómetro UV-Vis, intervalo de pH entre 2 y 12.....	66
Figura 3.17	Curva de calibración de fenol en disoluciones acuosas sin ajuste de pH (6.7).....	67
Figura 3.18	Curva de calibración de fenol en disoluciones acuosas con ajuste a pH 12.....	68
Figura 3.19	Capacidad de remoción de los materiales a cuatro tiempos diferentes y sin ajuste de pH en la solución de fenol.....	72
Figura 3.20	Capacidad de remoción de los materiales a cuatro tiempos diferentes con ajuste a pH=12 en la solución de fenol.....	73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Estructura, propiedades fisicoquímicas y diagrama de especiación química del fenol	4
Tabla 1.2	Clasificación de métodos para remoción de fenol según su concentración	5
Tabla 1.3	Materiales adsorbentes de fenol y/o compuestos fenólicos.....	8
Tabla 1.4	Contenido de amilosa y amilopectina en almidones obtenidos de distintas fuentes naturales.....	15
Tabla 1.5	Tamaños aproximados del gránulo de almidón según el tipo de cereal.....	15
Tabla 1.6	Estudios sobre el uso de almidón en la remoción de contaminantes del agua.....	17
Tabla 3.1	Nomenclatura de materiales.....	44
Tabla 3.2	CIC obtenida para la arcilla natural EXQU (AN).....	46
Tabla 3.3	Comparación de la CIC para adsorbentes de tipo mineral.....	47
Tabla 3.4	Datos obtenidos por el método BET para los minerales arcillosos.....	51
Tabla 3.5	Resultados EDS del mineral de arcilla natural EXQU (AN) y organoarcilla (OA).....	56
Tabla 3.6	Resultados EDS de la película de almidón (PA _E) y del nanocomposito (NC _E) con 1% en peso de EPI.....	59
Tabla 3.7	Porcentajes de remoción y pH final de la solución de fenol sin ajuste inicial de pH (6.7).....	69
Tabla 3.8	Porcentajes de remoción y pH final de la solución de fenol con ajuste inicial a pH=12.....	70

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la problemática sobre la contaminación del agua por compuestos orgánicos, como es el caso del fenol y sus derivados, 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).

La necesidad por contribuir a la disminución de uno de los conflictos más severos que aqueja al planeta, como lo es la contaminación del agua, ha permitido que, mediante el trabajo de investigadores de diferentes partes del mundo, se implementen o se mejoren técnicas químicas encaminadas a la prevención, disminución y/o control de la contaminación del agua a partir del empleo de materiales biodegradables.

Por años se ha dedicado tiempo y esfuerzo al estudio de técnicas químicas para la mejora de las propiedades de los biopolímeros siendo el almidón, el quitosano, la celulosa, el alginato y las carrageninas los de mayor interés dadas sus ventajas en cuanto a su disponibilidad en la naturaleza, factibilidad de bajas emisiones de dióxido de carbono en su proceso de producción y bajos costos (Ahmed *et al.*, 2012). Cabe mencionar que éstos pueden ser modificados a partir del empleo de agentes entrecruzantes con la finalidad de obtener materiales con propiedades mecánicas mejoradas que permitan su aplicación en procesos para tratamiento de agua como, por ejemplo, la adsorción.

Por otra parte, la nanociencia es el estudio del fenómeno y la manipulación de los materiales a escala atómica, molecular y macromolecular, donde las propiedades difieren significativamente de los de mayor escala (Mendoza y Rodríguez, 2007). La nanotecnología se centra en el diseño, caracterización, producción y aplicaciones de estructuras, dispositivos y sistemas mediante el control de la forma y el tamaño

a escala nanométrica. En los últimos años, ha tenido mucha atención la aplicabilidad de nanocompositos como materiales adsorbentes con el fin de eliminar sustancias tóxicas y nocivas de aguas residuales. Estudios en la materia reportan diferentes vías que permiten la obtención de nanopartículas de almidón ($C_6H_{10}O_5$), que es un polímero natural, renovable y biodegradable sobre el cual se centra el trabajo de investigación (Ahmed *et al.*, 2012).

El objetivo de la presente investigación fue el de sintetizar y caracterizar nanocompositos arcillosos de almidón y evaluar su capacidad de adsorción de fenol.

Como hipótesis se planteó lo siguiente: La modificación química del polímero biodegradable (almidón) y de una arcilla del tipo montmorillonita, favorece la obtención de nanocompositos arcillosos de almidón con propiedades morfológicas y térmicas mejoradas, que beneficiarán la remoción de fenol presente en una disolución acuosa.

En la primera sección se mencionan los fundamentos que de forma muy general describen la problemática de la contaminación del agua por compuestos fenólicos, también se citan brevemente algunos agentes de entrecruzamiento para la modificación del almidón y sus aplicaciones, resaltando su uso como un material adsorbente. A forma de resumen se detallan las principales consideraciones a tomar en cuenta durante el proceso de síntesis de dichos materiales; enseguida se detallan las etapas experimentales realizadas como parte del método, además como parte de la caracterización de los materiales sintetizados se enfatiza en las técnicas analíticas e instrumentos empleados en los experimentos. A continuación, se presentan los resultados obtenidos y una discusión correspondiente a cada uno de estos. Finalmente se describen las conclusiones que están sustentadas por todo el trabajo experimental que se realizó, así como las fuentes consultadas y los anexos.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Contaminación del agua por compuestos fenólicos

El conflicto de la contaminación que sufre el agua como consecuencia de las actividades de tipo antropogénico e industrial ha provocado el estudio y desarrollo de nuevas técnicas y/o procesos encaminados a la prevención, disminución y control de dicho fenómeno de carácter negativo y perjudicial a este recurso natural no renovable, pero indispensable para la vida en el planeta. Además, la contaminación del agua es un factor limitante tanto para el desarrollo económico como para el desarrollo social de las poblaciones afectadas.

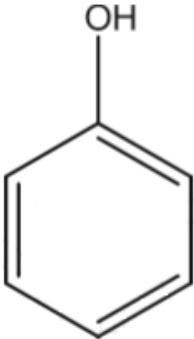
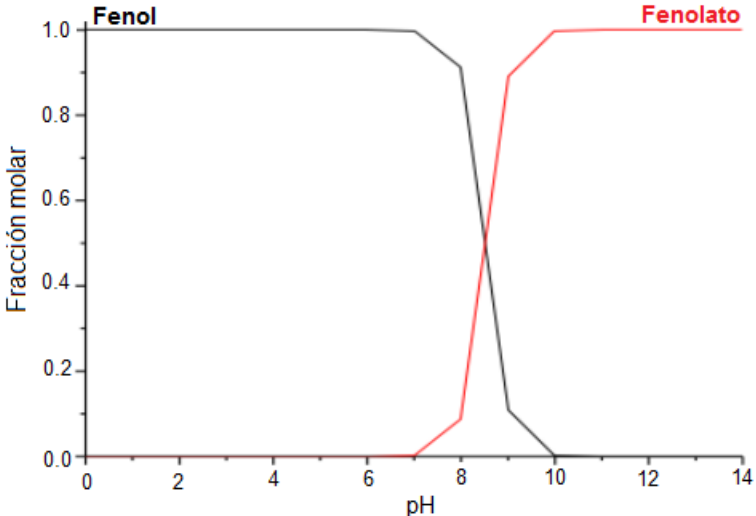
Dentro de aquellos compuestos orgánicos que son considerados contaminantes tóxicos, comúnmente se incluyen aquellos que surgen como residuos de la industria de plásticos, tintes, papel, farmacéuticas, refinerías de petróleo, plantas de coque y petroquímicas; y que también aparecen como resultado de la biodegradación de ácidos húmicos, taninos y ligninas (Cuizano *et al.*, 2009). Dentro de los principales contaminantes de origen orgánico que alteran la calidad del agua debido a su gran aplicación, se encuentran compuestos como el fenol y sus derivados. Éstos se utilizan en la producción de explosivos, fertilizantes, pinturas, plásticos, caucho, textiles, adhesivos, drogas, papel, jabones, reveladores fotográficos, inmunizantes para madera, quitaesmaltes, lacas, caucho, tinta, perfumes y juguetes, entre otros.

1.1.1 Fenol: características y propiedades

El fenol es un compuesto orgánico que cuando se encuentra puro, es un sólido cristalino entre incoloro y blanco, que posee un olor característico dulce y alquitranado; a temperatura ambiente se encuentra como polvo blanco; en contacto con el aire, sus cristales son altamente higroscópicos y toman una coloración entre rosada y rojiza. El producto comercial es una solución de fenol en agua, densa y almibarada (Anku *et al.*, 2017). El fenol es un reactivo inflamable, altamente corrosivo, es moderadamente volátil a temperatura ambiente (se evapora con mayor lentitud que el agua); además es soluble en alcohol, glicerol, petróleo y una cantidad

moderada del mismo puede solubilizarse con agua. Por último, a temperaturas por encima de 68 °C, el fenol es completamente soluble en agua.

Tabla 1.1 Estructura, propiedades fisicoquímicas y diagrama de especiación química del fenol (Calahorrano, 2013).

Estructura	Propiedades fisicoquímicas	
	Fórmula	C ₆ H ₆ O
	Peso molecular	94.11 g/mol
	Punto de fusión	41 °C
	Punto de ebullición	181.7 °C
	Solubilidad	77.5 g/L a 25 °C
	Densidad	1.0545 g/cm ³
	pKa	9.89
Diagrama de especiación química		
		

Los usos medicinales actuales del fenol incluyen su incorporación en desinfectantes, antisépticos, lociones, pomadas, ungüentos, gotas para los oídos y la nariz, lociones para heridas, lavados bucales, gotas para el dolor de muelas, analgésicos tópicos, y lociones antisépticas (Anku *et al.*, 2017). Otra aplicación medicinal del fenol es como agente neurológico, aplicado para aliviar espasmos y dolores crónicos.

El fenol y sus derivados son considerados contaminantes prioritarios, ya que son nocivos para los organismos, incluso a bajas concentraciones, y muchos han sido clasificados como contaminantes peligrosos debido a su potencial daño a la salud humana. El contenido de fenol, o compuestos fenólicos, en agua potable no debe exceder una concentración de $0.001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (NOM-127-SSA); por lo anterior es indispensable remover los compuestos fenólicos de los efluentes municipales e industriales antes de su descarga.

1.2 Métodos para la remoción de fenol en efluentes de descarga.

La descomposición de materia orgánica proveniente de plantas y animales representan la aportación natural de compuestos fenólicos en efluentes, mientras que actividades industriales, municipales, domésticas y de agricultura corresponden a contribuciones antropogénicas. La recuperación de compuestos fenólicos del agua resulta de gran importancia para salvaguardar la vida de los seres humanos y de los organismos acuáticos. Por años, se han estado desarrollando e implementando alternativas para el tratamiento de agua residual. A continuación, se enlista una clasificación (Tabla 1.2) de los principales métodos que se aplican para la disminución y/o remoción de compuestos fenólicos en efluentes antes de su descarga final (Córdova *et al.*, 2016).

Tabla 1.2 Clasificación de métodos para remoción de fenol según su concentración.

Concentración de fenol	
Mayor a 100 mg/L	Menor a 75 mg/L
Degradación fotocatalítica	Adsorción
Ozonización	Extracción líquido-líquido
Destilación	
Método biológico	
Método de separación basado en membrana	
Método electro-fentón	

1.2.1 Adsorción

Es un proceso de transferencia de masa usado en el tratamiento de agua para la eliminación de sustancias a partir del enriquecimiento de especies químicas de una fase fluida, el adsorbato, en la superficie de un líquido o un sólido, el adsorbente. Las moléculas o iones se eliminan por su adsorción sobre superficies que se caracterizan por sitios activos que poseen energía abundante y variada, es decir, la superficie es energéticamente heterogénea. La adsorción (Figura 1.1) es un fenómeno de superficie y por tal motivo el área específica del adsorbente es una característica que proporciona una idea sobre su calidad. Además, su porosidad da lugar a grandes superficies internas que favorecerán al proceso de adsorción. Cuando las propiedades del adsorbato, por ejemplo, pH, temperatura y/o concentración cambian, las especies adsorbidas pueden liberarse de la fase adsorbida y transferirse nuevamente a la fase líquida; este fenómeno reversible se denomina desorción (Tan y Hameed, 2017).

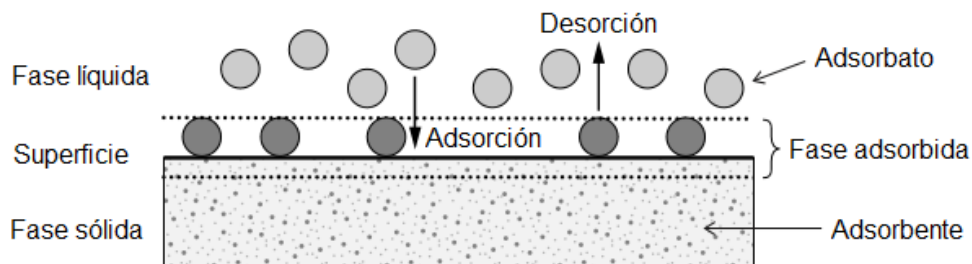


Figura 1.1 Representación del proceso de adsorción (Worch, 2012).

La adsorción forma parte del tratamiento terciario y es considerada una técnica de refinamiento cuyo propósito es mejorar la calidad del agua que ya ha sido sometida a tratamientos químicos previos y que aún pudiera contener algunas trazas, es decir, se aplica para tratar efluentes con concentraciones de contaminantes bajas; además, es un proceso viable y ambientalmente amigable cuando se emplean materiales cuyas características contribuyan con la sustentabilidad tanto en el aspecto ambiental como en el económico (Do, 2000). Entre estos materiales destacan los biopolímeros, que son polímeros cuya fuente de obtención es de tipo natural, que son macromoléculas formadas por la unión covalente de pequeñas

unidades moleculares mediante un proceso de polimerización. A su vez estas cadenas están unidas entre sí por enlaces de tipo secundario como fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno que comúnmente son débiles. Por otra parte, el uso de las arcillas como materiales adsorbentes de iones metálicos se ha visto incrementado en años recientes; sin embargo, si éstas se modifican para cambiar su carácter hidrofílico a organofílico pueden adsorber compuestos orgánicos como fenoles, plaguicidas, fármacos o colorantes, por mencionar algunos (Hernández-Hernández *et al.*, 2018). Una desventaja de la aplicación de las arcillas en los procesos de adsorción es que generan turbiedad debido a su tamaño pequeño y tienden a formar coloides (Shattar *et al.*, 2015), una alternativa para resolver este problema es incorporar las arcillas en una matriz polimérica y formar un material compuesto.

La adsorción puede ocurrir en cualquiera de los siguientes tipos de interfase (líquido-sólido, sólido-gas, líquido-gas); sin embargo, las diferentes características sólidas y líquidas hacen necesario un análisis particular de cada caso. Dos aspectos importantes se deben tomar en consideración en el proceso de adsorción: la termodinámica, referente al equilibrio final de la energía interfacial y la cinética, velocidad a la que se produce dicho proceso. Se pueden distinguir dos tipos de adsorción:

- a) Física, es aquella que tiene lugar debido a las fuerzas o interacciones de Van der Waals, también denominada fisorción).
- b) Química, que es la ocurre cuando en los centros activos del adsorbente se produce la formación de enlaces fuertes, covalentes, por parte del adsorbato, comúnmente es un proceso irreversible y se denomina quimisorción) (Allen y Koumanova, 2005).

A continuación, se presenta en la Tabla 1.3 un listado de materiales adsorbentes sintetizados con base en almidón empleados para la remoción de fenol y/o compuestos derivados, además de las condiciones como concentración inicial y pH para llevar a cabo las pruebas de adsorción.

Tabla 1.3 Materiales adsorbentes de fenol y/o compuestos fenólicos.

Autor/Año	Material adsorbente	Compuesto fenólico o fenol	Concentración inicial mg/L	pH	Isoterma	Qm [mg/g]
Marinović et al. (2014)	Poli(glicidil metacrilato-co-etilenglicol dimetacrilato) funcionalizado con dietilenotriamina (DETA) y bentonita modificada con ácido Nanocompositos polímero-arcilla funcionalizados	2-nitrofenol (2NP), 4-nitrofenol (4NP) y 2-cloro-4-dinitrofenol (2Cl4NP)	7-42	3.9-9.7 3.9 5.8 4.7	Langmuir	35.3 38.6 32.1
Marinović et al. (2014)	Poli(glicidilmetacrilato-co-etilenglicol dimetacrilato) funcionalizado con dietilentriamina (DETA) y bentonita modificada con ácido Compositos polímero-arcilla	4-nitrofenol (4NP)	10-50	3.0-10.0 5.0*	Langmuir	43.2
Wu et al. (2013)	Paja de trigo/arcilla Paligorskita/resina fenólica Compositos de madera y cerámica	Fenol (PhOH)	100-400	2.0-11.0 2.0-6.0*	Langmuir	45.66
Ely et al. (2011)	Arcillas tipo Mauritano (R3, ZS26, ZS23) encapsuladas con alginato de sodio Compositos en perlas	4-nitrofenol (4NP)	20	3.0-11.0 3.8*	Langmuir	11.4

Continua Tabla 1.3 Materiales adsorbentes de fenol y/o compuestos fenólicos.

Autor/Año	Material adsorbente	Compuesto fenólico o fenol	Concentración inicial mg/L	pH	Isoterma	Qm [mg/g]
Rivera et al. (2011)	Bentonita modificada con Bromuro de cetil trimetil amonio (CTMA-Br)	Fenol (PhOH)	1000	4.9-9.0 9.0*	Langmuir	333
Ganigar et al., (2010)	Poli(4-vinilpiridina-co-estireno) y cloruro de poli dialil dimetil amonio (PDADMAC) con MMT y Sepiolita Nanocompositos polímero-arcilla	Triclorofenol (TCP) y Trinitrofenol (TNP)	150	3.0	Langmuir	130
Kumar et al., (2010)	Quitosano-recubierto de Perlite (CCP) Compositos en perlas	Fenol (PhOH), 2-clorofenol (2CP) y 4-clorofenol (4CP)	100-400	7.0	Langmuir	192, 263 y 322
Lezehart et al. (2010)	Poliacrilamida/ Bentonita-modificada con Cetil trimetil amonio (CTMA) Compositos	Penta-clorofenol (PCP)	120-300	3.0-9.0 5.0*	Langmuir	215
Ely et al., (2009)	MMT-Na/Alginato Compositos en microcápsulas	4-nitrofenol (4NP)	170	34.0-9.0 5.0*	Langmuir	90
De Lisi et al., (2006)	Copolímeros óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) unidos con Laponita (Lap) Compositos tribloque	Fenol (PhOH)	120	3.0-9.0 3.6*	Langmuir	68

Continua Tabla 1.3 Materiales adsorbentes de fenol y/o compuestos fenólicos.

Autor/Año	Material adsorbente	Compuesto fenólico o fenol	Concentración inicial mg/L	pH	Isoterma	Qm [mg/g]
Llao et al., 2006	Poli(acrilamida)/ Bentonita-modificada con Cetil trimetil amonio (CTMA) Compositos polímero-arcilla	Fenol (PhOH)	150-270	3.5	Langmuir	230

Como se observa en la Tabla anterior se han empleado materiales compuestos para fines de remoción de compuestos fenólicos y en la siguiente sección se describe la explicación sobre que son y como éstos se clasifican.

1.2.2 Partición

La adsorción y la partición son dos mecanismos generales de sorción responsables de la remoción de contaminantes orgánicos por parte de materiales adsorbentes que contienen, generalmente como parte de su estructura una organoarcilla modificada con un surfactante catiónico de cadena larga que, promueve el cambio de las propiedades de superficie de hidrofílicas a hidrofóbicas (Chiou, 2002). Específicamente el fenómeno de partición se refiere a la distribución de contaminantes entre dos fases, lo que significa que los contaminantes presentes en una primera fase penetrarán en toda la red de una segunda fase abundante, en lugar de concentrarse en la superficie de los adsorbentes (Zhu *et al.*, 2016).

Algunos compuestos orgánicos como el fenol pertenecen a una clase de compuestos hidrófobos polarizables que tienden a presentar el fenómeno de partición que comúnmente se observa en la sorción de compuestos orgánicos ionizables (Rawajfih y Najwa, 2006).

La eficiencia del adsorbente está relacionada con una propiedad importante del soluto; el coeficiente de partición octanol-agua, Log P, que es una medida de la hidrofobicidad del compuesto. Cuanto menor sea el valor de Log P, más limitada será la eficacia del adsorbente hacia el compuesto de interés y, por el contrario, el aumento en Log P proporciona su mejor afinidad. Para el caso del fenol el Log P es de 1.46 y de acuerdo con este valor, se clasifica con afinidad media baja con el adsorbente (Sobiesiak, 2017), sin embargo, cabe mencionar que la modificación de la arcilla y la reticulación del almidón mejorará la capacidad adsorbente de los nanocompositos sintetizados logrando un incremento en su afinidad por el fenol.

1.3 Materiales compuestos en escala nanométrica (nanocompositos)

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. Un composito está constituido por dos fases: la fase continua o matriz, que puede ser un biopolímero y la fase dispersa o refuerzo que puede ser cualquier tipo de arcilla. Al igual que para el caso de los polímeros sintéticos, en el área de los biopolímeros se sintetizan materiales compuestos, en donde el material de refuerzo tiene escala nanométrica al menos en una de sus dimensiones (área, volumen o longitud) y por ende los materiales resultantes se denominan nanocompositos (Ruíz-Pérez *et al.*, 2008).

1.3.1 Tipos y clasificación

La clasificación mas general se basa en el tipo de matriz que conforma el material compuesto; ésta puede ser un metal, un polímero o un cerámico. Específicamente, como ya se ha mencionado, este trabajo se basa en nanocompositos a partir de un biopolímero y una arcilla modificada, los cuales constituyen materiales comúnmente denominados nanocompositos polímero-arcillosos.

Los nanocompositos polímero-arcillosos (NCPA) son materiales novedosos sintetizados para diferentes tipos de aplicaciones tales como: automotriz, estructurales, aeronáutica; sin embargo, escasamente se han empleado en

procesos de adsorción de contaminantes y los estudios que se encuentran documentados se enfocan principalmente a la remoción de compuestos orgánicos tales como colorantes. De acuerdo a la interacción entre la matriz y el refuerzo estos materiales pueden ser (Figura 1.2): a) nanocompositos intercalados; se forman cuando una o más cadenas de polímeros, con una distribución bien ordenada, se intercalan entre las interláminas de la arcilla; b) nanocompositos exfoliados; estos materiales se obtienen por la separación total de las láminas, en una dispersión desordenada de las capas individuales, en la matriz polimérica; finalmente, c) nanocompositos aglomerados, que ocurren cuando el polímero es incapaz de intercalarse entre las láminas de la arcilla obteniéndose una fase separada (Hernández-Hernández *et al.*, 2018). El uso de nanocompositos se debe principalmente a sus propiedades mecánicas mejoradas, adsorción selectiva y bajo costo (García *et al.*, 2018).

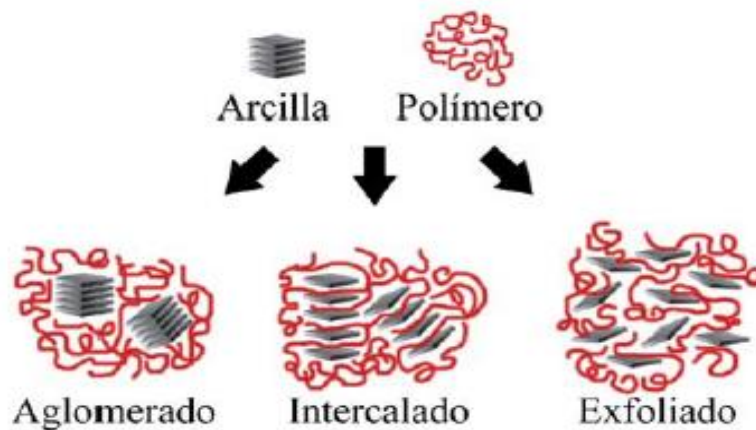


Figura 1.2 Representación esquemática de la morfología de los NCPA (Franco-Urquiza y Maspoch-Ruldúa, 2009).

1.3.2 Fase continua

Los materiales compuestos que poseen una fase continua, llamada también matriz o soporte, de origen polimérico, son materiales con buenas propiedades mecánicas, resistentes a la corrosión y a los agentes químicos, y a causa de sus propiedades físicas, pueden ser moldeados con absoluta libertad de formas. El uso de

biopolímeros como matrices para el desarrollo de materiales compuestos emergentes ha sido una opción viable en los últimos años debido a que se obtienen nanocompositos con características biodegradables y de menor impacto ambiental durante su disposición final, cuando éstos se emplean en procesos de remediación de agua residual.

Por otra parte, las matrices de los materiales compuestos se clasifican según el comportamiento térmico del polímero. Pueden ser termoplásticos, elastómeros y termoestables: los termoplásticos son polímeros que al calentarse a determinadas temperaturas se convierten en fluidos, permitiendo su moldeado en la forma deseada, y que quedará preservada al enfriarse; los biopolímeros elastómeros son polímeros que poseen cadenas con libertad de movimiento molecular (flexibilidad) y finalmente los termoestables, son polímeros que después de su calentamiento se convierten en sólidos mas rígidos que su forma original, esto es, debido a que con el calor se forman nuevos arreglos que provocan una mayor resistencia a la fusión (Allinger, 2009). A continuación, se describen las características y propiedades del almidón, clasificado como un biopolímero termoplástico que permite el mejoramiento de sus propiedades termoplásticas al ser modificado con sustancias que mantengan su no toxicidad y biocompatibilidad como es el caso de los glicoles.

1.3.2.1 Almidón

El almidón se encuentra naturalmente en una variedad de fuentes botánicas tales como cereales (maíz, trigo y arroz), semillas, legumbres (lentejas), tubérculos (papa y mandioca) y frutas (plátano). Además, es completamente compostable sin residuos tóxicos, inodoro, insípido, incoloro, no tóxico y biológicamente absorbible (García *et al.*, 2015).

Definición y composición

Es un carbohidrato polimérico compuesto por unidades de anhidroglucosa, que se deposita en tejidos vegetales como gránulos semicristalinos insolubles que varían

en forma, tamaño y estructura, dependiendo de su origen. Es usado por las plantas como fuente de carbono y energía.

Por lo general, está compuesto en su mayoría por una mezcla de dos biopolímeros, conocidos con el nombre de glucanos (Figura 1.3): amilosa que es un polisacárido de moléculas lineales que se ubican en la región amorfa de los gránulos de almidón, y amilopectina, que es el polisacárido de moléculas altamente ramificadas que se encuentran presentes en ambas regiones, la amorfa y la cristalina en los gránulos del almidón.

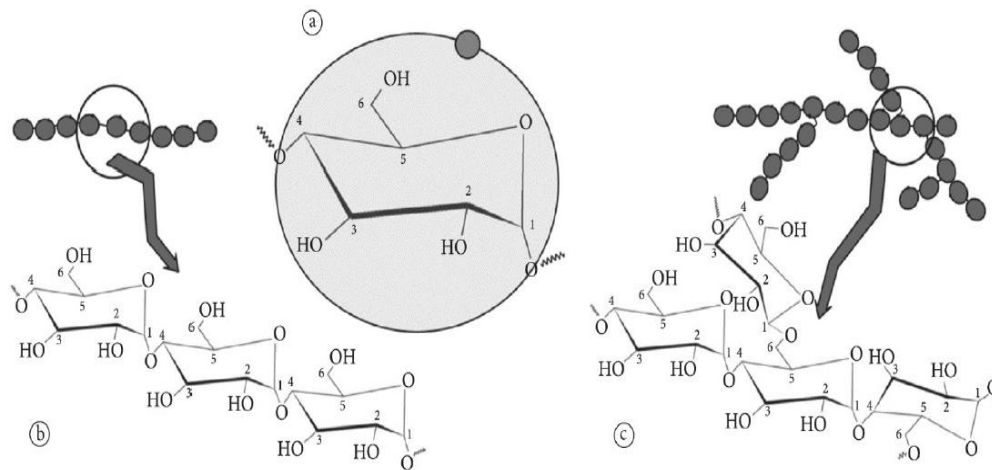


Figura 1.3 Diseño de la estructura básica de (a) unidades de glucosa, (b) amilosa y (c) amilopectina en los gránulos de almidón (Pérez y Bertoft, 2010).

La estructura del gránulo de almidón depende de la forma en que la amilosa y la amilopectina están asociadas y distribuidas (Zavareze y Guerra, 2011). La relación entre la amilosa y la amilopectina varía dependiendo de la fuente de obtención del almidón, tal como se muestra en la Tabla 1.4. En almidones regulares, la amilosa constituye aproximadamente entre un 15 a 30% del almidón total (Hoover *et al.*, 2010). Su fórmula molecular es $C_6H_{10}O_5$ y su peso molecular, al tratarse de un polímero oscila entre 2,000 y 10,000,000 g/mol dependiendo de su fuente de origen.

Tabla 1.4 Contenido de amilosa y amilopectina en almidones obtenidos de distintas fuentes naturales (Brumovsky, 2016).

Tipo de almidón	Contenido de amilosa (%)	Contenido de amilopectina (%)
Maíz	25	75
Mandioca	17	83
Papa	20	80
Trigo	25	75
Arroz	19	81
Maíz de alta amilosa	55 – 90	45 – 10
Ceroso (maíz)	< 1	> 99

Los gránulos de almidón muestran una hendidura, denominada *hilum*, que constituye el centro de nucleación alrededor del cual se desarrolla el gránulo. La mayor parte de los gránulos de almidón muestran láminas más o menos nítidas, es decir, anillos de crecimiento alrededor del *hilum*. Algunos datos sobre el tamaño de los gránulos se enlistan en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5 Tamaños aproximados del granulo de almidón según el tipo de cereal (Brumovsky, 2016).

Cereal	Intervalo (µm)	Media (µm)
Arroz	2 – 10	5
Maíz	5 – 25	15
Sorgo	6 – 24	15
Mijo	4 – 12	6
Trigo	2 – 38	30
Papa	5 -100	-

Los gránulos de almidón intactos (nativos) no son solubles en agua fría, ésta al igual que otras características provoca que estos materiales no cubran la gama de propiedades fisicoquímicas requeridas por la industria. Sin embargo, mediante un tratamiento especial, el almidón nativo (crudo) puede convertirse en soluble cuando se oxida con ácidos o por calentamiento con glicerol. El almidón soluble al contacto con agua da una disolución clara y fluida. Recientemente se ha convertido en una práctica común la modificación de los polímeros, para el caso específico del almidón, principalmente a partir de reacciones de eterificación, esterificación, oxidación y entrecruzamiento principalmente. Ésta última es una reacción ampliamente estudiada, y lo más importante es que representa una ruta fácil para los materiales adsorbentes basados en polisacáridos y sus derivados. Este tipo de modificación en particular permite obtener materiales con un alto potencial de adsorción (Datskevich, 2009).

Almidón soluble

Se denomina soluble a aquel almidón crudo que ha sido sometido a un tratamiento suave con algún tipo de ácido diluido ya sea por oxidación o por calentamiento con glicerol. Las aplicaciones del almidón nativo están restringidas debido a que es insoluble en agua fría y tiene una tendencia a retrogradar por tal motivo se opta por su modificación a partir de la introducción de varios grupos funcionales en su estructura que lo convierte en un biopolímero con propiedades mejoradas resultando un material potencialmente viable para ser usado en la investigación de la síntesis de nuevos materiales compuestos.

A continuación, en la Tabla 1.6 se presentan algunos antecedentes sobre el uso del almidón en la remoción de compuestos fenólicos del agua y que han servido como pauta para el desarrollo del presente proyecto de investigación específicamente datos sobre la modificación del biopolímero o la síntesis de los materiales compuestos, así como la información correspondiente al proceso de adsorción.

Tabla 1.6 Estudios sobre el uso de almidón en la remoción de contaminantes del agua.

Autor/Año	Tipo de almidón	Producto	Analito (s)	Observaciones
Liu <i>et al.</i> , 2018	Almidón natural de <i>Oryza sativa</i> L	Hidróxidos dobles laminares estabilizados con almidón	Iones Fluoruro	Los estudios de remoción revelaron que la adsorción es favorable en un intervalo amplio de pH (3 a 9)
Bai <i>et al.</i> , 2017	Almidón natural de yuca	Hidrogeles obtenidos a partir de una copolimerización por injerto	Iones de Cd ²⁺	La capacidad de remoción se investigó en función de la dosis de adsorbente, pH, concentración inicial, tiempo de contacto y temperatura.
Kochkina, 2016	Almidón comercial de RAS	Almidón catiónico/Na-MMT Nanocompositos en polvo	Azul ácido	No se realiza ajuste inicial de pH y se infiere que la quimisorción domina el proceso de adsorción.
Irani <i>et al.</i> , 2015	Almidón comercial obtenido de cassava	Poliestileno de baja densidad-g-poliácido acrílico-co-almidón/OC Hidrogel	Iones de Pb ²⁺	Para la síntesis se empleó polietileno como residuo lo cual representa la conversión de un residuo de recurso en un producto valioso.
Datskevich, 2009	Almidón soluble comercial	Almidón entrecruzado con EPI (polvo)	Fenol 4-clorofenol 2,4-diclorofenol 2,4,5-triclorofenol Pentaclorofenol	No se modifica el pH de las soluciones. El material mostró capacidad de adsorción para todos los analitos.

1.3.3 Fase dispersa

En la mayoría de los materiales compuestos, la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz en las proximidades de cada partícula; es decir, la matriz transfiere parte del esfuerzo aplicado a las partículas, las cuales soportan una parte de la carga.

1.3.3.1 Arcillas

El término arcilla puede ser empleado desde puntos de vista muy diversos: a) en sentido petrográfico, como un tipo de roca en sí misma; b) en sentido mineralógico, aquel conjunto de minerales que comparten unas características químico-estructurales; c) en un sentido granulométrico, referido a la fracción de una roca en la que el tamaño de sus granos constituyentes satisface un determinado rango de medida.

a) Estructura y características

En general, el término arcilla se aplica a un material natural, terroso, de tamaño de grano fino y que muestra plasticidad cuando es mezclado con una cierta proporción de agua. Su composición química está caracterizada por la presencia de Si, Al y H₂O, junto a cantidades variables de Mg, Mn, Fe, Ca, Na y K, principalmente. Estos elementos atómicos se combinan creando estructuras atómicas básicas, que combinándose entre sí establecen láminas, que al agruparse forman estructuras laminares que finalmente al unirse por medio de un enlace constituyen un mineral de arcilla. La Figura 1.4 muestra el arreglo propio de una arcilla conformada por una estructura tipo sándwich donde una capa octaédrica se encuentra flanqueada por dos capas tetraédricas, las cuales en conjunto forman una estructura T:O:T, denominada estructura 2:1. A la unidad formada por la unión de capas tetraédricas y octaédricas se le denomina lámina. La lámina 1:1 tiene un espesor aproximado de 7 Å, mientras que la lámina 2:1 posee un espesor de 9 Å aproximadamente. Así, las láminas de arcilla se originan por el apilamiento de planos alternos de iones (O⁻ y OH⁻) y cationes (Si⁴⁺, Mg²⁺ y Al³⁺). La presencia de estas estructuras en un biopolímero incrementa la distancia de difusión de alguna molécula que penetre, proporcionando excelentes propiedades de barrera.

Por otra parte, las esmectitas son una clase de arcilla laminar que son hinchadas en agua y contienen una propiedad de intercambio de iones, con capacidad de 80 meq/100 g (80 meq de cationes intercambiables por cada 100 g de arcilla). La unidad inorgánica fundamental está compuesta de dos capas tetraédricas de silicato

que envuelven a una capa octaédrica de metal central. La sustitución de cationes de estas arcillas aumenta la carga negativa en la superficie basal del oxígeno. Esto es compensado por la presencia de cationes de intercambio hidratados en las intercapas o en las regiones de la galería, las cuales en la naturaleza son usualmente cationes de tierra, álcali o alcalinos. Estos cationes son fácilmente intercambiados por grandes cadenas de iones alquilamonio.

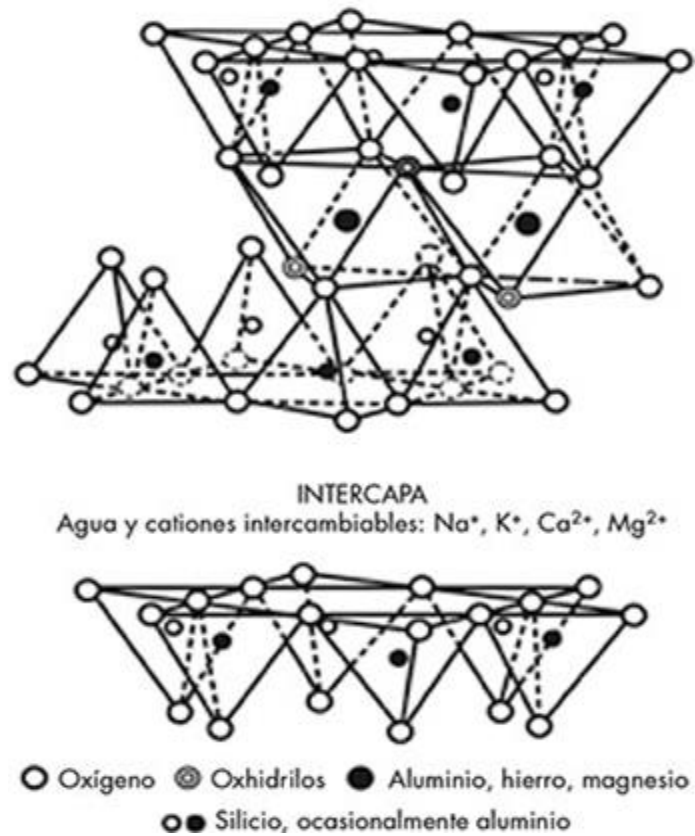


Figura 1.4 Estructura atómica del mineral de arcilla: arreglo de lámina 2:1 (Murray, 2006).

Dentro de los tipos de arcilla que existen, el más estudiado es la montmorillonita (MMT), que se utiliza como un refuerzo muy efectivo para relleno ya que posee una superficie muy alta, y se conforma de una capa octaédrica por cada dos capas tetraédricas (arreglo T:O:T), las cuales se superponen hasta formar la lámina. La fórmula teórica de la montmorillonita a base de aluminio, perteneciente a la familia

de las esmectitas es $(\text{Si}_8\text{Al}_{3.34}\text{Mg}_{0.66}\text{O}_{20}(\text{OH})_4)$ según lo reportado por Shattar et al., 2015.

Los compuestos laminares son ampliamente estudiados debido a la flexibilidad estructural que presentan sus láminas y su habilidad de adoptar una geometría adecuada para la especie huésped insertada. Las fases laminares se caracterizan, en general, por estar unidas a través de interacciones electrostáticas débiles (por ejemplo, interacciones de Van der Waals); en ellas es posible ocupar parcial o completamente los sitios interlaminares por intercalación de diferentes moléculas, iones o combinaciones de estos (Moreno, 2006).

Es importante mencionar que lograr una dispersión homogénea de la mayoría de las arcillas con biopolímeros no es fácil, debido a la superficie hidrofílica que éstos presentan. La modificación organofílica reduce la energía de la arcilla y mejora su compatibilidad con los biopolímeros. Las organoarcillas son más baratas que otros nanomateriales, ya que éstas se obtienen de recursos naturales disponibles y se producen a escala en una manera fácil (Elizondo *et al.*, 2011).

El proceso de intercalación consiste en la inserción reversible de especies huésped (átomos, moléculas o iones) en la red cristalina anfitriona que, a su vez, contiene sitios vacíos en la red de tamaño apropiado. Generalmente, la presencia del huésped altera la estructura electrónica de la matriz cambiando sus propiedades ópticas y electrónicas. El sistema resultante es un sistema bifásico constituido por una fase rígida, la matriz, y una fase intercalada de mayor movilidad. La intercalación de surfactantes en sistemas sólidos laminares ha resultado de gran interés debido a sus aplicaciones potenciales como adsorbentes de contaminantes en el tratamiento de agua. La inclusión de moléculas surfactantes provee una ruta para convertir la superficie interna hidrofílica de láminas inorgánicas en una organofílica capaz de solubilizar una gran variedad de moléculas polares como lo es el fenol.

b) Surfactantes

Se denominan surfactantes a las moléculas que contienen al menos un grupo hidrofílico en la parte superior de la molécula y un grupo hidrofóbico al final de la cadena hidrocarbonada. Pueden ser clasificados con base en su capacidad para disociarse, es decir, pueden ser iónicos: según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie; aniónicos, catiónicos y zwitteriones, y no-iónicos; aquellos que, sin ionizarse se solubilizan (Ríos-Ruíz, 2014). Éstos al disolverse en agua se auto-ordenan espontáneamente en una gran variedad de estructuras que pueden ser monocapas o bicapas con orientación paralela a la superficie del mineral, o dependiendo de su concentración y de la longitud de la cadena propia del surfactante, éstas pueden acomodarse lejos de la superficie formando pseudo-tricapas también conocidas como arreglo tipo parafina (Figura 1.5). A bajas concentraciones existen solo monómeros, mientras que a altas se incrementa el número de agregados, siendo posible la formación de diferentes ordenamientos micelares como, por ejemplo, esféricos, cilíndricos y laminares.

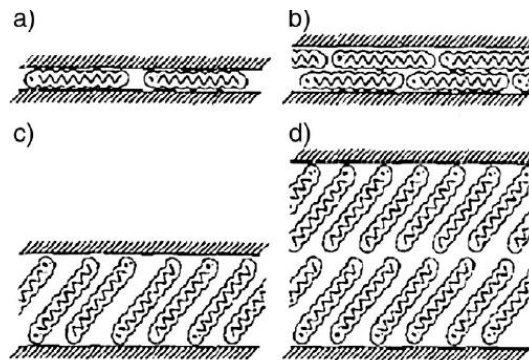


Figura 1.5 Agregación de cadenas alquílicas en las capas de silicatos:

- a) monocapa, b) bicapa, c) monocapa tipo parafina y d) bicapa tipo parafina
(Alexandre y Dubois, 2000).

Dentro de los surfactantes catiónicos de mayor importancia por su aplicación para la modificación de materiales arcillosos está el bromuro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMA). Éste corresponde a una sal cuaternaria de amonio conformado por el ion amonio sustituido con nitrógeno pentavalente y que además posee una cadena

alquílica de dieciséis átomos de carbono la cual es responsable de las interacciones hidrófobas (Figura 1.6).

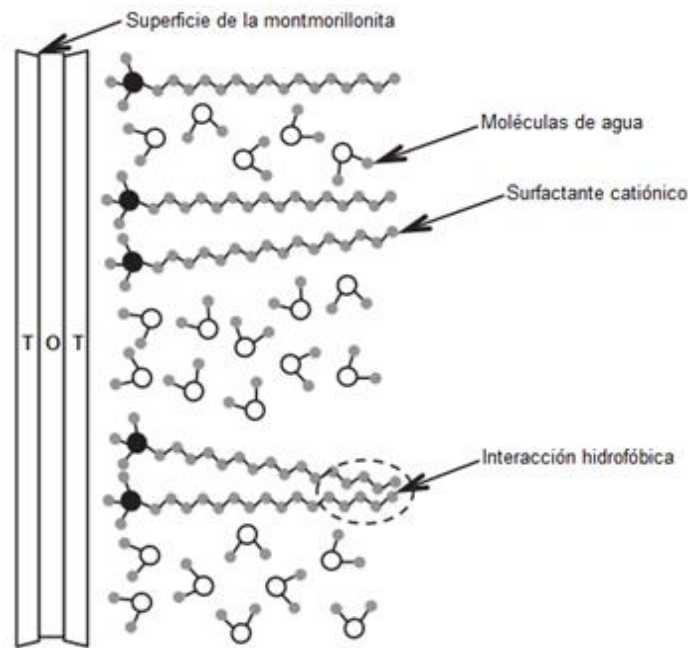


Figura 1.6 Interacción del HDTMA sobre la superficie de la arcilla (Zhao *et al.*, 2017).

1.4 Reticulación y agentes entrecruzantes del almidón

La reticulación implica la sustitución de los enlaces intra e inter iónicos del hidrógeno entre las cadenas de almidón por enlaces covalentes más fuertes y permanentes (Wurzburg y Vogel, 1996). A medida que aumenta el grado de entrecruzamiento del almidón se observa una mayor estabilidad de los gránulos hacia el hinchamiento, la alta temperatura, el cizallamiento y las condiciones ácidas. Los principales reactivos comúnmente empleados para la reticulación del almidón son: trimetafosfato de sodio (STMP), fosfato monosódico (SOP), tripolifosfato de sodio (STPP), epiclorhidrina (EPI), cloruro de fosforilo (POCl_3), una mezcla de ácido adípico y anhídrido acético y cloruro de vinilo.

Las propiedades funcionales de los almidones modificados dependen en gran medida del grupo funcional introducido en el polímero de almidón; dependiendo del reactivo, se tienen diferentes condiciones de reacción: por ejemplo, el POCl_3 es un

agente de reticulación eficiente en suspensión acuosa a pH 4 en presencia de una sal neutra (Hirsch y Kokini, 2002). El STMP es un agente entrecruzante eficiente a altas temperaturas con almidón semiseco y a temperatura cálida con almidón hidratado en una suspensión acuosa (Wongsagonsup *et al.*, 2014). Por su parte el POCl_3 y el STMP son agentes de reticulación solubles en agua, mientras que la EPI es poco soluble en agua y se descompone parcialmente en glicerol.

1.4.1 Glicerol

El glicerol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ es un plastificante que altera los enlaces que se encuentran entre las moléculas adyacentes en la cadena del polímero, lo que lleva a un aumento de la extensibilidad de la matriz de este. Los polioles han desempeñado un papel vital como plastificantes en la industria de los polímeros; el más importante en la clase de los polioles es el glicerol. El glicerol reside en los intersticios dentro de la molécula de almidón que reemplaza el enlace de hidrógeno intra e intermolecular con el de su grupo funcional tal como lo muestra la Figura 1.7.

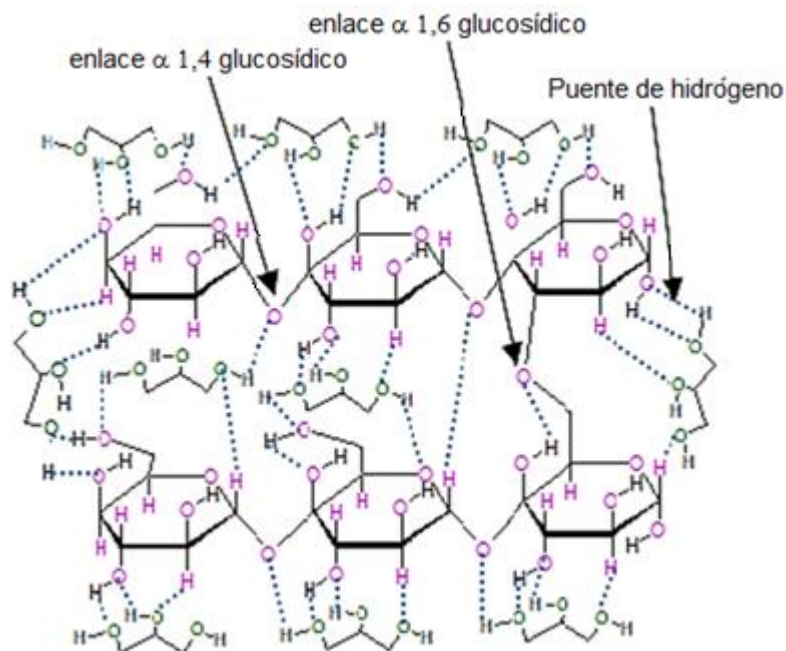


Figura 1.7 Representación esquemática del enlace de hidrógeno entre el almidón y el glicerol (Adamu *et al.*, 2017).

Como parte de las ventajas del uso de glicerol en la mezcla para la obtención de películas de almidón se pueden mencionar algunas de sus características como; sustancia biodegradable, termoestable y no tóxico además de que con su inclusión en la síntesis de la PA y el NC, mejorará el aumento en la elasticidad, ductilidad y maleabilidad del polímero; dentro de las desventajas, una cantidad excesiva de glicerol podría actuar negativamente sobre la fuerza de la película, es decir, se debe emplear en porcentajes discretos (5 y 40% en peso), si no se emplea en un rango de temperatura adecuado (50-60 °C) puede influir en la retrogradación del almidón en la mezcla y si se usa en porcentajes mayores al 50% en peso puede incrementar la capacidad de absorción de los materiales sintetizados, debido a su alta higroscopicidad (Enríquez *et al.*, 2011).

1.4.2 Ácido cítrico (AC)

El ácido cítrico (AC) es un ácido orgánico natural con una estructura multicarboxílica, por lo que se puede usar como agente de reticulación del almidón por la coincidencia que hay de los grupos hidroxilo y carbonilo en su grupo funcional carboxilo los cuales se observan en la Figura 1.8.

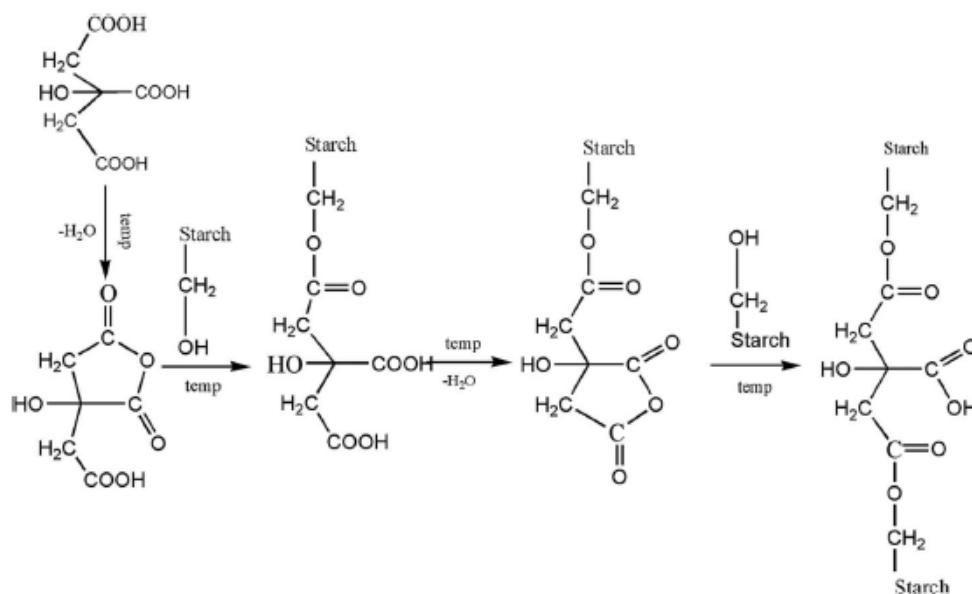


Figura 1.8 Mecanismo de la reacción de entrecruzamiento de almidón con ácido cítrico (Uliniuc *et al.*, 2013).

La formación de enlaces de hidrógeno más fuertes, su efecto no tóxico y su mejora en la velocidad de biodegradación de los materiales que se sintetizan son algunas de las ventajas del empleo de AC como entrecruzante; sin embargo, cuando este se emplea en porcentajes altos (mayores al 5% en peso), puede promover el movimiento molecular, transformando su propiedad de polímero termoplástico a elastómero, lo anterior impacta en el proceso de reticulación pues el exceso de movimiento a nivel molecular disminuye la capacidad para la formación de redes entrecruzantes en este caso entre el almidón y el ácido cítrico.

1.4.3 Trimetafosfato de sodio (STMP)

El STMP es un agente de reticulación sólido no peligroso para el almidón (Cui, 2005). La reacción que presenta para el entrecruzamiento del almidón es lenta. Produce fosfato de almidón como resultado de la reacción (Figura 1.9). La presencia de sulfato de sodio o el aumento en el pH aceleran la velocidad de reacción (Singh *et al.* 2012).

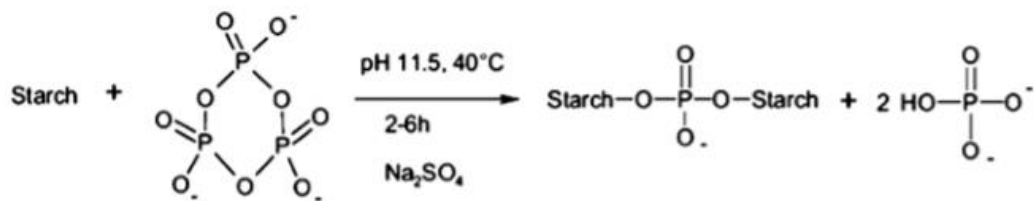


Figura 1.9 Entrecruzamiento de almidón con STMP (Shah *et al.*, 2016)

1.4.4 Epiclorhidrina (EPI)

La epiclorhidrina (1-cloro-2,3-epoxipropano) produce una reacción multifuncional con el almidón. A medida que avanza la reacción, la cual se conforma por una serie de pasos representados en la Figura 1.10, se forma una única reticulación que consume una o dos moléculas de epiclorhidrina.

Las moléculas de diéster y diglicerol se forman en moléculas de almidón reticulado. Para reticular almidón con epiclorhidrina, se toma una solución de almidón y se agrega la epiclorhidrina en una concentración más baja, es decir, entre 0.25% y 1%

con respecto al peso del biopolímero en base seca. Se deben mantener condiciones de agitación y temperatura controladas durante un lapso de aproximadamente 17 h. Una vez finalizada la reacción, se debe ajustar el pH hacia un valor ácido a partir del uso generalmente de ácido clorhídrico diluido para finalmente lavar y secar el producto reticulado (Zhang *et al.* 2014).

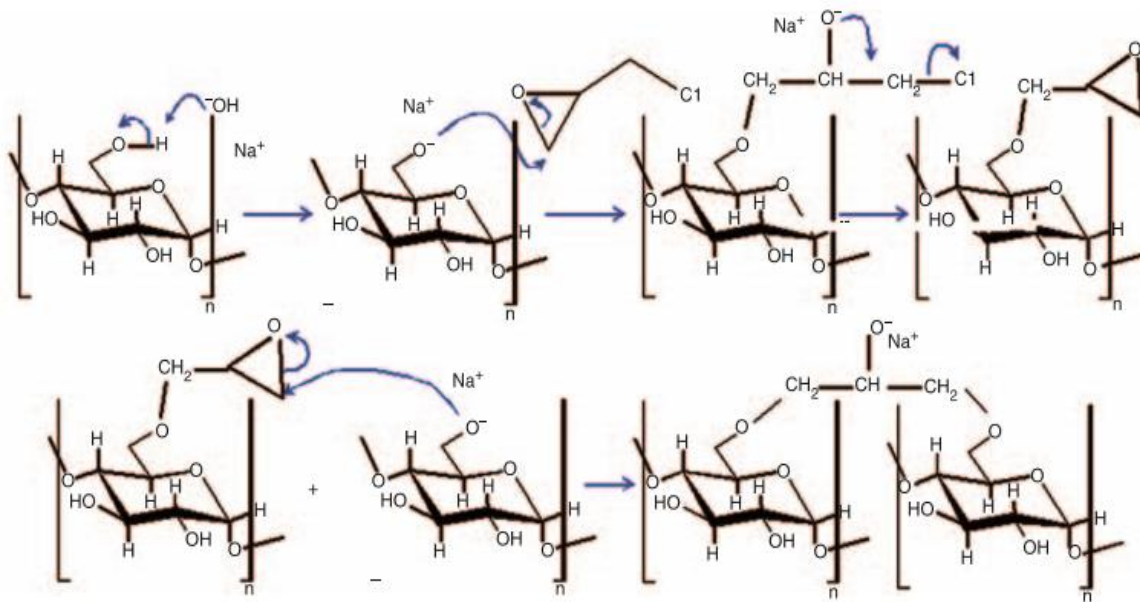


Figura 1.10 Esquema de la reacción de un polisacárido con EPI en medio básico (Ayoub y Rizvi, 2009).

1.5 Técnicas de caracterización

La caracterización consiste en la identificación y cuantificación de las propiedades fisicoquímicas del material por medio de técnicas morfológicas y térmicas, así como en la confirmación de los componentes principales a partir del empleo de técnicas espectroscópicas. La caracterización de los materiales forma la base para comprender la composición de un material compuesto. Asimismo, una caracterización completa del nanocomposito deberá proporcionar información suficiente para permitir la evaluación del éxito potencial de su aplicación en el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos.

1.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica DRX tiene su fundamento en la ley de Bragg, la cual relaciona la difracción de rayos X sobre los planos cristalinos que cumplen un orden paralelo con distancias interplanares dentro de la red cristalina propia para cada material. El principal objetivo de este análisis es conocer la composición de la muestra a partir de la presencia de minerales que conforman su estructura. Alrededor del 95% de todos los materiales sólidos se pueden describir como cristalinos. Cuando los rayos X interactúan con una sustancia cristalina (fase), se obtiene un patrón de difracción. Cada sustancia cristalina da un patrón, la misma sustancia siempre da el mismo patrón y en una mezcla de sustancias cada una produce su patrón independientemente de las otras (Hull, 1919). El patrón de difracción de rayos X de una sustancia pura es, por lo tanto, como una huella digital de la sustancia. El método de difracción de polvos es ideal para la caracterización e identificación de fases policristalinas. El uso principal de la difracción de polvos es identificar componentes en una muestra mediante un procedimiento de búsqueda o coincidencia. Además, las áreas bajo el pico están relacionadas con la cantidad de cada fase presente en la muestra.

1.5.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IRTF)

Utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda (λ) está comprendida entre las tres diferentes regiones: infrarrojo próximo, fundamental o medio y lejano. Su efecto sobre la materia orgánica es producir deformaciones de los enlaces de la sustancia. Debido a su gran amplitud se suele dividir en tres zonas. Dentro de la región del IR fundamental existen dos regiones, una de ellas es la llamada de los grupos funcionales de 4000 a 1300 cm^{-1} , y la región de las señales características entre 1300 a 670 cm^{-1} . En la región de los grupos funcionales la posición del pico de absorción es mayor o menor dependiendo únicamente del grupo funcional donde llega la absorción y no de la estructura molecular completa. La posición de los picos en la región de las señales características es dependiente de la estructura molecular completa (Skoog *et al.*, 2008).

1.5.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Análisis elemental por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Esta técnica se basa en inspeccionar la estructura microscópica al escanear la superficie de los materiales, similar al escaneo de los microscopios focales, pero con una resolución más alta y mucho más grande en el campo de la imagen. Para obtener una imagen MEB se explora la superficie de la muestra por medio de un haz de electrones enfocado; es decir, no está formado por la iluminación instantánea de un campo entero como en el caso de un microscopio electrónico de transmisión (MET). La característica más importante de un MEB es la apariencia tridimensional de sus imágenes debido a su gran profundidad de campo, esto es, la profundidad de este puede ser del orden de decenas de micrómetros en la magnificación 10^3x y del orden de los micrómetros en la magnificación 10^4x . Además, se puede obtener información química de un espécimen utilizando varias técnicas, entre ellas equipando el espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS).

La espectroscopia de dispersión de rayos X es una técnica basada en el uso de rayos X característicos para identificar elementos químicos; difiere de la difracción de rayos X debido a que esta última se emplea para el análisis de la estructura cristalina. La EDS determina la presencia y la cantidad de elementos químicos al detectar los rayos X característicos que se emiten de los átomos irradiados por un haz de alta energía. A partir de los rayos X característicos emitidos por los átomos de la muestra, los elementos químicos pueden identificarse a partir de la longitud de onda de los rayos X por espectroscopia de dispersión de longitud de onda de rayos X (WDS), o de la energía de rayos X por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS).

Un microanalizador es un espectrómetro de rayos X tipo EDS que se encuentra comúnmente en un microscopio electrónico de barrido o de transmisión. Como parte de un microscopio MEB, este utiliza un haz de electrones primario para excitar la emisión de rayos X característicos de los átomos en la muestra. Debido a que el haz de electrones puede enfocarse fácilmente en el área microscópica de la muestra, el microanalizador EDS puede examinar composiciones químicas en un

área microscópica; mientras que el espectrómetro de fluorescencia de rayos X se utiliza principalmente para examinar las composiciones químicas generales en una muestra.

1.5.4 Área superficial por el método Brunauer, Emmet y Teller (BET)

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de la velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, la velocidad con la que se quema un sólido, qué tan pronto se disuelve un polvo dentro de un disolvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o la efectividad en la eliminación de un contaminante. El método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. La fisisorción se produce cuando un gas no polar, generalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJ/mol (Gregg y Singh, 2008).

1.5.5 Análisis termogravimétrico (ATG) y Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

La termogravimetría es parte de un conjunto de análisis térmicos que permiten identificar y medir los cambios físicos y químicos, que sufren los materiales cuando son expuestos a variaciones controladas de temperatura. Con la termogravimetría se analizan procesos de desorción, adsorción y reacciones de descomposición en un ambiente de gas inerte o en presencia de oxígeno (Rodríguez y Villegas, 2012). Se registra continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme varía la temperatura a una velocidad térmica constante (cambio de temperatura lineal). A este procedimiento termogravimétrico se le conoce como análisis dinámico. Existe la opción del análisis termogravimétrico isotérmico, en el cual se mantiene la temperatura constante por un período establecido. Como resultado del

análisis termogravimétrico se obtienen los datos de cambio de masa con respecto a la temperatura o al tiempo y un termograma, el cual representa gráficamente las variaciones porcentuales de la masa. Esta técnica es ampliamente utilizada en la caracterización cuantitativa y cinética de polímeros, carbono y arcillas, entre otros. La calorimetría diferencial de barrido es una técnica utilizada en la determinación de las transiciones de fase en los materiales orgánicos o inorgánicos. 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).

Mediante el análisis calorimétrico se puede monitorear la formación de estructuras de almidón retrogradado por la magnitud de su pico endotérmico, una mayor temperatura indica estructuras más organizadas. Por otra parte, también se puede obtener información sobre la temperatura de transición vítrea (T_g), que es aquella en donde las moléculas pierden su organización y el polímero se vuelve gomoso, si se sigue aplicando calentamiento eventualmente alcanza la temperatura de fusión (T_m), en la cual para el caso específico del almidón el granulo pierde completamente su organización (Sandoval *et al.*, 2005).

1.5.6 Fundamento de una curva de calibración

Cuando una curva de calibración es lineal, la pendiente es una medida de la sensibilidad, es decir, en que proporción cambia la señal para un cambio en la concentración. De este modo, la porción lineal de esta gráfica se puede usar para predecir la concentración de una muestra del analito, correlacionando su respuesta a la concentración. Para tener completa precisión, las muestras estándar deben ejecutarse en el mismo blanco que la muestra desconocida. Un blanco de muestra representa todos los componentes de la muestra excepto el analito de interés, incluido el disolvente. El rango de concentraciones de cada curva de calibración debe estar entre la muestra desconocida esperada. Idealmente, se miden unas

pocas concentraciones por encima y por debajo de la muestra de concentración esperada (Jove, 2018).

1.5.7 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Es una técnica espectroscópica de absorción que se basa en la interacción de la radiación electromagnética con la materia, es decir, el estudio de la luz absorbida por las moléculas mide la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda λ utilizada (Olsen, 1990).

Este análisis permite identificar las sustancias químicas, análisis cualitativo y determinar su concentración, análisis cuantitativo. La absorción de radiación UV-Vis se basa en las transiciones electrónicas entre niveles energéticos de los átomos de la muestra, es decir, los electrones mas externos pueden saltar a otro orbital vacío de mayor nivel energético si se le proporciona la energía adecuada. Un espectro de absorción se obtiene a partir de un barrido espectral de la muestra y se representa gráficamente empleando la intensidad de absorción de radiación en función de la λ de la radiación (Skoog *et al.*, 2000). Los espectros de absorción de cada elemento son únicos y presentan máximos de energía a λ característica y con distinta intensidad, comúnmente son reconocidos como la huella dactilar.

Resulta muy interesante la medida de la cantidad de luz absorbida por una sustancia a una λ determinada, análisis cuantitativo, debido a que a través de la aplicación de la ley de Lambert-Beer (1) se puede relacionar dicha absorción de radiación con su concentración. Esta ley se expresa a partir de la siguiente ecuación:

$$A = \epsilon lc \quad 1)$$

Donde ϵ : absortividad molar [mol/L], una medida de la radiación absorbida que es un valor constante para cada sustancia a cada longitud de onda λ . Si se opera, a una longitud de onda dada y con una cubeta de un determinado espesor, l [cm], la absorbancia A , medible directamente, es proporcional a la concentración molar de

la muestra, c , lo que constituye el fundamento del análisis espectrofotométrico cuantitativo (Olsen, 1990).

Efecto del pH en el espectro de absorción del fenol

El pH es una variable importante debido a la variedad de formas químicas que son posibles de existir a diferentes condiciones. La intensidad de fluorescencia también es afectada por este factor, por ejemplo, el fenol y el ion fenolato ($C_6H_5O^-$) tienen diferentes propiedades fluorescentes, por lo que si las condiciones son de pH básico la especie estará en el equilibrio químico en la forma del fenol y/o ion fenolato, afectando así la intensidad de fluorescencia (Skoog *et al.*, 2008). Para la interpretación de un espectro de absorción se suelen utilizar términos como cromóforo y auxocromo que en el caso del fenol corresponden al benceno, el cual actúa como el grupo funcional responsable de la adsorción, y el grupo hidroxilo, que corresponde al grupo sustituyente del cromóforo, respectivamente.

Los grupos auxocromo pueden influir en los cromóforos como sigue (Olsen, 1990):

- Desplazamiento batocrómico. La absorción del cromóforo se desplaza hacia mayores longitudes de onda.
- Desplazamiento hipsocrómico. La absorción del cromóforo se desplaza hacia menores longitudes de onda.

2. MÉTODO

En la Figura 2.1 se presenta el diagrama de flujo de las etapas experimentales desarrolladas en este proyecto de investigación.

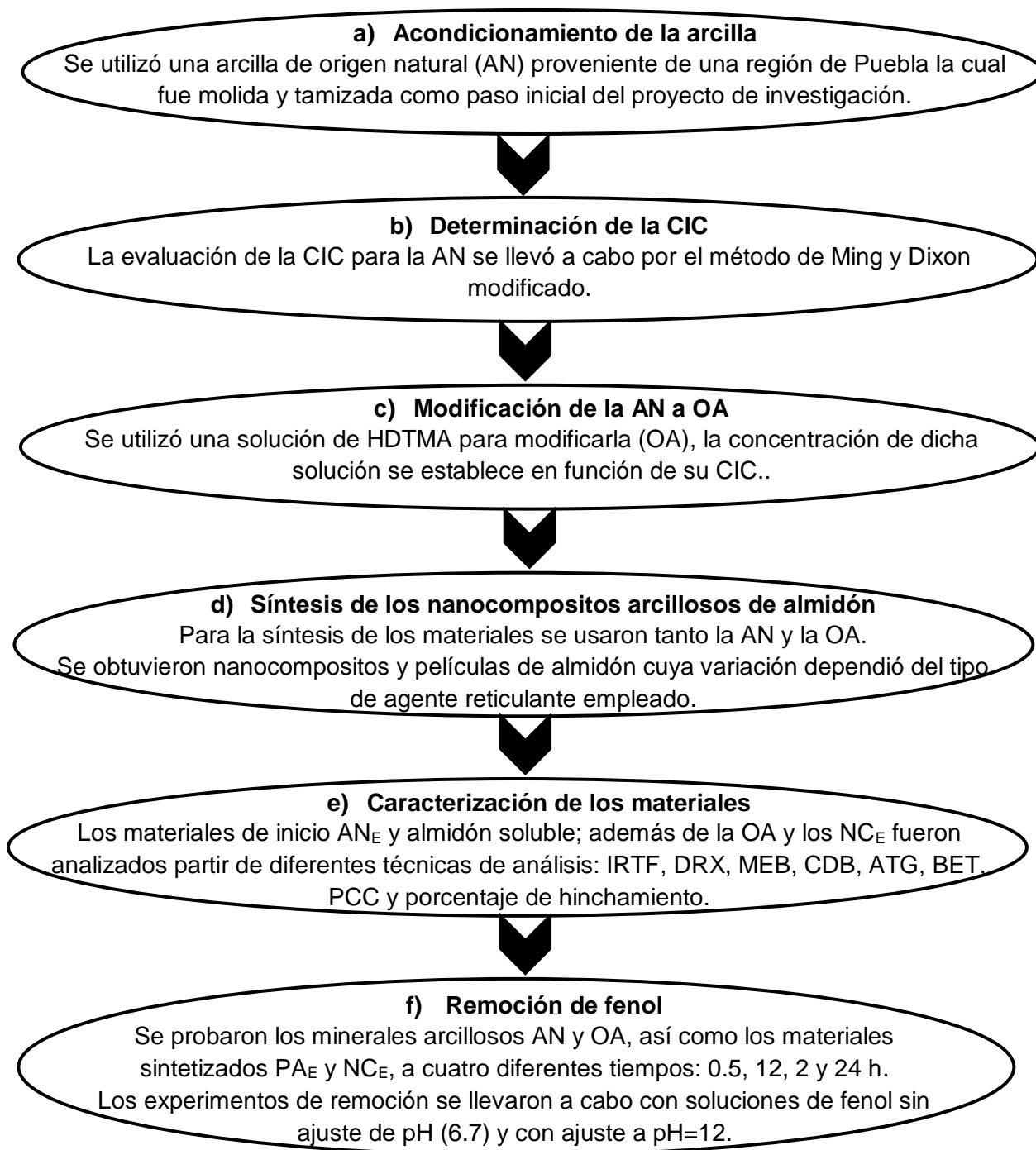


Figura 2.1 Metodología para el desarrollo del proyecto de investigación.

2.1 Materiales

2.1.1 Arcilla natural EXQU (AN)

La arcilla natural empleada para el desarrollo de este proyecto corresponde a un mineral obtenido de un yacimiento natural de una región de Puebla. Inicialmente se llevó a cabo el acondicionamiento del mineral a partir de su molienda y tamizado empleando una malla 325 para obtener un tamaño de partícula de 45 μm .

a) Determinación de la Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

La CIC correspondiente a la AN, proveniente de un yacimiento de Puebla, se determinó aplicando el método de Ming y Dixon modificado reportado por (Díaz-Nava *et al.*, 2012).

Se pesó 1 g de la arcilla AN y se colocó en un frasco de vidrio que contenía 10 mL de una disolución de acetato de sodio ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) de concentración 1 N (pH 5) a condiciones de 25 °C y 100 rpm en un baño de agitación continua por un lapso de 18 h. Una vez transcurrido este tiempo se procedió a decantar el sobrenadante y la muestra sólida se puso en contacto con 20 mL de una disolución de KCl 1 N (pH 7) por 18 h (este último paso se realizó por duplicado). Posteriormente el sobrenadante se colocó en un frasco de polietileno y se acidificó con HNO_3 grado INSTRA, hasta pH 2, a continuación, se realizaron lavados continuos a la muestra sólida con agua desionizada hasta asegurar que los iones cloruro no estuvieran presentes. Lo anterior requirió una disolución de AgNO_3 0.1 M con la que se verificó la ausencia de estos iones. Finalmente, la muestra se puso a secar en un horno de vacío a 40 °C por 24 h; transcurrido el tiempo se pesaron 100 mg de ésta y fueron colocados en 5 mL de una disolución de CsCl 0.2 N sin ajuste de pH (6.5) en un baño ultrasónico por 10 min, enseguida se centrifugó y se separó el sobrenadante ajustándolo a un pH de 2; esta determinación se llevó a cabo por triplicado.

Los sobrenadantes se analizaron por espectroscopía de absorción atómica (AA) para cuantificar los cationes Na^+ presentes en la arcilla AN y determinar su CIC

(expresada en meq/100 g), el dato resultante se utilizó para el cálculo de la concentración de HDTMA que se empleó en la modificación de la AN a OA.

b) Modificación de AN a organoarcilla (OA) con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br)

Posteriormente se llevó a cabo la modificación de la arcilla a partir de un surfactante catiónico, el HDTMA, empleando aproximadamente 40 mg/g de arcilla, éste permite el intercambio iónico entre los cationes orgánicos del HDTMA y los cationes Na⁺ presente en las interláminas de la arcilla.

2.1.2 Materiales con base en almidón: Películas y cristales

Se utilizó almidón soluble de la marca Sigma-Aldrich para la síntesis de películas de almidón por el método de “casting”, se obtuvieron un total de cuatro lotes cuya principal variante fue la cantidad de entrecruzante empleado, es decir, se consideraron cuatro concentraciones diferentes dependiendo del agente usado para el entrecruzamiento del almidón soluble, estos fueron: glicerol (40% en peso), ácido cítrico (AC, 5% en peso), trimetafosfato de sodio (4% en peso) y epíclorhidrina (EPI, 1% en peso), además se obtuvo otro lote de materiales a base de almidón en forma de cristales empleando trimetafosfato de sodio (STMP) para la reticulación.

2.1.3 Síntesis de nanocompositos almidón-organoarcilla (NC)

Se sintetizaron cuatro lotes de nanocompositos. En los primeros tres lotes se empleó la técnica de “casting” para la obtención de los materiales en forma de películas. El procedimiento de síntesis del cuarto lote permitió obtener los nanocompositos almidón-organoarcilla en forma de cristales. Cabe mencionar que la morfología de estos materiales coincide con la que presentan los materiales con base en almidón descritos con anterioridad, siendo el porcentaje de organoarcilla presente en el material lo que los convierte en nanocompositos al fungir como material de relleno. El papel de la arcilla como parte de la estructura del nanocomposito es importante ya que mejora la resistencia de estos al contacto con el agua o con disoluciones del analito, además de que, al ser soportada en la matriz

polimérica, una vez modificada, sus propiedades organofílicas contribuyen en el proceso de remoción de contaminantes.

Síntesis con glicerol como agente entrecruzante

Se pesó en una balanza analítica 1 g de almidón y se realizó la dispersión acuosa de éste en 30 mL de agua a 70 °C y bajo agitación constante. Una vez que el almidón se ha incorporado completamente se adicionó glicerol, como agente entrecruzante, en proporción al 40% en peso. El glicerol, que se usa generalmente en combinación con agua, ejerce un efecto plastificante (reducción de las estructuras cristalinas) sobre el almidón. Previamente, y por separado, se llevó a cabo la dispersión de la organoarcilla al 10% con respecto al peso del almidón en base seca, se deben mantener condiciones de agitación controladas (100 rpm) durante 4 h para después llevar a cabo la exfoliación de la dispersión mediante el uso de un baño ultrasónico por 30 min antes de mezclar ambas disoluciones; finalmente, la mezcla obtenida se agitó durante 30 min. Los nanocompositos se obtienen por la técnica de vaciado en placa “casting”, la solución filmogénica se vierte en los recipientes adecuados empleados como molde para las películas, y se secaron a 55 °C durante 24 h en una estufa de vacío. Una vez secas, las muestras se colocaron en un desecador, para evitar que absorba humedad del ambiente, hasta su uso o posterior análisis (López, 2017).

Síntesis con ácido cítrico como agente entrecruzante

Se llevó a cabo la síntesis de estos materiales tomando en consideración el proceso de obtención descrito en la sección anterior; sin embargo, a este nuevo sistema se incorporó, adicionalmente, la cantidad de ácido cítrico correspondiente al 5% del peso en base seca de almidón. El ácido cítrico fue incorporado en la etapa inicial del proceso, es decir, justo antes de incorporar la mezcla polimérica con la dispersión de la OA (González, 2016).

Síntesis con trimetafosfato de sodio (STMP) como agente entrecruzante

Se pesó 1 g de almidón y se mezcló con 3 mL de agua desionizada, la mezcla se mantuvo bajo agitación continua y se ajustó el pH a 11.5 con una solución de NaOH 1 M. Después de 30 min se adicionó STMP al 4% con respecto al peso del almidón. Paralelamente se llevó a cabo la dispersión de la organoarcilla al 10% en peso con respecto al peso del almidón en base seca, para ello se debieron mantener las condiciones de agitación controladas (100 rpm) durante 4 h y, posteriormente se lleva a cabo la exfoliación de la dispersión mediante el uso de un baño ultrasónico por 30 min antes de mezclar ambas disoluciones. La suspensión resultante se mantuvo en un baño de agua a 40 °C durante 20 h. Transcurrido el tiempo la mezcla se neutralizó a pH 6.5 usando HCl 1 M y después se lavó la mezcla con agua desionizada (aproximadamente 60 mL). La muestra lavada se dejó secar a temperatura ambiente (entre 12-15 h). Por último, es importante mencionar que los nanocompositos sintetizados con este procedimiento se obtuvieron en forma de cristales.

Reticulación con epíclorhidrina (EPI)

Se describe como paso inicial de la síntesis de materiales, la modificación del almidón soluble.

Modificación

Se pesaron 20 g de almidón soluble y se mezclaron con 40 mL de agua destilada para obtener una concentración del 50% peso/volumen y la pasta se mantuvo bajo agitación continua. El pH de la suspensión se ajustó a 10.5 usando una solución de hidróxido de sodio 0.1 M, enseguida se añadió bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) (10% basado en el peso seco del almidón) y luego se agregó EPI para obtener una concentración final de 1% (0.168 mL) con base en el peso de almidón en base seca. Los matraces se taparon bien y el contenido se mantuvo a 45 °C bajo agitación magnética durante 2 h. Una vez completada la reacción, el pH de la suspensión se ajustó a 6 usando HCl 0.1 M. Por último, se filtró y el producto se lavó varias veces (5 x 100 mL) con agua destilada, después la suspensión se filtró por succión y el

producto se secó durante toda la noche en un horno de vacío a 45 °C (Jyothi *et al.*, 2006).

Síntesis de NC

Una vez que el tiempo de secado para el material modificado ha transcurrido se realizó el procedimiento para la síntesis de materiales con base en almidón reticulado con EPI 1% en peso el cual se encuentra reportado en el apartado correspondiente a la reticulación con glicerol, a partir de la técnica de “casting” para la obtención de nanocompositos en forma de película; este procedimiento se llevó a cabo por duplicado.

El soporte de la OA en la matriz (PA_E), constituida por el biopolímero modificado, es decir, almidón soluble reticulado con EPI al 1% en peso, constituye un paso fundamental en la síntesis de los nanocompositos arcillosos de almidón y su aplicación en las pruebas de adsorción, así como su posible aplicación como agente de remoción de fenol en efluentes residuales, debido a que por sí sola la arcilla se dispersa por todo el sistema de tratamiento del efluente y su separación resulta casi imposible pues al tener un tamaño de partícula del orden de micras su separación de los sobrenadantes restaría eficiencia al proceso y podría generar gastos adicionales por posibles daños a equipos con alta sensibilidad dentro del sistema.

2.2 Caracterización de los materiales arcillosos y de los nanocompositos arcillosos de almidón

2.2.1 Punto de carga cero (PCC) de los materiales (AN, OA, PA_E y NC_E)

Resulta de gran importancia conocer la influencia del pH en la adsorción de fenol sobre los adsorbentes: arcilla natural AN, organoarcilla OA, películas de almidón PA_E y nanocompositos NC_E. Se consideró un rango de pH de 2 a 12 siguiendo el procedimiento de deriva de pH que a continuación se describe:

Se preparó una solución de NaCl 0.01 N. Luego, la solución se colocó en una serie de frascos de vidrio con tapa de 50 mL, el pH de cada frasco se varió de 2 a 12; el ajuste del pH se realizó utilizando soluciones de NaOH o HCl 0.1 N. Después, se agregaron 0.2 g de adsorbente a cada frasco y se agitó a temperatura ambiente durante 48 h. El procedimiento se realizó por duplicado. El pH inicial y final de la solución se midió utilizando un potenciómetro. El pH_{PCC} se determinó como el pH donde la curva de pH final frente a pH inicial cruza la línea, es decir, cuando el pH final = pH inicial y por ende la diferencia entre ambos es cero (Fabryanty *et al.*, 2017).

2.2.2 Determinación del porcentaje de hinchamiento (PA_E y NC_E)

La prueba de hinchamiento se realizó sumergiendo las muestras en agua desionizada a temperatura ambiente. Se tomó y registró el peso inicial de todas las muestras y se determinó el peso final de éstas repetidamente conforme transcurría el intervalo de tiempo establecido para llevar a cabo el análisis, partiendo de un tiempo inicial de 5 min hasta un tiempo total de 24 h, éste último fue suficiente para la prueba dado que el máximo porcentaje de hinchamiento se observó a tiempos relativamente cortos como se discute en la sección de resultados. Cabe mencionar que las determinaciones se llevaron a cabo por duplicado y la información reportada corresponde al porcentaje promedio tanto para las películas de almidón como para los nanocompositos.

2.2.3 Difracción de rayos X (DRX) de los minerales (AN y OA)

Para el análisis de ambos minerales se usó un difractómetro de polvos de rayos X Rigaku modelo última IV, acoplado a un tubo de rayos X con un ánodo de Cu, con el propósito de conocer su composición mineralógica. Además, se emplearon datos patrón, correspondientes a la biblioteca PDF (Powder Diffraction Files) con el objetivo de comparar las reflexiones características de los componentes minerales de las bentonitas; caolinita, illita, albita y cuarzo. Las condiciones de análisis para el intervalo de medición en 2θ fueron de 2 a 75 grados y un modo de barrido del goniómetro continuo, voltaje de 30 kV y corriente del tubo de 25 Ma.

2.2.4 Área específica y estimación del volumen y tamaño de poro (análisis BET) para los minerales AN y OA

Se pesaron aproximadamente 0.2 g de ambas arcillas y se colocaron en tubos muestreadores para someterlas a un proceso de desgasificación al vacío durante 2 h a 100 °C previo a su análisis. Cada material pretratado se analizó en un equipo Micromeritics Gemini 2360, para esto, las muestras se enfriaron con nitrógeno líquido a 77 K, el análisis a partir de este punto tuvo una duración de aproximadamente 6 h.

2.2.5 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (IRTF)

- *Minerales AN y OA*

Aproximadamente 0.1 g de ambas muestras, previamente acondicionadas en una estufa a 50 °C durante 24 h se analizaron en el espectrofotómetro FTIR en un rango de número de onda desde 4000 hasta 500 cm^{-1} y a una resolución de 10 cm^{-1} . Una vez obtenidos los espectros, se llevó a cabo su interpretación y se realizó la comparación entre ambos cotejando las señales características observadas con la información ya reportada en literatura.

- *Películas y Nanocompositos*

Una película con base en almidón y un nanocomposito se mantuvieron a temperatura ambiente en un desecador durante 24 h para asegurar que las muestras se encontraran secas y listas para la prueba. Se usó el mismo equipo que el empleado para la obtención de los espectros para los materiales arcillosos.

2.2.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental (EDS)

Se analizó cada material AN, OA, PA_E y NC_E empleando una mínima cantidad de éstos, aproximadamente 10 mg. Las muestras fueron fijadas en una tira de carbón y soportadas en el portamuestras del microscopio. Se recomienda que las muestras poliméricas, para este caso en particular los nanocompositos, sean revestidas con un baño de oro (con la finalidad de prevenir exceso de brillo en las imágenes debido

a la acumulación de electrones sobre la muestra que tiene pobres propiedades conductoras) en un evaporador al vacío. El equipo que se utilizó fue un microscopio SEM marca JEOL JSM-6610LV a baja tensión de aceleración en un intervalo aproximado entre 5 y 15 kV (Chen, 2017).

2.2.7 Análisis termogravimétrico (ATG) y Calorimetría diferencial de barrido (CDB) de los minerales (AN y OA), del almidón (PA_E) y de los nanocompositos reticulados con EPI (NC_E)

La arcilla y las películas de almidón se sometieron al análisis termogravimétrico en un equipo ATG Q5000IR con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un intervalo de temperaturas entre 35 y 700 °C. Asimismo, los minerales de arcilla se mantuvieron a 80 °C en una estufa de vacío como parte de su pretratamiento. Para el análisis calorimétrico de la PA_E y el NC_E, se usó un equipo DSC Q2000 V24.11 con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min a un rango de temperatura entre 0 a 250 °C.

2.3 Curva de calibración de fenol

Una curva de calibración para el analito de interés se construyó a partir de la preparación de soluciones estándar del contaminante a diferentes concentraciones, esto es, en un rango de 2 mg/L a 10 mg/L y a diferentes valores de pH (sin ajuste: 6.7, pH=10 y pH=12), los datos de absorbancia a longitudes de onda: 270 nm, 277 nm y 286 nm respectivamente, mediante el uso de un espectrofotómetro UV-Vis; para este trabajo se empleó un equipo Perkin Elmer Lambda 35 de doble haz con dos fuentes pre alineadas, deuterio y tungsteno, con cambio automático. Dicha curva permitirá cuantificar al fenol en los sobrenadantes resultantes del contacto con los materiales naturales, modificados y sintetizados en el presente proyecto de investigación.

2.3.1 Preparación de soluciones estándar de fenol

Una solución estándar corresponde para este caso en específico a una disolución de fenol en agua con concentración conocida. Para fines del presente proyecto se prepararon cinco soluciones del analito ya mencionado a bajas concentraciones, es decir, de 2 a 10 mg/L y se consideró un volumen por duplicado ya que se decidió trabajar con dos condiciones diferentes de pH; sin ajuste inicial, es decir, pH 6.7 (270 nm) y con ajuste a pH 12 (286 nm). Estas diferencias de valores de pH se consideraron para comprobar si la capacidad adsorbente de los materiales no cambia entre una condición y otra y si a así fuese, realizar la comparación de los porcentajes de remoción que se obtengan para cada experimento. Una vez que se cuenta con las soluciones estándar se llevan a cabo barridos de dichas soluciones en el espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35 a lo largo del intervalo completo al cual trabaja el equipo (190-900 nm) con el propósito de identificar a qué longitud de onda es posible detectar la presencia de fenol y, asimismo, comparar el resultado con los datos reportados en la literatura disponible para este compuesto y bajo las condiciones de pH ya mencionadas.

2.3.2 Construcción de la curva de calibración fenol

A partir de las soluciones estándar a diferentes concentraciones (2 a 10 mg/L) y con diferentes valores de pH (sin ajuste: 6.7 y pH=12), además de los respectivos datos de absorbancia se obtuvieron dos curvas de calibración, con base en estas se pudo determinar la concentración en el sobrenadante de las soluciones de fenol en cada variante de pH las cuales corresponden a una diferente especie química para la región alcalina a un valor de pH 12, es decir, el ion fenolato. Cabe mencionar que el ajuste de las soluciones estándar se llevó a cabo mediante el uso de soluciones de hidróxido de sodio 0.1 M y ácido clorhídrico 0.1 M (Rawajfih y Najwa, 2006).

2.4 Remoción de fenol

A partir de esta prueba se evaluó el potencial adsorbente de los materiales de inicio, así como de los sintetizados con respecto al analito de interés.

Se tomó en consideración una concentración inicial de 5 mg/L para la solución de fenol, dos condiciones de pH distintas (sin ajuste inicial: 6.7, y pH 12), el ajuste de pH se llevó a cabo con soluciones de hidróxido de sodio 0.1 M y ácido clorhídrico 0.1 M, la masa del adsorbente fue de 100 mg y el volumen de la solución de fenol fue de 10 mL. Además, se utilizó un baño con agitación ajustado a 100 rpm y 25 °C. Se probaron 4 materiales (AN, OA, PA_E y NC_E) y las diferentes muestras se trataron por duplicado, los intervalos de tiempo considerados fueron: 0.5, 1, 2 y 24 h.

3. RESULTADOS

La Tabla 3.1 muestra un resumen de los materiales empleados para la síntesis, así como los tres tipos de nanocompositos obtenidos (Figura 3.1) que se utilizarán en el proceso de adsorción en el proyecto de investigación. Además, se describe la nomenclatura que se empleó para su identificación a lo largo de los siguientes apartados del presente documento.

Tabla 3.1 Nomenclatura de materiales.

Material	Identificación	Condiciones
Arcilla natural	AN	-----
Arcilla modificada (organoarcilla)	OA	Se modificó con el HDTMA-Br durante 48 h a 30°C y bajo agitación constante.
Película de almidón	PA _g	Dispersión de almidón y glicerol 40% en peso bajo T y agitación controladas.
Película de almidón	PA _{ac}	Dispersión de almidón con glicerol al 40% en peso y ácido cítrico al 5% en peso bajo condiciones de T y agitación controladas.
Película de almidón	PA _E	Dispersión de almidón y epiclorhidrina EPI al 1% en peso en condiciones alcalinas con NaOH 0.1M. Una solución catalizadora de bromuro de tetrabutil amonio (TBAB) al 10% se adiciona antes de la EPI.
Cristales de almidón	C _{STMP}	Dispersión de almidón y trimetafosfato de sodio (STMP) 4% en peso en condiciones alcalinas con NaOH 1 M durante 2 h.
Nanocomposito con glicerol	NC _g	Mismo procedimiento que el de la preparación de la PA _g más una dispersión con 10% en peso de OA.
Nanocomposito con EPI	NC _E	Síntesis similar a PA _E más 10% peso de OA.
Nanocomposito con AC	NC _{ac}	Mismo procedimiento que el de la preparación de la PA _g más la incorporación inicial de AC al 5% peso en solución y una dispersión con 10% en peso de OA
Nanocomposito con STMP	NC _{STMP}	Mismo método que el de C _{STMP} , pero con dispersión al 10% en peso de OA.

Los minerales, arcilla natural (AN) y modificada (OA) se trabajaron tal cual su apariencia de polvo fino color crema y tamaño de partícula aproximado de 45 µm.

Los materiales sintetizados con glicerol PA_g y NC_g al ser removidos de los moldes presentaron apariencia pegajosa, ambos en forma de película, pero fueron resistentes al tacto y mantuvieron su estructura inicial aun después de ser manipulados.

Por su parte PA_{ac} y NC_{ac} también con forma de película, reflejaron fracturas en su estructura al mínimo movimiento, además visiblemente su espesor fue menor en comparación con resto de los materiales.

El grupo de materiales C_{STMP} y NC_{STMP} como polvo fino translucido y película respectivamente, no mostraron características visiblemente negativas, particularmente el NC_{STMP} reflejo un aumento en su espesor en comparación con las películas sintetizadas con los otros entrecruzantes.

Finalmente, PA_E y NC_E mostraron resistencia al tacto, nula fragilidad y un espesor promedio comparado con el observado en los otros materiales. Además, su estructura no presento fracturas ni tampoco se observó apariencia pegajosa. La Figura siguiente corresponde a este grupo de materiales.

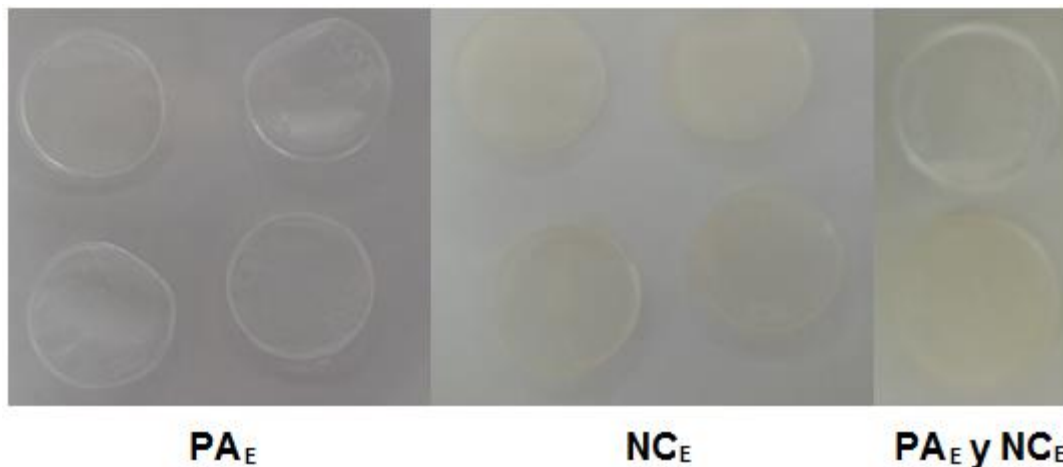


Figura 3.1 Identificación de los materiales sintetizados usando EPI como agente entrecruzante.

3.1 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla natural EXQU (AN)

Como se mencionó en la sección del método, para la determinación de la CIC de la arcilla se aplicó el método de Ming y Dixon modificado (Díaz-Nava *et al.*, 2012) y las determinaciones se efectuaron por duplicado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2 que se describe a continuación:

Tabla 3.2 CIC obtenida para la arcilla natural EXQU (AN).

Muestra	Método (Ming y Dixon modificado) meq/100g
1	47.002
2	47.998
Promedio	47.000 ± 0.002828

De acuerdo con el valor obtenido para la CIC (47 meq/100g) para la arcilla natural EXQU (AN) originaria del estado de Puebla, este valor se encuentra por debajo de lo comúnmente reportado, entre 80 y 120 meq/100 g (Molina *et al.*, 2010; Ismajdi *et al.*, 2015), para minerales correspondientes al grupo de las bentonitas.

Cabe mencionar que después de una revisión de la información consultada, para la comparación del dato de la CIC en arcillas naturales, se identificaron varias referencias que explican algún tipo de pretratamiento para el mineral antes de la evaluación de su CIC. En este caso la AN no fue sometida a ningún procedimiento que pudiese haber afectado su pureza.

La tabla 3.3 enlista los valores determinados en otros estudios, así como el obtenido en el presente proyecto de investigación.

Tabla 3.3 Comparación de la CIC para adsorbentes de tipo mineral.

Adsorbente	CIC (meq/100 g)	Referencia
Bentonita sódica	150	(Fialho y Moraes, 2017)
Muskovita	104	(Khan <i>et al.</i> , 2017)
Calcita	65	(Flores-Martínez <i>et al.</i> , 2017)
Kaolinita	24	(Cheviron <i>et al.</i> , 2016)
Illita	35	(Staroszczyk <i>et al.</i> , 2017)
Montmorillonita	150	(Gong <i>et al.</i> , 2018)
Arcilla natural EXQU (AN)	47	Este trabajo

3.2 Punto de carga cero (PCC) de los materiales (AN, OA, PA_E y NC_E)

Los resultados correspondientes a la determinación del PCC, efectuada por duplicado para cada material, se encuentran reportados en la figura 3.2. El PCC está directamente relacionado con la distribución de cargas en el material adsorbente.

El PCC proporciona una idea sobre la posible protonación o desprotonación de los materiales con respecto a la variación del pH, es decir, su ionización. En resumen, el valor del PCC de un material corresponde al pH específico que indica que la carga neta en la superficie de un material adsorbente es cero. Es decir, si la solución presenta un valor de pH más bajo que el correspondiente al PCC, el adsorbente presumiblemente tendrá un valor de carga superficial positivo; por el contrario, si el valor de pH de la solución resulta más alto que el de PCC, el adsorbente probablemente tendrá un valor de carga superficial negativo (Fabryanty *et al.* 2017).

La Figura 3.2 ilustra el valor de pH del punto de carga cero (PCC) para la arcilla AN resultó de 4.6; para la OA fue de 4.3 y para la PA_E se obtuvo en 4.2; por último, el NC_E reporta un dato de 4.6. Dado que dichos resultados están orientados hacia el medio ácido se infiere que los materiales poseen cargas positivas sobre su

superficie y que por tanto mostraran afinidad por sustancias que tengan carga negativa.

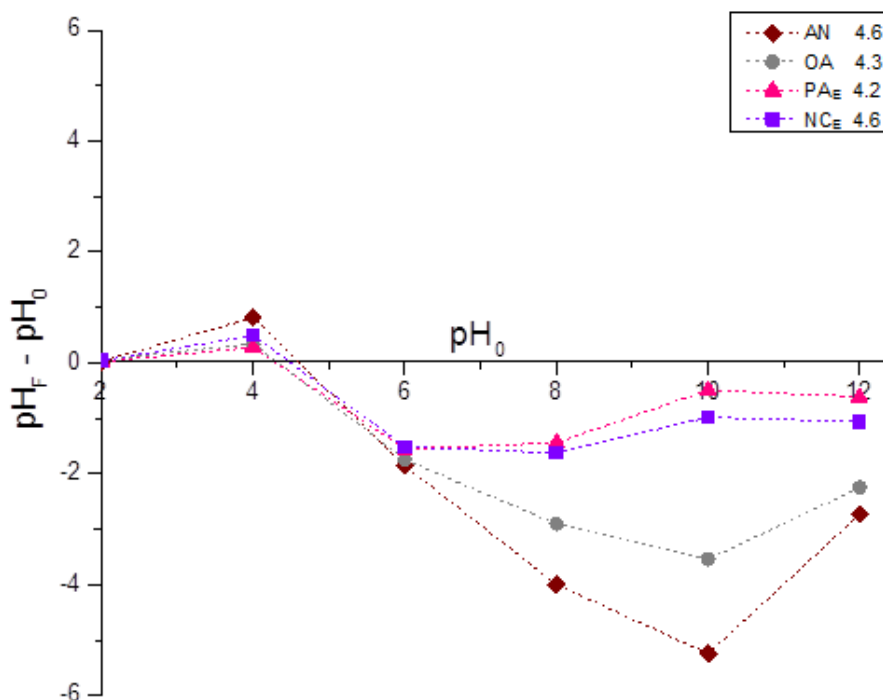


Figura 3.2 PCC de los minerales arcillosos AN, OA y de los materiales sintetizados PA_E y NC_E.

3.3 Porcentaje de hinchamiento de los materiales sintetizados (PA_E y NC_E)

En la Figura 3.3 se observan las pruebas de hinchamiento que tuvo la película de almidón. El máximo porcentaje de hinchamiento promedio alcanzado fue aproximadamente de 131% a las 4 h y se mantuvo así hasta las 24 h. Para el nanocomposito sintetizado con almidón y organoarcilla al 10% en peso se observó, a las 3 h, un máximo porcentaje de hinchamiento del 101%, es decir, disminuyó aproximadamente un 30% con respecto al valor obtenido para la película de almidón. Lo anterior se debe a que los materiales obtenidos poseen un menor carácter hidrofílico pues al formar parte de su estructura, la organoarcilla les confiere propiedades organofílicas.

Estas propiedades juegan un papel muy importante en la absorción de agua durante el contacto de los materiales con la solución que contiene al contaminante; por ejemplo, en el caso de los nanocompositos que presentan un menor porcentaje de hinchamiento, se puede interpretar que aumenta su capacidad adsorbente como resultado de la disminución en su afinidad por la retención de agua.

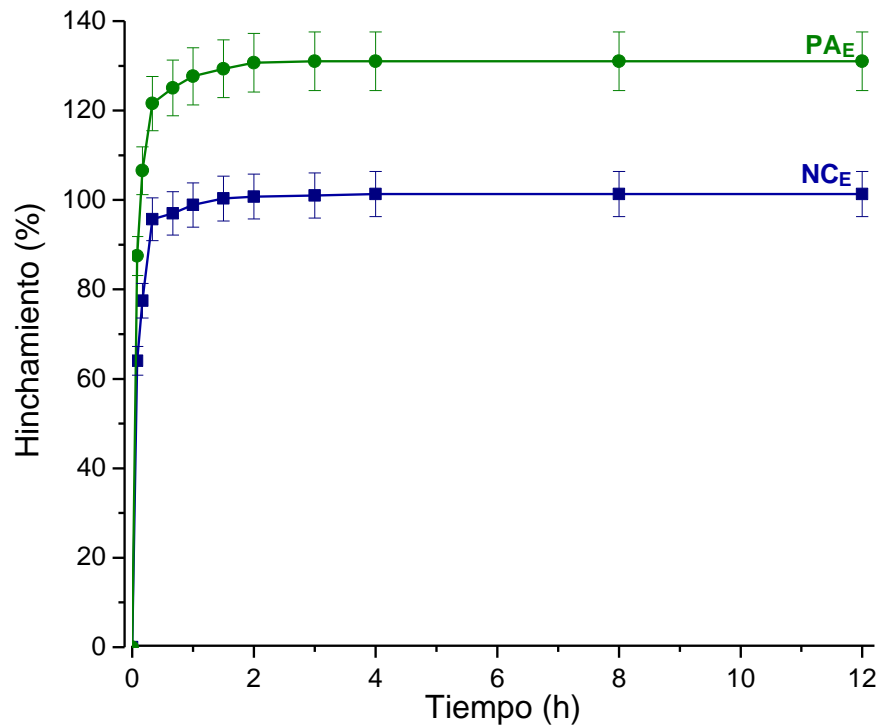


Figura 3.3 Porcentaje de hinchamiento película de almidón (PA_E) y nanocomposito (NC_E) con 10% en peso de organoarcilla (OA).

3.4 Difracción de rayos X de los materiales arcillosos (AN y OA)

En la Figura 3.4 se puede observar como componentes principales del material a la montmorillonita (MMT), M en el difractograma y que le corresponde la tarjeta (PDF 00-003-0015), la caolinita (K) reconocida con la tarjeta (PDF 00-029-1490), la illita (I) con la tarjeta (PDF-00-035-0652), la albita (A) con la tarjeta (PDF-00-019-1184) y el cuarzo (Q) tarjeta PDF 00-001-0649.

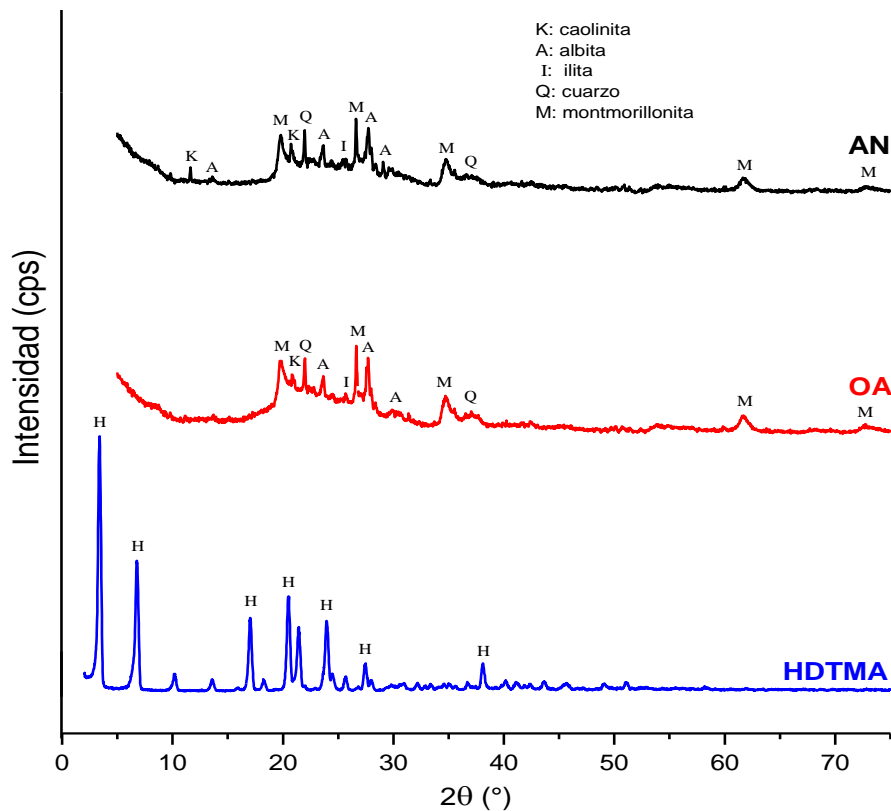


Figura 3.4 Difractogramas DRX de los minerales: arcilla natural (AN) y organoarcilla (OA) y surfactante HDTMA.

También se puede observar que el patrón de difracción para la OA no presentó una diferencia significativa con respecto al de la AN, solo cambios mínimos en la intensidad de algunas reflexiones, concretamente algunas manifiestan una cierta disminución visible en el difractograma de la muestra que fue modificada con el surfactante HDTMA y al conservar prácticamente el mismo patrón de difracción se asume que este tipo de modificación química no altera su estructura cristalina pues según los resultados el patrón de difracción en ambos minerales AN y OA se conserva al ser prácticamente reproducible entre una muestra y otra.

En la literatura se encuentra reportado que la bentonita contiene una mezcla de minerales en su composición que incluye, entre otros, a la montmorillonita, el cuarzo y diferentes tipos de feldespatos (Murray, 2006). Estudios previos demuestran que la MMT y el cuarzo pueden funcionar como materiales adsorbentes de

contaminantes orgánicos del agua (Ceylan *et al.*, 2017; Gong *et al.*, 2018) por lo que se infiere que la arcilla empleada para el presente proyecto funciona como un refuerzo adecuado que potencializa las propiedades adsorbentes de los nanocompositos sintetizados.

3.5 Área específica por el método BET para los materiales arcillosos AN y OA

Los valores encontrados para el área específica, volumen y diámetro de poro de la arcilla natural (AN) y modificada (OA), ambas analizadas por el método BET, se muestran en la Tabla 3.4 así como la isoterma de adsorción-desorción de N₂ (Figura 3.5).

El valor del diámetro de poro estimado fue de 5.72 nm para la AN y de 8.17 nm para la OA, lo cual las 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. Como se puede observar el valor del área específica en la OA es aproximadamente tres veces menor comparada con lo que reporto la muestra de AN, lo anterior se debe a que las moléculas de surfactante son grandes y al formar parte de la estructura del mineral ocupan espacio disminuyendo de este modo el área disponible que existe en la AN. La presencia de HDTMA en las galerías de la arcilla, también incrementa el espacio basal, por ejemplo, Zhao *et al.*, 2017 reporta que el incremento puede ser alrededor de 7 Å y es en este espacio, donde probablemente se alojen las moléculas del fenol (con tamaño aproximado = 5 Å, según lo reportado por Do, 2000), durante el proceso de adsorción.

Tabla 3.4 Datos obtenidos por el método BET para los minerales arcillosos.

Parámetro	Arcilla Natural (AN)	Arcilla Modificada (OA)
S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	245.36	88.53
V _P (cm ³ ·g ⁻¹)	0.35	0.18
D _P (nm)	5.72	8.17

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

La isoterma resultante corresponde al tipo IV con ciclo de histéresis H2 (Alothman, 2012). La etapa inicial de la curva con tendencia lineal representa inicialmente la formación de monocapas seguida de la generación de multicapas que representan la adsorción sobre las paredes de los poros y la etapa final corresponde a la adsorción en la superficie externa. La pendiente disminuye constantemente con el aumento de la concentración debido a que los sitios vacíos se vuelven más difíciles de encontrar con el recubrimiento progresivo de la superficie. Este tipo de isoterma es característica de materiales sólidos con mesoporos que a menudo están desordenados y cuya forma no está bien definida (Worch, 2012).

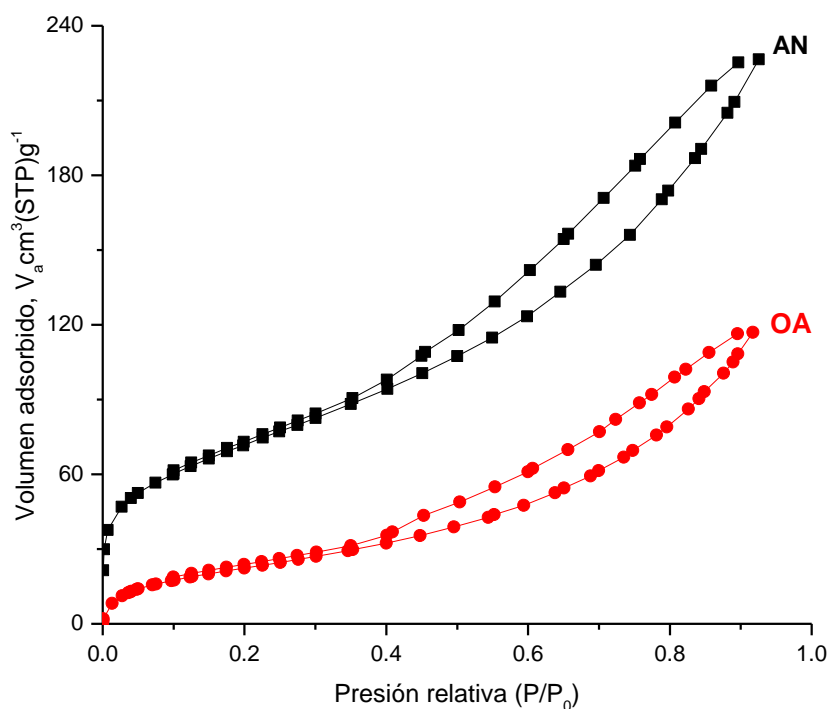


Figura 3.5 Isooterma de adsorción-desorción de N₂ en las muestras de arcilla natural (AN) y organoarcilla (OA).

3.6 Espectroscopia de infrarrojo de los materiales AN, OA, PA_E y NC_E

La Figura 3.6 corresponde a los espectros IRTF de la arcilla natural (AN) y (OA) organoarcilla, además del surfactante HDTMA, la determinación se llevó a cabo en un intervalo de número de onda de 4000 a 500 cm⁻¹.

En el espectro de la AN, las vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O-Si se encontraron en 1010 cm^{-1} y en 788 cm^{-1} estos movimientos tienen lugar en la capa tetraédrica de la arcilla, mientras que a 573 cm^{-1} se presentan las correspondientes a los enlaces O-Si-O. En el espectro de la OA se encontró la presencia de las bandas a 2920 y 2862 cm^{-1} , atribuibles a las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica de los metilos y metilenos respectivamente (Bilgic *et al.*, 2014); además de la banda ligeramente definida a 1472 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de flexión del grupo metilo (Hongping *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2008), todos estos grupos corresponden a la cadena alquílica del surfactante HDTMA con el que se modificó la organoarcilla, responsable de las propiedades organofílicas observadas en las pruebas de hinchamiento (Figura 3.3), y que no están presentes en el espectro de la arcilla natural.

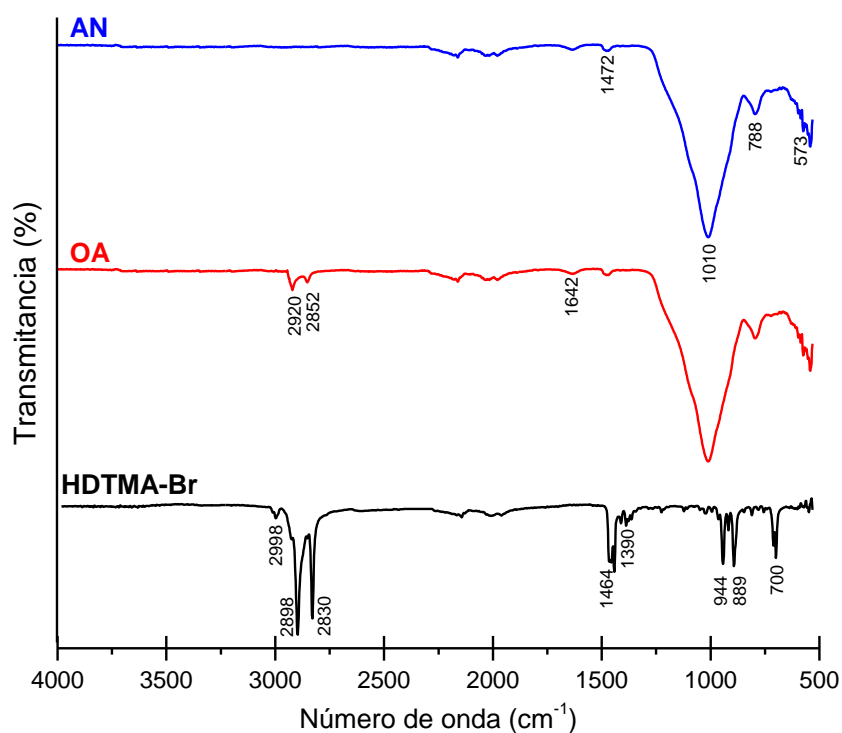


Figura 3.6 Espectros IRTF de los minerales arcillosos y el surfactante HDTMA.

La banda que se encuentra a 1642 cm^{-1} es característica de las vibraciones de flexión, fuera del plano, del enlace O-H de la estructura de la arcilla, (Zhou *et al.*, 2015). En el caso del espectro HDTMA, se observa una banda a 2998 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento del enlace C-N. Las bandas características a 2898 y 2830 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los enlaces C-H de los grupos metilo y metileno de la cadena alifática del surfactante catiónico. Asimismo, en los números de onda 1464 y 1390 cm^{-1} aparecieron las vibraciones de flexión asimétricas y simétricas respectivamente para los enlaces C-H (Gamoudi *et al.*, 2015; Gladysz-Plaska *et al.*, 2012).

La Figura 3.7 pertenece a los espectros de la PA_E y de los NC_E sintetizados con EPI 1 y 10% en peso de organoarcilla, el análisis se realizó considerando un rango de número de onda entre $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

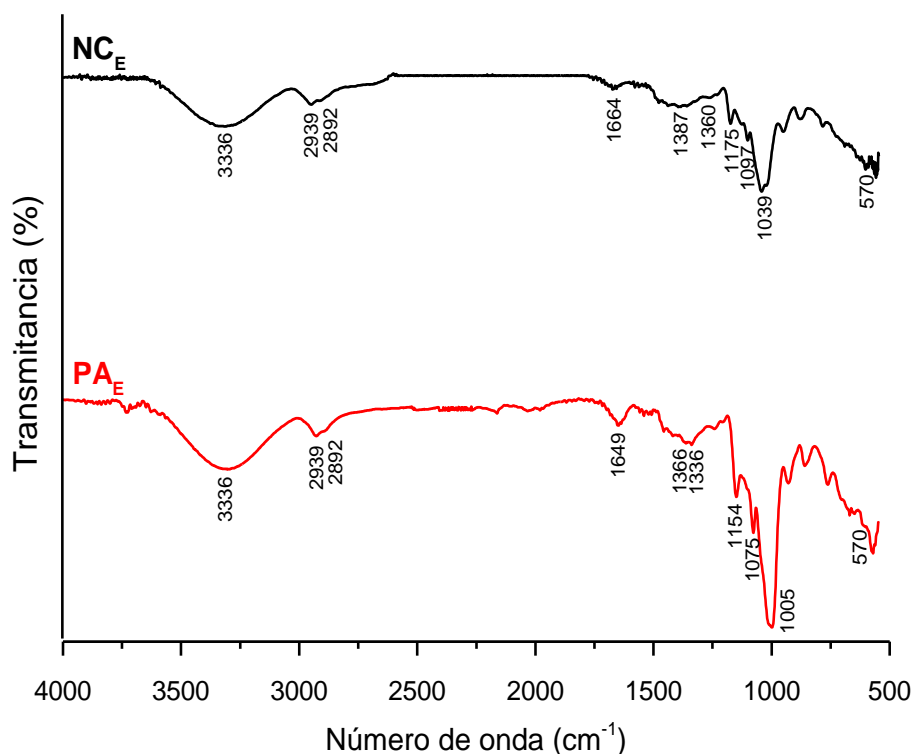


Figura 3.7 Espectros IRTF de los materiales sintetizados: película de almidón (PA_E) y nanocomposito (NC_E).

Se encontraron las bandas de estiramiento del enlace -OH propias del almidón aproximadamente a 3336 cm^{-1} , así como también las bandas de flexión entre 1664 y 1642 cm^{-1} del enlace O-H debido al agua estructural, pues según García *et al.* (2018) y Nourmoradi y Avazpour, (2016) los grupos hidroxilo del almidón pueden interactuar con los grupos hidroxilo en la superficie de la arcilla. También, las bandas entre 1097 y 1005 cm^{-1} están asociadas a las vibraciones de estiramiento del enlace Si-O-Al en la capa tetraédrica de la organoarcilla, y a 558 cm^{-1} está localizada la flexión de dichos enlaces. Asimismo, en los espectros PA_E y NC_E, se observan entre 2939 y 2866 cm^{-1} las flexiones correspondientes al enlace C-H de los grupos metilos y metilenos presentes en la OA debidos a su modificación con HDTMA. Además, la ampliación en las bandas entre 1387 y 1150 cm^{-1} se atribuyen a la reticulación del biopolímero con EPI (Delval *et al.*, 2000).

3.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental (EDS) de los materiales AN, OA, PA_E y NC_E.

En la Figura 3.8 a) y b) se muestran las micrografías de la arcilla natural EXQU (AN) y la organoarcilla (OA) respectivamente. La presencia de partículas independientes de tamaño variable en ambas imágenes indica que la morfología es de tipo heterogénea, con límites difusos entre las distintas partículas (es decir, espacios indefinidos entre éstas que ocupan grandes extensiones de la estructura del mineral) y/o con acoplamiento entre ellas. Además, para el caso de la Figura a) se infiere que el polvo con geometrías y tamaño variado de las partículas son el resultado de la molienda previa del material mineral, aproximadamente hasta $45\text{ }\mu\text{m}$ (García, 2014). Por otra parte, la Figura b) mostró un cambio significativo en su morfología pues se observa un incremento en la presencia de agregados de mayor tamaño que reflejan un acoplamiento mas compacto en relación con a), es decir, la superficie denota cierta homogeneidad.

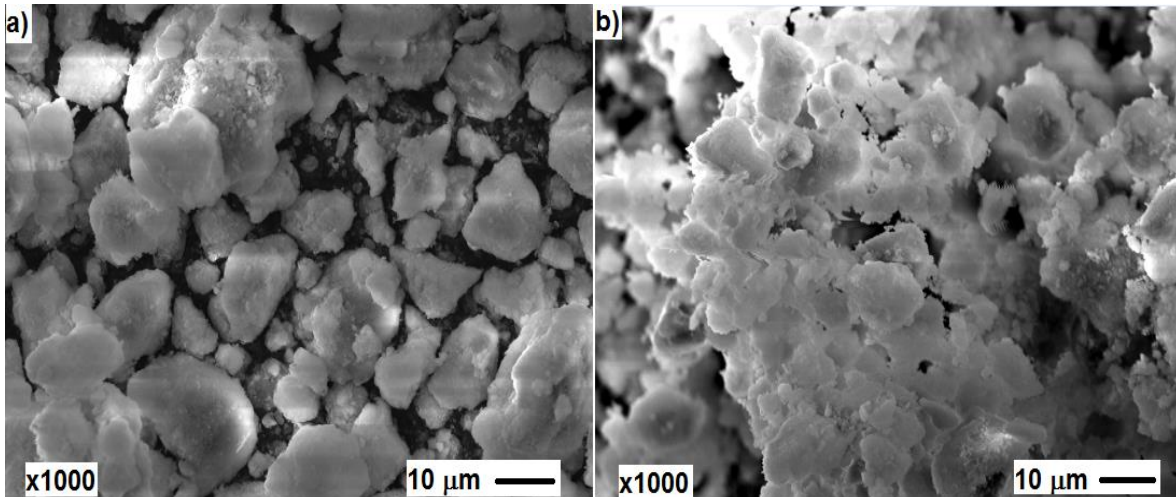


Figura 3.8 Micrográficas MEB de los minerales de arcilla a) natural (AN) y b) modificada (OA), aumento 1000X.

La Tabla 3.5 enlista los datos del análisis elemental EDS para la AN y la OA. La presencia de aluminio, silicio y oxígeno tienen mayor porcentaje en la composición de AN, ya que corresponden a los filosilicatos que constituyen la estructura de las arcillas; también aparecieron el magnesio y el potasio que son los iones disponibles para el intercambio en el espacio interlamilar. En la OA aparecen los elementos C y N como parte de la composición del HDTMA empleado en la modificación.

Tabla 3.5 Resultados EDS de arcilla natural EXQU (AN) y organoarcilla (OA).

Elemento	% Peso	
	AN	OA
C	ND	10.91 ± 5.25
N	ND	5.99 ± 1.60
O	57.32 ± 3.26	43.58 ± 4.11
Mg	1.30 ± 0.37	0.58 ± 0.29
Al	4.56 ± 1.54	3.62 ± 1.73
Si	31.97 ± 2.02	32.03 ± 1.98
K	2.01 ± 0.96	1.60 ± 0.39
Fe	2.84 ± 0.82	1.69 ± 0.44

La Figura 3.9 pertenece al almidón en polvo entrecruzado con EPI al 1% en peso, las micrografías se analizaron a diferentes aumentos; c) 200X y d) 1000X.

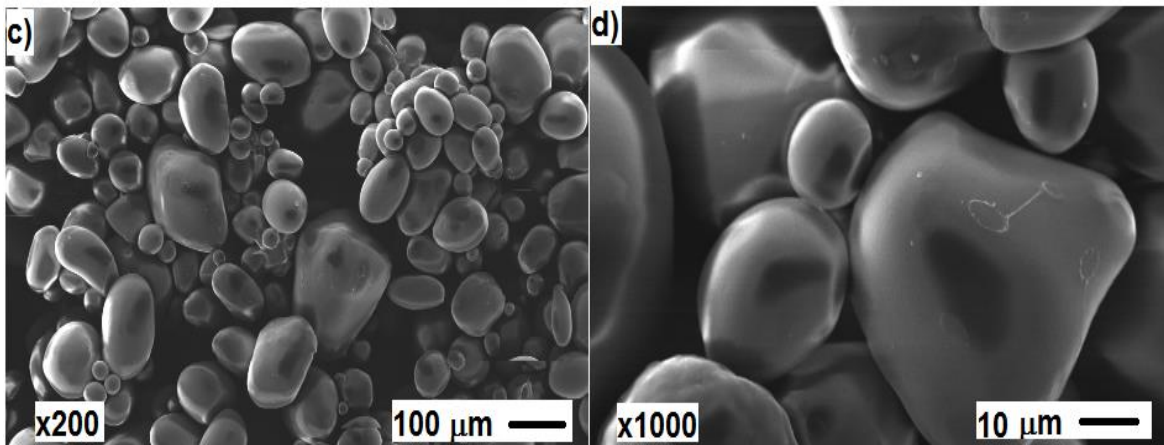


Figura 3.9 Micrografías MEB: c) y d) almidón soluble en polvo entrecruzado con EPI 1% en peso.

Como parte de la morfología del biopolímero reticulado, se observa una coincidencia en la geometría de los gránulos con la reportada por Jane *et al.*, 1994 para el almidón soluble sin modificar, por lo que, se puede argumentar que la modificación con EPI no provocó diferencias notables, es decir, estos conservaron su apariencia lisa, elipsoidal y con forma esférica.

También, la Figura 3.10 corresponde a la película de almidón en e) y al nanocomposito en f) con diferentes aumentos: 5000X y 3500X respectivamente. Ambas micrografías muestran superficies homogéneas. Para el caso de f) dicha uniformidad indica que los gránulos de almidón se rompieron completamente durante el proceso de síntesis y que la OA se encuentra bien dispersada en la matriz polimérica. Además, la ausencia de agregados característicos de un mineral arcilloso sobre la superficie del material representa un fuerte indicio de una buena interacción, compatibilidad y miscibilidad entre la matriz y el refuerzo (Aouada *et al.*, 2011).

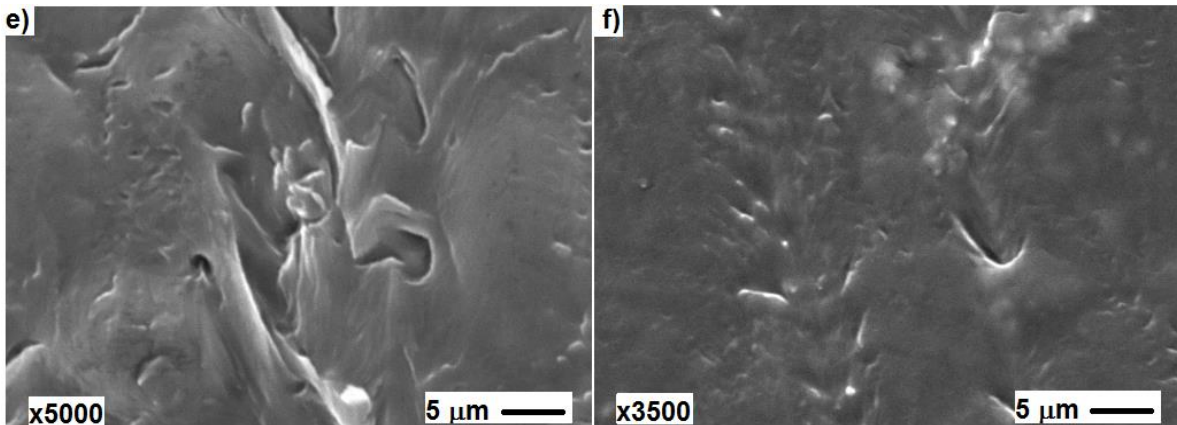


Figura 3.10 Micrografías MEB:

e) película de almidón (PA_E) a 5000X y f) nanocomposito (NC_E) a 3500X

La Tabla 3.6 reporta los datos correspondientes al análisis elemental por EDS del almidón entrecruzado con EPI al 1% en peso (PA_E) y del nanocomposito (NC_E). Elementos como Carbono y Oxígeno constituyen un mayor porcentaje en la composición de la muestra ya que ésta es en su totalidad orgánica.

Cabe mencionar que la EDS es una técnica de caracterización semi-cuantitativa, esto significa que la cuantificación se lleva a cabo de manera puntual, por lo tanto, los cambios resultantes en su composición elemental, que se presentan en la Tabla 3.6, son sólo un estimado de la variación con respecto a la composición de la muestra y depende del punto en donde se realizó el análisis, en resumen se puede asumir que ésta determinación corresponde a un análisis *microelemental* por la proporción de la muestra que se analiza. La razón principal de la diferencia en el porcentaje de carbono, entre las muestras, se debe a la presencia del surfactante que contribuye a un aumento en el número de átomos de C en la estructura del NC_E debido a que el HDTMA está conformado por una cadena alquílica larga de 16 carbonos.

Tabla 3.6 Resultados EDS de la película de almidón (PA_E) y del nanocomposito (NC_E) con 1% en peso de EPI.

Elemento	% Peso	
	PA _E	NC _E
C	48.73 ± 2.38	55.48 ± 4.22
O	51.27 ± 4.15	43.29 ± 2.30
Al	ND	0.47 ± 0.16
Si	ND	0.76 ± 0.27

3.8 Análisis termogravimétrico (ATG) y calorimétrico (CDB) de los materiales

3.8.1 ATG de los minerales AN y OA

La Figura 3.11 corresponde al termograma obtenido a partir del ATG del mineral arcilloso natural (AN), del modificado (OA) y del surfactante HDTMA. La AN mostró una T₅ en aproximadamente 379 °C, en el caso de la OA el valor de T₅ está en 267 °C, mientras que HDTMA refleja una T₅ de 78 °C. Además, se observa que a los 100 °C experimentan una pérdida de peso del 2% para el caso de la AN, 0.4% para la OA y 6% para HDTMA, dicha disminución en el peso se atribuye al agua que se encontraba fisisorbida en el interior de su estructura, respectivamente para cada caso. El valor residual de los materiales AN, OA y HDTMA fue del 90%, 60% y 4% respectivamente. Cabe mencionar que los principales componentes de un mineral arcilloso son los aluminosilicatos, éstos son los responsables de la estabilidad de dichos materiales frente a los análisis térmicos como es el caso de la AN pues se observa en el termograma que no sufre modificación considerable al ser expuesta a altas temperaturas, es decir, no muestra signos de degradación. No así para la OA ya que esta reporta una pérdida de peso del 0.4% a los 100 °C, dicho valor es menor en comparación con el correspondiente a la AN, lo anterior justifica el incremento en sus propiedades hidrofóbicas una vez que ha sido modificada con HDTMA.

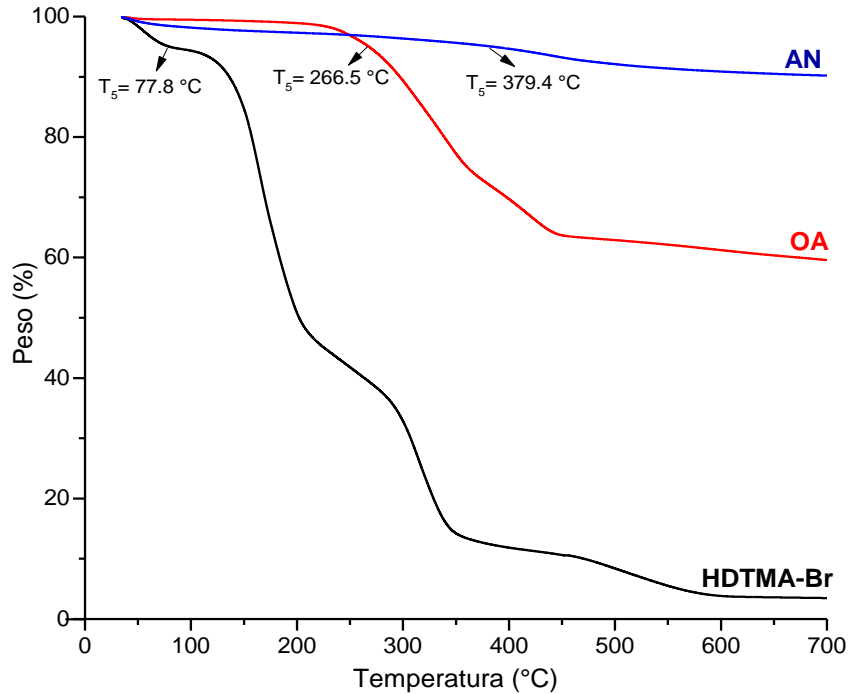


Figura 3.11 Termograma (ATG) de los minerales arcillosos (AN y OA) y HDTMA.

Otro comportamiento que confirma la modificación de la OA con el surfactante se observa como una pérdida de peso entre 266 y 358 °C y éste sigue la misma tendencia que el HDTMA en el intervalo entre 123 y 210 °C, lo anterior representa una pérdida en peso del 24% y 46% respectivamente, y se atribuye a la degradación de los grupos hidroxilo presentes en los extremos de las láminas que conforman la arcilla. Además, en el intervalo de 360 a 450 °C en el termograma de la OA y de 210 a 350 °C en el correspondiente al surfactante, se observa otra pérdida de peso del 12% y 32% respectivamente; ambas se atribuyen al inicio de la descomposición de las cadenas alquílicas del HDTMA. Finalmente, en el intervalo de temperatura entre 450 a 700 °C, ocurre la última pérdida de peso para ambos minerales, esto es 3% para la AN y 4% para la OA. Esta disminución corresponde al proceso de deshidroxilación total de la estructura de la arcilla; lo anterior implica una posible reorientación de este arreglo que puede dar lugar a una agrupación más estable capaz de colapsar a temperaturas más altas.

3.8.2 ATG de los materiales sintetizados PA_E y NC_E

En la Figura 3.12 se ilustra el termograma de la película almidón (PA_E) y del nanocomposito (NC_E) los cuales presentan una T₅ a los 68.9 °C y 210.2 °C respectivamente. Ambas muestras reportan una pérdida de peso a los 100 °C de aproximadamente 7% en el caso de la PA_E y 2% para el NC_E debida al agua fisisorbida, el valor resultante para PA_E representa un mayor porcentaje comparado con el obtenido para la muestra AN discutida en la figura previa, lo anterior se justifica por las propiedades hidrofílicas de materiales con base en polímeros, mientras que para el caso del NC_E este refleja una pérdida debida al agua con la misma proporción que la OA (2%) reiterando de este modo la prevalencia de sus características hidrofóbicas.

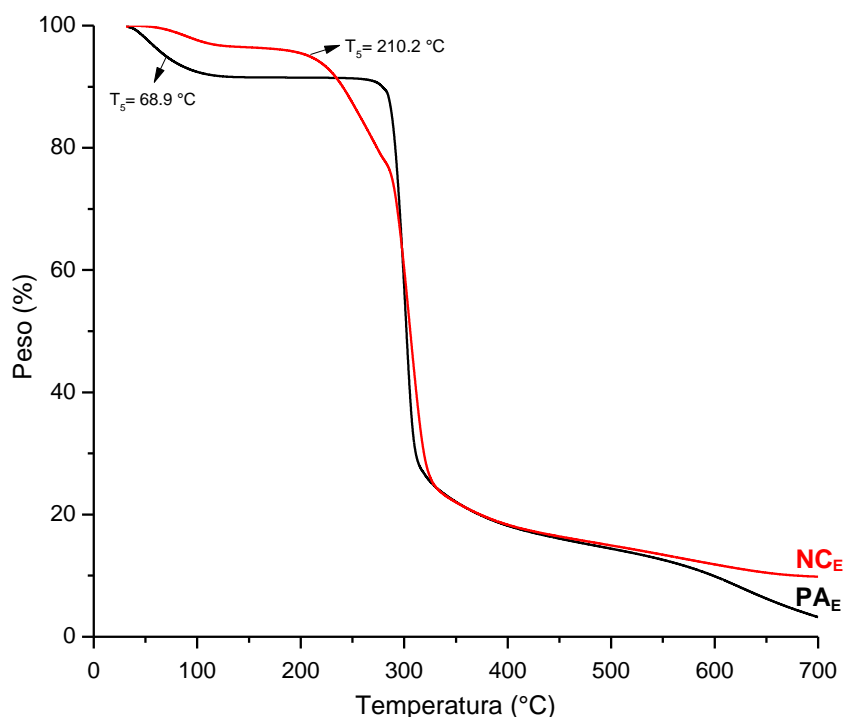


Figura 3.12 Termograma (ATG) de la película de almidón (PA_E) y del nanocomposito entrecruzado con EPI 1% en peso (NC_E).

Entre los 200 y 350 °C se presenta una pérdida de masa en ambas muestras que se observa en los termogramas y corresponde alrededor de un 74% y es debida a la degradación de la epíclorhidrina y del HDTMA en el caso específico del NC_E. Finalmente, el residuo de las muestras a 700 °C reporta un dato de 9.8 y de 3.2% en las muestras PA_E y NC_E, respectivamente. Lo anterior significa que a esta temperatura las muestras aún no se degradan por completo, pero la diferencia del 6% entre ambos residuos permite inferir que el NC_E es más estable y resistente que la PA_E.

3.8.3 Análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) de la PA_E

La Figura 3.13 muestra el termograma obtenido para la película de almidón (PA_E) y como parte del primer ciclo de calentamiento, se identifica una temperatura de transición vítrea (T_g) a 60 °C, que coincide con lo reportado por Liu *et al.*, 2009 para el almidón reticulado con EPI (T_g=59.2 °C), esta representa la temperatura a la cual el polímero cambia de fase de sólido amorfo a líquido viscoelástico y generalmente se presenta como un pequeño cambio de pendiente en la curva. Se ha registrado que la rampa de calentamiento en un análisis calorimétrico desempeña un papel importante puesto que a mayor velocidad la temperatura de los eventos térmicos se incrementa, lo cual permite que una T_g débil sea visible (Sabu, 2013). En este caso en particular la velocidad de calentamiento empleada para el análisis calorimétrico fue lenta, es decir, 10 °C/min, razón por la cual probablemente la T_g no es claramente visible en el termograma CDB de la PA_E. Además, este presenta una endoterma seguida de una exoterma entre 110-170°C, que se podría interpretar como pérdida de agua y reacomodo de los cristales del almidón (Garzón, 2006).

Con respecto al tercer ciclo, en el termograma la curva en color rojo, no se observa en la muestra de PA_E la endoterma correspondiente al fenómeno de fusión del almidón que no reacciona y que si se aprecia en la curva en color negro; no obstante, la T_g modifica su valor a 84 °C.

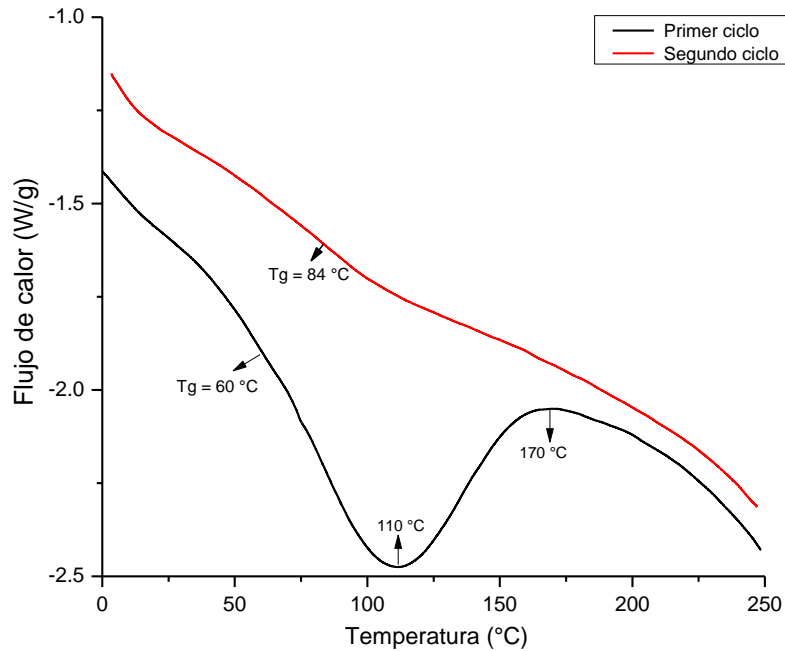


Figura 3.13 Termograma (CDB) de la película de almidón (PA_E): primer y segundo ciclo de calentamiento.

3.8.4 Análisis calorimétrico (CDB) del NC_E

La Figura 3.14 corresponde al termograma del NC_E en el cual es difícil apreciar la T_g a 60 °C; pero si se puede observar la endoterma a 110 °C atribuible al fenómeno de fusión del almidón que no se retículo para formar el nanocomposito. Los eventos térmicos son prácticamente idénticos a los que reporta la PA_E , sin embargo, esta figura no refleja la existencia de una exoterma lo cual puede deberse a la presencia de la OA como parte de la estructura del material. Cabe mencionar que el pico endotérmico en el termograma CDB del NC_E es más agudo y tiene mayor altura en comparación con el de la PA_E ; este comportamiento es típico de los sistemas poliméricos semicristalinos y se asocia a una desorganización de las regiones cristalinas que se forman durante la retrogradación de la amilosa (Garzón, 2006), éste último es un fenómeno que se presenta durante la síntesis del NC_E . Finalmente, ya que el NC_E no presenta un pico inmediato a la endoterma, y que refiera a una exoterma, como en el caso de la PA_E se asume que el material presenta una mayor estabilidad térmica debida a la presencia de la OA en la estructura de este.

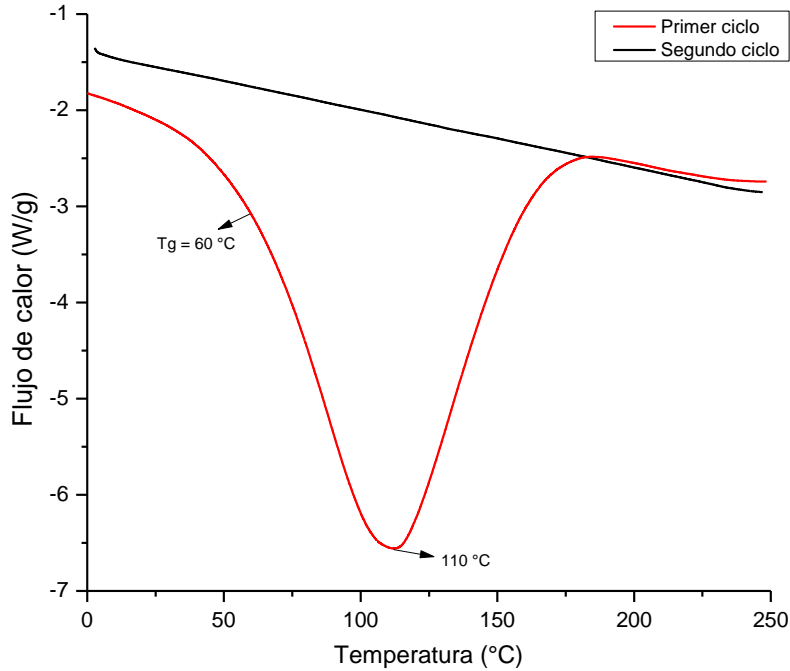


Figura 3.14 Termograma (CDB) del nanocomposito (NC_E): primer y segundo ciclo de calentamiento.

3.8.5 Comparación Análisis de Calorimetría (CDB) de PA_E y NC_E

El termograma en la Figura 3.15 ilustra la comparación entre el segundo ciclo de ambos materiales: la PA_E y el NC_E. De acuerdo con la tendencia de los termogramas, en el caso de la PA_E se observa una Tg a 84 °C; sin embargo, esta temperatura no fue detectada para el NC_E, muy probablemente debido a que la OA, al formar parte de la estructura del nanocomposito, proporcionó propiedades plastificantes a la película lo que pudo haber aumentado la Tg del nanocomposito y que no estuviera en el intervalo de temperaturas en el que se obtuvo la gráfica.

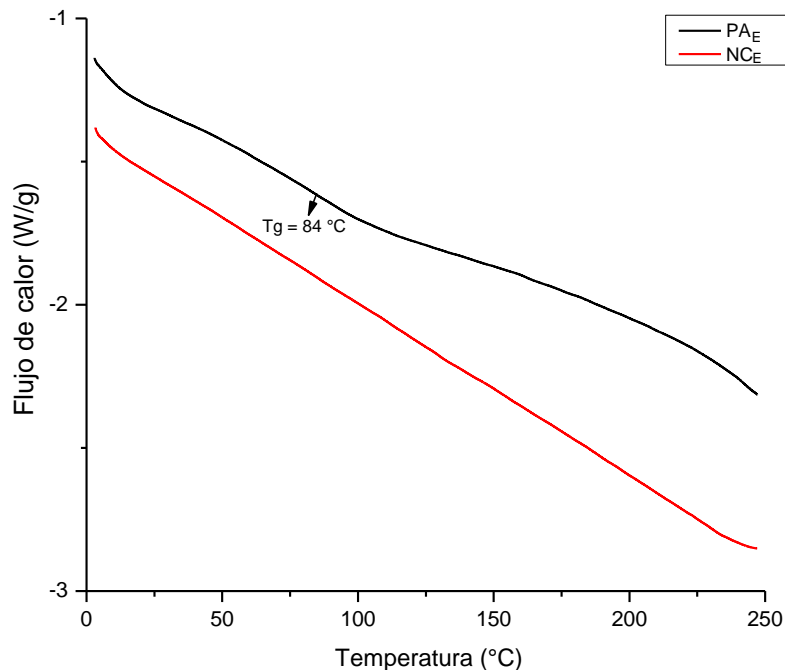


Figura 3.15 Termograma (CDB) comparación del segundo ciclo de calentamiento entre PA_E y NC_E.

3.9 Curvas de calibración de fenol

Por medio de un barrido realizado en el espectrofotómetro UV-Vis en el intervalo de 240 a 320 nm (Figura 3.16), se identificó la longitud de onda (270 nm) propia del analito de interés, es decir, el fenol. La gráfica representa la relación entre la concentración de la solución estándar y la absorbancia; esto es, a mayor concentración la absorbancia también aumenta, lo anterior comprueba que la relación entre ambas variables es directamente proporcional.

La curva de calibración para el fenol como ya se mencionó en la sección del método se realizó por duplicado a partir de la preparación de diferentes soluciones estándar de concentración conocida del analito y bajo dos condiciones diferentes de pH.

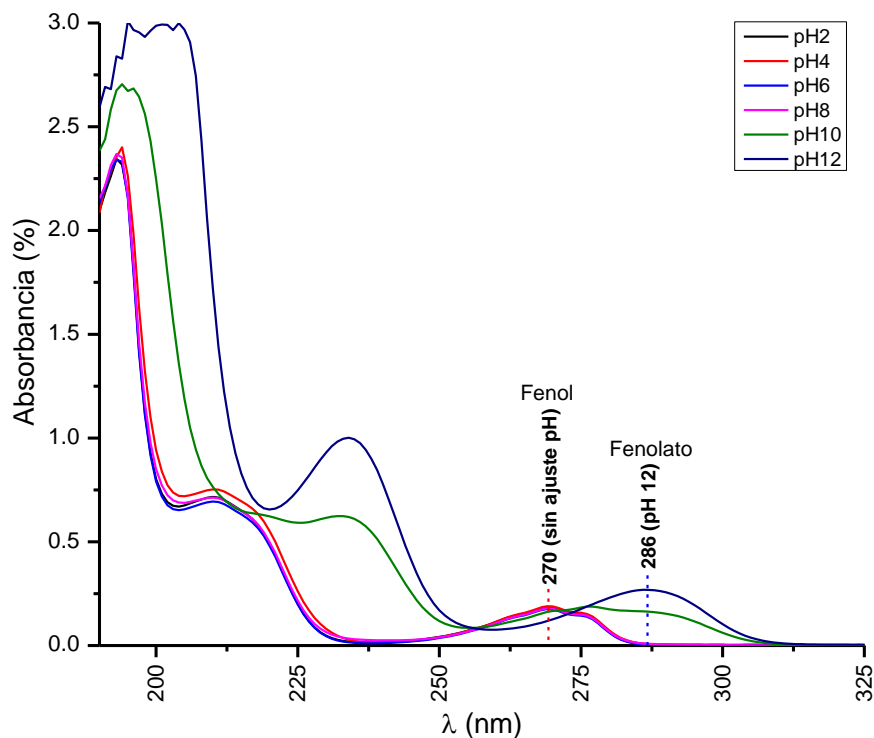


Figura 3.16 Barridos de soluciones de fenol (concentración 5 mg/L) en el espectrofotómetro UV-Vis, intervalo de pH entre 2 y 12.

En los compuestos orgánicos el auxocromo no absorbe en la región ultravioleta y tiende a desplazar al cromóforo hacia λ más largas que reflejan un incremento en su intensidad y poseen menor energía. La transformación de fenol en ion fenolato se da a partir de la modificación del pH de la solución y origina un desplazamiento de la absorción máxima en el espectro ultravioleta a longitudes de onda más largas, es decir, un desplazamiento batocrómico, hacia el rojo del espectro visible (Ege, 2004). Este efecto refleja el aumento de la densidad electrónica del anillo aromático cuando el fenol se desprotona, esto es, probablemente debido a que el ion fenolato tiene un par extra de electrones no compartidos que contribuyen en la interacción (Skoog et al., 2008).

Las longitudes de onda identificadas a partir de la banda máxima de adsorción fueron: 270 nm para el fenol y 286 nm para el ion fenolato a pH 12 y que coinciden con lo reportado en estudios previos: Ge *et al.*, 2018 y Ege, 2004, respectivamente.

A partir de éstas se obtuvieron los siguientes coeficientes de correlación: 0.9996 y 0.9997 en las curvas; sin ajuste a pH 6.7 y con ajuste a pH 12, respectivamente. Debido a que estos valores son cercanos a la unidad, se puede inferir un buen ajuste lineal de los datos experimentales en ambos casos (Figuras 3.17 y 3.18).

Para las pruebas del presente proyecto la concentración inicial del fenol fue de 5 mg/L y el intervalo de concentraciones estuvo entre 2 y 10 mg/L en ambos casos, es decir, la única variante fue en el valor de pH de las soluciones.

a) Sin ajuste de pH

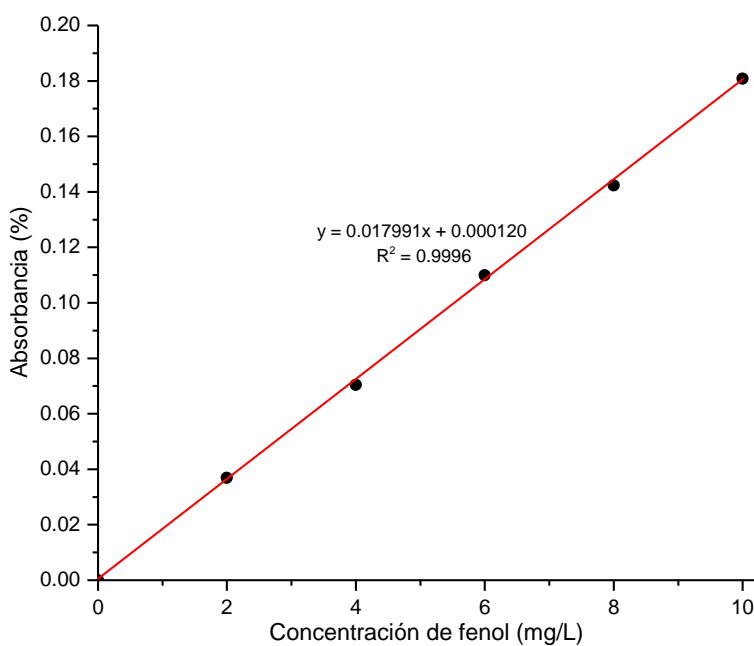


Figura 3.17 Curva de calibración de fenol, en disoluciones acuosas sin ajuste de pH (6.7).

b) Ajuste inicial de pH 12

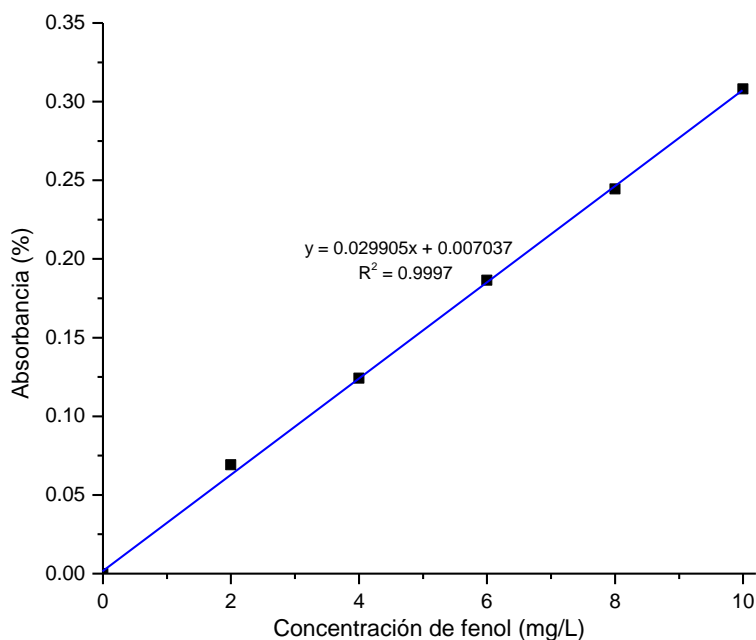


Figura 3.18 Curva de calibración de fenol, en disoluciones acuosas con ajuste a pH 12.

3.10 Remoción de fenol

En este apartado se presentan los resultados correspondientes a las pruebas de remoción de fenol con los materiales presentados previamente en la Tabla 3.1. Cabe resaltar que para esta prueba no fueron considerados los materiales sintetizados con ácido cítrico (PA_{ac} y NC_{ac}) debido a que la estructura de los materiales colapso al contacto con las soluciones acuosas de fenol.

3.10.1 Prueba de remoción con solución de fenol sin ajuste inicial de pH (6.7)

Este experimento se llevó a cabo para evaluar la capacidad adsorbente de los materiales respecto al fenol en solución acuosa sin ajuste inicial de pH, a una concentración inicial de 5 mg/L y considerando cuatro tiempos diferentes: 0.5, 1, 2 y 24 h. La Tabla 3.7 muestra los resultados obtenidos en la prueba de remoción.

Tabla 3.7 Porcentajes de remoción y pH final de la solución de fenol sin ajuste inicial de pH (6.7).

Material		Tiempo (h)			
		0.5	1	2	24
AN	%R	0	0	0	0
	pH	6.86	6.80	6.87	6.80
OA	%R	0	0	0	0
	pH	6.79	6.79	6.83	6.81
PA _g	%R	0	0	0	0
	pH	6.76	6.79	6.78	6.80
PA _E	%R	0	0	0	0
	pH	6.58	6.70	6.67	6.70
C _{STMP}	%R	0	0	0	0
	pH	6.89	6.91	6.92	6.90
NC _g	%R	0	0	0	0
	pH	6.85	6.87	6.84	6.81
NC _E	%R	0	41	22	0
	pH	6.55	6.71	6.62	6.71
NC _{STMP}	%R	0	0	0	0
	pH	6.93	6.90	6.92	6.91

Donde: %R (Porcentaje de remoción)

Como se observa en la Tabla anterior, únicamente los nanocompositos sintetizados con epiclorhidrina (NC_E) presentaron remociones entre 20 y 40% de la concentración inicial de fenol. Como se explicó en la Tabla 3.1, el NC_E se sintetiza a partir de la OA y la PA_E cuyos resultados de remoción por separado son igual a cero, sin embargo, cuando se unen para dar lugar a los nanocompositos, éstos muestran capacidad adsorbente atribuyéndose este comportamiento a la sinergia que se da entre ambos materiales. En un estudio realizado por Datskevich (2009) se reportó una remoción del 94% para una concentración inicial de fenol de 10 mg/L con almidón reticulado con EPI, por otro lado, Hernández (2016) reportó una remoción del 63% para una concentración inicial de fenol de 5 mg/L con arcilla

natural modificada a partir de un surfactante catiónico, ambos estudios basados en la aplicación individual de estos materiales en experimentos de adsorción de fenol, sin embargo, en este proyecto la OA y la PA_E no presentaron remoción por separado, pero cuando forman el material compuesto NC_E se observa una remoción de 41% de fenol sin ajuste de pH.

3.10.2 Prueba de remoción con solución de fenol y ajuste inicial a pH=12

Se decidió llevar a cabo una prueba de adsorción con ajuste inicial de pH en la solución de fenol a cuatro tiempos distintos: 0.5, 1, 2 y 24 h. Este experimento se realizó para evaluar el efecto del ion fenolato (C₆H₅O⁻) en las capacidades de remoción de los materiales obtenidos. Los resultados se presentan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Porcentajes de remoción y pH final de la solución de fenol con ajuste inicial a pH=12.

Material		Tiempo (h)			
		0.5	1	2	24
AN	%R	0	0	0	0
	pH	11.94	11.91	11.90	11.93
OA	%R	0	0	0	0
	pH	11.92	11.88	11.87	11.90
PA _g	%R	0	0	0	0
	pH	11.75	11.70	11.73	11.72
C _{STMP}	%R	0	0	0	0
	pH	11.95	11.96	11.94	11.95
PA _E	%R	30	42	97	0
	pH	11.88	11.87	11.88	11.92
NC _g	%R	0	0	0	0
	pH	11.96	11.98	11.96	11.97
NC _{STMP}	%R	0	0	0	0
	pH	11.94	11.95	11.95	11.96
NC _E	%R	23	100	11	0
	pH	11.89	11.90	11.92	11.94

Donde: %R (Porcentaje de remoción)

Con base en los resultados reportados en la Tabla anterior se puede observar que cuando la solución de fenol se ajustó a $\text{pH}=12$ la PA_E presentó un porcentaje de remoción del 97% en 2 h, a diferencia de los resultados con capacidad adsorbente igual a cero cuando no se ajustó el pH inicial de la solución de fenol.

En el caso de los nanocompositos NC_E , a esta condición, se obtuvo remoción desde los primeros 30 min y reportaron 100% de remoción en 1 h, cuando en el mismo tiempo, pero empleando la solución sin ajuste únicamente alcanzó el 41% de remoción indicando que la interacción entre cargas opuestas predomina en medio alcalino.

3.11 Capacidad de remoción de los materiales

Se determinó la capacidad de remoción de los siguientes materiales: la arcilla natural (AN), la organoarcilla (OA), la película de almidón (PA_E) y el nanocomposito (NC_E).

La AN fue utilizada como control. Los materiales PA_E y NC_E presentaron características mejoradas como una mayor resistencia al tacto, menor fragilidad y el porcentaje de hinchamiento fue aproximadamente 30% menor, a lo reportado en la Figura 3.3, comparado con el resto de los materiales, lo que indica que absorben menor cantidad de agua. Aquellos que fueron sintetizados con glicerol y trimetafosfato de sodio (STMP) se descartaron ya que no presentaron remoción.

En la Figura 3.19 se presentan los resultados de la capacidad de remoción (mg de fenol/g de material adsorbente) de los cuatro materiales elegidos.

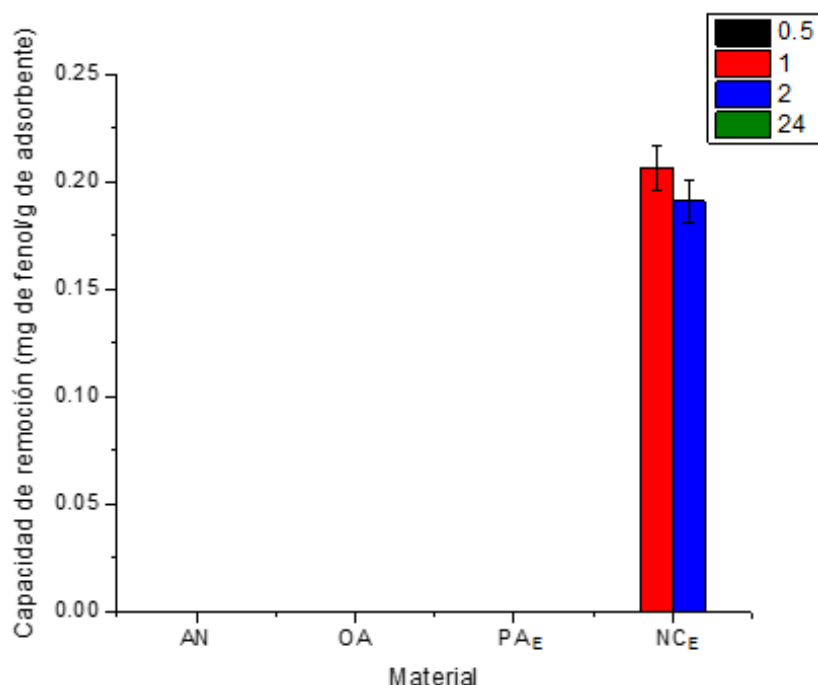


Figura 3.19 Capacidad de remoción de los materiales a cuatro tiempos diferentes y sin ajuste de pH en la solución de fenol.

Como se observa en la Figura anterior de los cuatro materiales seleccionados, solo los nanocompositos sintetizados con EPI (NCE), reportan una capacidad de remoción de 0.2068 y 0.1909 mg/g a tiempos de 1 y 2 h, respectivamente. Cabe mencionar que, una vez superado el tiempo de 2 h, se observa una disminución en la capacidad de remoción de los NCE, es decir, existe poca estabilidad en las cargas presentes en su superficie y el proceso se vuelve reversible por lo que a después de 24 h de contacto el material ya no presenta remoción, lo que permite deducir que a tiempos largos de contacto el fenol se desorbe. Este comportamiento coincide con las características de un proceso de fisisorción.

Cabe resaltar que, en la mayoría de los estudios de remoción de compuestos orgánicos, como es el caso del fenol reportado por Datskevich (2009) en experimentos sin ajuste inicial de pH a partir de almidón entrecruzado con EPI o el

de Jyothi y col. (2006) con almidón natural de arroz sin modificar, el sistema adsorbato-adsorbente alcanza el equilibrio en ambos casos, contrario a lo observado en este trabajo.

En la Figura 3.20 se presentan los resultados de la capacidad de remoción (mg de fenol/g de material adsorbente) de los cuatro materiales elegidos después del contacto con las soluciones de fenol ajustadas a pH 12.

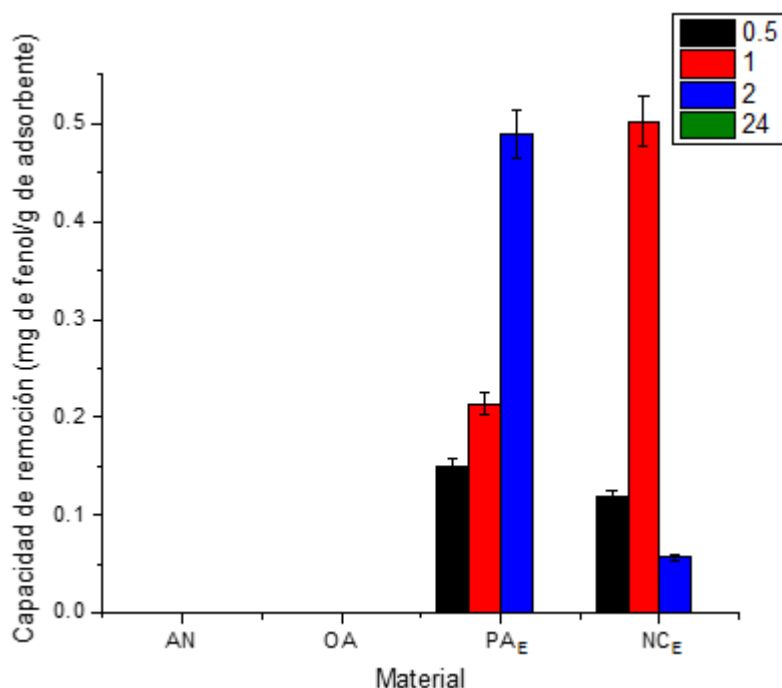


Figura 3.20 Capacidad de remoción de los materiales a cuatro tiempos diferentes con ajuste a pH=12 en la solución de fenol.

Como se observa en la Figura anterior, la capacidad adsorbente de los materiales sintetizados se incrementó en el siguiente orden: PA_E y NC_E, conforme al paso del tiempo, siendo este último el que mayor porcentaje de remoción reflejó (100%), con una capacidad de adsorción de 0.5025 mg/g transcurrida 1 h desde el inicio del experimento. El incremento que se observa en la capacidad de adsorción en NC_E es mayor que en PA_E probablemente debido a que las interacciones en NC_E, se presentan en mayor proporción comparadas con las que tienen lugar en la superficie

de PA_E, esto debido a que la OA al formar parte de la estructura del nanocomposito posiblemente participa dando lugar a interacciones hidrofóbicas entre el material y los iones de fenol en la solución. Esto se debe a que específicamente la reacción de entrecruzamiento de almidón con epiclorhidrina en un medio básico da lugar a la presencia de cargas positivas en la superficie de la matriz (Ayoub y Rizvi, 2009). Según lo anterior, a estas cargas se atribuye la capacidad de remoción que presentan los NC_E frente a la solución a pH=12 que contiene iones fenolato con cargas negativas.

Finalmente, es importante mencionar que en la literatura pocos son los estudios sobre remoción de contaminantes del agua residual a partir de materiales adsorbentes a base de almidón. Las diferencias entre las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo dichos experimentos y las condiciones de este trabajo impiden la comparación entre la capacidad de adsorción de los materiales y/o el porcentaje de remoción, no obstante, Liu y col. (2018) evaluaron una concentración inicial semejante a la considerada en este proyecto, es decir, 5 mg/L y reportaron un porcentaje de remoción de 98%, con una capacidad de adsorción de 0.4902 mg/g transcurridas 4.5 h mientras que, con los materiales compuestos sintetizados en el presente estudio (NC_E) se obtuvo un porcentaje de remoción de 100% con una capacidad de adsorción de 0.5025 mg/g en 1 h. Estos resultados permitieron identificar el gran y eficiente potencial adsorbente de los NC_E debido a que removieron en su totalidad al fenol en un tiempo bastante corto.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos, a partir de la modificación, síntesis y caracterización de los minerales arcillosos (AN y OA) y de los materiales sintetizados (PA_E y NC_E), además del trabajo experimental de las pruebas de remoción, se pueden considerar los siguientes argumentos:

Al obtener un valor de CIC de 47 meq/100 g aplicando el método de Ming y Dixon modificado a la arcilla natural AN se comprobó la presencia de cationes disponibles para el intercambio iónico.

A partir del análisis DRX de la OA, se verificó la presencia del surfactante HDTMA y de la montmorillonita como parte de su estructura cristalina y se justifica por la presencia de las intensidades correspondientes para cada componente. Además, se identificaron minerales como parte de la estructura, por ejemplo: albita, illita, caolinita y cuarzo.

El análisis IRTF en la AN permitió identificar la presencia de las bandas características de los grupos silicatos que la conforman, en la OA se identificaron las bandas de los grupos metilos y metilenos a consecuencia de su modificación con HDTMA. En los resultados de la PA_E y NC_E, se identificaron las bandas características de los grupos -OH y O-H del almidón y también aparecieron las señales del agente entrecruzante (EPI). Para ambos casos, la contribución de la OA se presenta con la señal a 2910 cm⁻¹ debida a la cadena alquílica del surfactante.

Los resultados de la determinación del porcentaje de hinchamiento, con valores inferiores para el NC_E con respecto a los de PA_E, comprueban que la OA al formar parte de la estructura del nanocomposito le confiere propiedades organofílicas, es decir, disminuye su afinidad por el agua (carácter hidrofílico).

La prueba PCC de los materiales PA_E y NC_E proporcionó resultados en la región ácida del potencial de hidrógeno, comprobando que la modificación de almidón con EPI provee cargas positivas en su superficie favoreciendo las pruebas de adsorción del ion fenolato formado a partir del ajuste de la solución de fenol a pH=12.

A partir del ATG se verificó que la PA_E y el NC_E sufren degradación, sin embargo, el NC_E tiene mejor estabilidad térmica ya que presenta un porcentaje de residuo del 10% comparado con el 3% en la PA_E al final del análisis. El análisis de CDB mostró la presencia de una exoterma en la muestra de PA_E y la ausencia de ésta en la muestra del NC_E permitió interpretar que éste último posee una estructura mas estable debido a que la falta de movimiento molecular impide la reorganización cristalina.

Cuando la solución de fenol se usa sin ajuste inicial de pH (6.7), los materiales AN, OA y PA_E reflejaron un porcentaje de remoción igual a cero.

De los nanocompositos sintetizados, solo los que contienen EPI como agente entrecruzante mostraron capacidad de remoción cuando la solución de fenol se ajustó a pH 12. Esta condición promueve la ionización de la molécula de fenol y da lugar a la formación del ion fenolato con carga negativa.

Los materiales sintetizados (PA_E y NC_E), presentaron resultados favorables de remoción en tiempos cortos (entre 1 y 2h), las interacciones adsorbato-adsorbente fueron estables durante poco tiempo y se obtuvieron resultados de remoción eficiente (100%), trascurrido este intervalo, las cargas se desestabilizan y la superficie de los materiales se vuelve inestable dando lugar a la desorción. Con base en este comportamiento se observó que el sistema no alcanza el equilibrio.

5. RECOMENDACIONES

A fin de obtener información complementaria que permita proponer a los materiales sintetizados en este proyecto de investigación (PA_E y NC_E) como una posible alternativa para su aplicación en el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos como el fenol, se recomienda lo siguiente:

Llevar a cabo la síntesis de materiales con porcentajes diferentes de EPI para conocer su efecto sobre las propiedades de los materiales.

Realizar un estudio formal de cinética, considerando un intervalo de tiempo más amplio.

Variar la concentración inicial de fenol para evaluar el efecto masa/volumen en la capacidad adsorbente de los materiales.

Estudiar el equilibrio de la capacidad de adsorción de los materiales a partir de experimentos de isotermas.

6. REFERENCIAS

Adamu, D.; Salwah, S.; Haji, B.; Azam, T.N.; Peralta, M.; Derawi, D.; Yahaya, S. (2017). "The Influence of glycerol on mechanical, thermal and morphological properties of thermoplastic Tapioca starch film". *Journal of Science and Technology*. 9(4). 24-29. Malasia.

Ahmed, J.; Syed, T.; Imam, H.; Rao, M.A. (2012). "Starch-based polymeric materials and nanocomposites: chemistry, processing and applications". *Taylor & Francis Group*. Capítulos 1, 2, 5, 11, 16 y 17.

Alexandre, M. y Dubois, P. (2000). "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials". *Materials Science and Engineering Research*. 28. 1-63.

Allen, S. J. y Koumanova, B. (2005). "Decolourisation of water/wastewater using adsorption". *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 40(3). 172-192. Sofia, Bulgaria.

Allinger, N. (2009). "Química Orgánica". Editorial Reverté. Capítulo 6. 420-425. Madrid.

Anku, W.; Mamo, M.; Govender, P. (2017). "Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods". *Intech*. Capítulo 7. 419-435. Sudáfrica.

Aouada, F.; Mattoso, L.; Longo, E. (2011). "A simple procedure for the preparation of laponite and thermoplastic starch nanocomposites: Structural, mechanical, and thermal characterizations". *Journal of thermoplastic composite materials*. 26(1). 109-124. Brasil.

Argun, M. E.; Dursun, S.; Karatas M.; Gürü, M. (2008). "Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd (II) and Pb (II) removal". *Bioresource Technology*. 99. 8691-8698. Turquía.

Ayoub, A. y Rizvi, S. (2009). "An overview on the technology of cross-linking of starch for nonfood applications". *Journal of Plastic Film and Sheeting*. 25. 25-42. USA.

Bai, W.; Fan, L.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Shi, J.; Lv, G.; Wu, Y.; Liu, Q.; Song, J. (2017). "Removal of Cd²⁺ ions from aqueous solution using cassava starch-based superabsorbent polymers". *Journal of Applied Polymer Science*. 44758. 1-12. China.

Bilgiç, C.; Topaloğlu, D.; Karakehya, N.; Çetinkaya, H. (2014). "Surface and interface physicochemical aspects of intercalated organo-bentonite". *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 50. 204-210. Francia.

Brumovsky, L. (2016) "In vitro digestibility and pasting properties of epichlorohydrin modified cassava starch". *Nutrition & Food Science*. 46(4), 517-528. Misiones, Argentina.

Calahorrano, L. (2013). "Estudio de la influencia del pH en la eliminación de fenol mediante los procesos de ozonización y Ad/Ox en un reactor continuo de lecho fijo". *Facultad de ciencia y tecnología*. Universidad LEIOA. Capítulo 1. pág. 3. España.

Ceylan, Z.; Mustafaoglu, D.; Malkoc, E. (2017). "Adsorption of phenol by MMT-CTAB and WPT-CTAB: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study". *Particulate Science and Technology*. 36(6). 1-42. Turquía.

Chen, P.; Xie, F.; Zhao, L.; Qiao, Q.; Liu, X. (2017). "Effect of acid hydrolysis on the multi-scale structure change of starch with different amylose content". *Food Hydrocolloids*. 3(3), 105-139. Beijing, China.

Cheviron, P.; Gouanve, F.; Espuche, E. (2016). "Preparation, characterization and barrier properties of silver/montmorillonite/starch nanocomposite films". *Journal of Membrane Science*. 497. 162-171. Francia.

Chiou, C. (2002). "Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems". John Wiley & Sons, Inc., Publications. Capitulo 5. p. 53-85. Canada.

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.

Cui, S.W. (2005). "Chemistry, physical properties, and applications". *Food carbohydrates*: Florida.

Cuizano, N.A.; Llanos, B.P.; Navarro, A.E. (2009). "Eliminación de 2-clorofenol de soluciones acuosas mediante algas marinas: Evidencias de mecanismo de adsorción". *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 75(2), 213-220. Lima, Perú.

Datskevich, E.V. (2009). "Removal of phenols from water with cross-linked starch composites." *Russian Journal of Applied Chemistry*. 82(12), 2201-2209. Ucrania.

Díaz-Nava, M. C.; Olguín, M.; Solache-Ríos, M. (2012). "Adsorption of phenol onto surfactants modified bentonite". *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 4. 67-75. México.

Do, D. (2000). "Adsorption science and technology". *World scientific publishing*. Capítulo 2. p. 276. Australia.

Dursun, G.; Cicek, H.; Dursun, A. (2005). "Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp". *Journal of Hazardous Materials*. 125. 175-182. Turquía.

Ege, S. (2004). Química Orgánica. Estructura y reactividad. Tomo II. Capítulo 23. pág. 1020-1042. Editorial Reverté.

Elizondo, M.; Vega, J.; Campos, G. (2011). "Uso de nanomateriales en polímeros para la Obtención de bioempaques en aplicaciones Alimentarias". *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 77(4), 292-306. Lima, Perú.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology. (2008). "Thermal Analysis of Polymer". John Wiley & Sons, Inc. 805-815.

Enríquez, M.; Velasco, R.; Ortiz, V. (2011). "Composition and processing of starch-based biodegradable films". *Biotecnología en el sector agropecuario y agroindustrial*. 10(1). 182-192. Colombia.

Fabryanty, R.; Valencia, C.; Soetaredjo, F.; Nyoo, J.; Permatasari, S.; Kurniawan, A.; Ju, Y.; Ismadji, S. (2017). "Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite - alginate composite". *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5. 5677 - 5687. Indonesia.

Fialho, E.; Moraes, A.; Pola, C.; Bilck, A.; Yamashita, F.; Tronto, J.; Medeiros, E.; Soares, N. (2017). "Starch, cellulose acetate and polyester biodegradable sheets: effect of composition and processing conditions". *Materials Science and Engineering*. 78. 932- 941. Brasil.

Flores-Martínez, N.L.; Valdez-Fragoso, A.; Jiménez- Islas, H.; Pérez-Pérez, M.C. (2017). "Physical, barrier, mechanical and microstructural properties of aloe vera-gelatin-glycerol edible films incorporated with pimenta dioica L. Merrill essential oil". *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 16. 109-119. México.

Franco-Urquiza, A. y Maspoch-Rulduá, L. (2009). "Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de compuestos poliméricos". *Ingenierías*. 12(44). 35-41. Cataluña.

García, N.L.; Famá, L.; D'Accorso, N.B.; Goyanes, S. (2015). "Biodegradable Starch Nanocomposites". *Eco-friendly Polymer Nanocomposites*. 12, 17-77. Nueva Delhi, India.

García, A.; Moreno, K.; Morantes, M.A.; Realpe, A.; Soares, J. (2018). "Synthesis and characterization of Starch/Na-MMT Nanocomposites". *Contemporary Engineering Sciences*. 2(33), 1633-1641. Colombia.

Garzón, M.L. (2006). "Almidón retrogradado para uso en compresión directa". *Revista mexicana de Ciencias Farmacéuticas*. 37(1). 18-40. México.

Ge, M.; Xubin, W.; Mingyi, D.; Guodong, L.; Guoqing, H.; Jahangir, A. (2018). "Adsorption analyses of phenol from aqueous solutions using Magadiite modified with organo-functional groups: Kinetic and Equilibrium Studies". *Materials*. 12(96). 1-16. China.

González, A. I. (2014). Tesis Doctoral. "Capacidad y comportamiento de la adsorción de fenol en caolines naturales y modificados". *Universidad politécnica de Madrid*. Capítulos 4 - 7. 70-178. Madrid.

González, R.; Sotelo, M.; Gutiérrez, F. (2016). "Películas de almidón de papa obtenidas por casting y extrusión reforzadas con montmorillonita de sodio modificada". *Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos*. 1(2). 627-632. México.

Gong, B.; Wu, P.; Ruan, B.; Zhang, Y. (2018). "Differential regulation of phenanthrene biodegradation process by kaolinite and quartz and the underlying mechanism". *Journal of Hazardous Materials*. 349. 51-59. China.

Gregg, S.J. y Sing, K.S.W. (2008). "Adsorption, Surface Area and Porosity". *Academic Press*. 2, 60-79. Londres, Inglaterra.

Hull, A. W. (1919). "A new method of chemical analysis". *Journal of the American Society*. 41(8). 1168-175. Nueva York.

He, H.; Frost, R.; Bostrom, T.; Yuan, P. (2006). "Changes in the morphology of organoclays with HDTMA surfactant loading". *Applied Clay Science*. 31. 262-271. China.

Hernández-Hernández, K. A.; Illescas, J.; Díaz, M. C.; Martínez, S.; Muro, C.; Ortega, R. E.; Rodríguez, E.; Rivera, E. (2018). "Preparation of nanocomposites for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions". *Applied Clay Science*. 157. 212-217. México.

Hirsch, J. y Kokini, J. (2002). "Understanding the Mechanism of Cross-Linking Agents (POCl₃, STMP and EPI) Through Swelling Behavior and Pasting Properties of Cross-Linked Waxy Maize Starches". *Cereal Chem*. 79(1). 102-107. New Jersey.

Hoover, R.; Hughes, T.; Chung, H.J.; Liu, Q. (2010). "Composition, molecular structure, properties and modification of pulse starches: A review". *Food Research International*. 43, 399-413. Saskatchewan, Canada.

Irani, M.; Ismail, H.; Ahmad, Z.; Fan, M. (2015). "Synthesis of linear low-density poly ethylene-g-poly(acrylic acid)-co-starch/organo-montmorillonite hydrogel composite as an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions". *Journal of environmental sciences*. 1-12. Malasia.

Ismajdi, S. Soetaredjo, F. Ayucitra, A. (2015). "Clay Materials for Environmental Remediation". *Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability*. 2. p.16. USA.

Jane, J.; Tunyawat, K.; Leas, S.; Ames, I.; Zobel, H.; Darien, I.; Robyt, A. (1994). "Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy". *Starch*. 48. 121-129. USA.

Jove Science Education Database. (2018). "Calibration Curves". *Analytical Chemistry*. Jove, Cambridge, M.A.

Jyothi, A.; Moorthy, S.; Rajasekharan, K. (2006). "Effect of cross-linking with Epichlorohydrin on the properties of cassava (*Manihot esculenta crantz*) starch". *Starch*. 58. 292-298. India.

Khan, B.; Bilal, K.; Niazi, M.; Samin, G.; Jahan, Z. (2017). "Thermoplastic starch: A possible biodegradable food packaging material-a review". *Journal of Food Process Engineering*. 40. 1-17. Pakistan.

Kochkina, N.; Skobeleva, O.; Khokhlova, Y. (2016). "Investigation of Cationic Starch/NaMontmorillonite Bionanocomposite Adsorbent Prepared by Vibration Milling for Acid Dye Removal". *International Journal Particulate Science and Technology*. 46. 1-23. Rusia.

Liu, P.; Yu, L.; Liu, H.; Chen, L.; Li, L. (2009). "Glass transition temperature of starch studied by a high-speed DSC". *Carbohydrate Polymers*. 77. 250-253. China.

Liu, J.; Yue, X.; Lu, X.; Guo, Y. (2018). "Uptake Fluoride from Water by Starch Stabilized Layered Double Hydroxide". *Water*. 745. 1-10. China.

López, M.C.; Osorio, G.; Arellano, S.; Gallardo, T.; Flores, S.; López, M.S. (2017). "Preparación de las películas con nanocompuestos de almidón/arcilla/glicerol y su

caracterización mecánica, FTIR, XRD y SEM.” *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 16(3). 793-804. Ciudad de México. México.

Mendoza, G. y Rodríguez, J. L. (2007). “La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso”. *Perfiles latinoamericanos*. 14(29). 161-185. México.

Molina, N.; Andina, D.; De Ullivarri, J. C. (2010). “Fisicoquímica del suelo”. *Facultad de Agronomía y Zootecnia*. Universidad de Tucumán. Argentina.

Moreno, M.; González, G.; Sotomayor, C.; Benavente, E. (2006). “Bentonita modificada por intercalación de surfactantes neutros y catiónicos.” *Conamet*. 1-6. Santiago, Chile.

Murray, H. (2006). “Structure and Composition of the Clay Minerals”. *Developments in Clay Science*. Capítulo 2. Volumen 2. 7-31. USA.

NOM-127-SSA1-1994, Norma Oficial Mexicana, "Salud ambiental, Agua para uso y consumo humano, límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>. 05/Jun/2017.

Nourmoradi, H. y Avazpour, M. (2016). “Surfactant modified montmorillonite as a low-cost adsorbent for 4-chlorophenol: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study”. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 59, 244-251. Iran.

Olsen, E.D. (1990). “Modern Optical Methods of Analysis”. Ed. McGraw-Hill, 60-80.

Pérez, Y. (2017). Tesis Maestría. “Materiales arcillosos y compositos polímero-arcillosos para la remoción de 2,4,5-triclorofenol en soluciones acuosas”. Capítulo 3. p. 57. Toluca. México.

Pérez, S. y Bertoft, E. (2010). "The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review." *Starch/Stärke*. 62, 389-420.

Plackett, D. (2011). "Biopolymers-New materials for sustainable films and coatings". *John Wiley and Sons Ltd*. Capítulo 1. p. 3-13. Reino Unido.

Rana, S.; Rana, R.S.; Suresh, S. (2017). "Studies of biosorption kinetics of phenol by orange peel and tea waste". *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 12(2). 579-588. India.

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

Ríos-Ruíz, F. (2014). Tesis Doctoral. "Comportamiento ambiental de tensoactivos comerciales: biodegradabilidad, toxicidad y ozonación". Capítulo 1. p, 28. Granada.

Rodríguez, E. y Villegas, E. (2012). "Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico". *Métodos y Materiales*. 2, 25-32. Costa Rica.

Romero, C. (2016). Tesis Doctoral. "Efecto del contenido de amilosa en la estructura y las propiedades funcionales de películas de almidón adicionadas con nanopartículas". *Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada*. IPN. Capítulos 1 y 3. México.

Ruiz-Pérez, L.; Fairclough, J. Ryan, A. (2008). "Toughening by nanostructure. *Polymer*. 49. 4475-4488. Londres.

Sabu, T.; Visakh. P.; Aji, M. (2013). "Advances in natural polymers. Composites and nanocomposites". Springer. Capitulo 4. 120-130. Londres.

Sandoval, A.; Rodríguez, E.; Fernández, A. (2005). "Application of analysis by differential scanning calorimetry (DSC) for the characterization of the modifications of the starch". 146. 45-53. Medellín.

Shah, N.; Mewada, R.; Mehta, T. (2016). "Crosslinking of starch and its effect on viscosity behavior" *Rev Chem Eng.* 32(2). 265–270. India.

Shattar, S.F.; Zakaria, N.A.; Foo, K.Y. (2015). "Feasibility of montmorillonite-assisted adsorption process for the effective treatment of organo-pesticides". *Desalination and Water Treatment.* 1-33. Malasia.

Singh, H.; Lin, H.; Chang, Y. (2012). "Influence of amylopectin structure on rheological and retrogradation properties of waxy rice starches". *Journal of Cereal Science.* 56. 367-373. Taiwan.

Sobiesiak, M. (2017). "Chemical Structure of Phenols and Its Consequence for Sorption Processes". *Intech.* Capítulo 1. 1-27. Polonia.

Skoog, D.A.; Leary J.J., Holler F. J. (2008). *Principios de análisis instrumental*, Ed. McGraw-Hill, 409-461.

Skoog, D.A.; West, D.M., Holler F. J. (2000). *Química Analítica*, Ed. McGraw-Hill, 223-236.

Staroszczyk, H.; Gottfried, K.; Malinowska-Panczyk, E.; Kolodziejska, I. (2017). "Clay-filled starch films. Part I: effect of clay kind and glycerol concentration on functional properties of composites". *Starch/Starke.* 69, 1-8. Polonia.

Tan, K.L.; Hameed, B.H. (2017). "Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 1-24. Taiwan.

Trapido, M.; Veressinina, Y.; Munter, R. (1999). "The application of ozonation and advanced oxidation processes for degradation and detoxification of phenolic compounds". *14th Ozone World Congress*. 235-249. USA.

Uliniuc, A.; Hamaide, T.; Popa, M.; Bacaíta, S. (2013). "Modified starch-based hydrogels cross-linked with citric acid and their use as drug delivery systems for Levofloxacin". *Soft Materials*. 11(4). 483-493. Francia.

Wongsagonsup, R.; Pujchakarn, T.; Jitrakbumrung, S.; Chaiwat, W.; Fuongfuchat, A.; Varavinit, S.; Dangtip, S. and Suphantharika, M. (2014). "Effect of cross-linking on physicochemical properties of tapioca starch and its application in soup product". *Carbohydrate Polymer*. 101. 656-665. Tailandia.

Worch, E. (2012). Technology in Water Treatment. *Fundamentals, Processes, and Modeling*. Capítulo 5. 123-166. Alemania.

Wurzburg, O. B. y Vogel, W. F. (1996). "Modified starch-safety and regulatory aspects". *Gums and Stabilizers for the Food Industry*. 2. 406-415. Oxford, England.

Zavareze, E. y Guerra, A. (2011) "Impact of heat - moisture treatment and annealing in starches: A review". *Carbohydrate Polymers*. 83(2). 317-328. Beltsville, USA.

Zhang, B.; Tao, H.; Wei, B.; Jin, Z.; Xu, X.; Tian, Y. (2014). "Characterization of different substituted carboxymethyl starch microgels and their interactions with lysozyme". *Plos One*. 9(12). 1-13. China.

Zhao, Q.; Choo, H.; Bhatt, A.; Burns, S.; Bate, B. (2017). "Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications". *Applied clay science*. 142. 2-20. China.

Zhou, Y.; Zhang, L.; Cheng, Z. (2015). "Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review". *Journal of Molecular Liquids*. 212. 739-762. China.

Zhu, R.; Chen, Q.; Zhou, Q.; Xi, Y.; Zhu, J.; He, H. (2016). "Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review". *Applied clay science*. 123. 239-258. China.