

S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

---

---

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

**“REMOCIÓN DEL COLORANTE AZUL DE BROMOFENOL  
A TRAVES DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN  
COMPOSITO POLIMERO-ARCILLOSO”**

**TESIS**

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

**PRESENTA:  
I.Q. GABRIELA DIANA REMIGIO REYES**

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

**CO-DIRECTORA:  
DRA. MARIA DEL CARMEN DÍAZ NAVA**

**METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, ENERO DE 2019**



**SEP**  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Méx., 08/enero/2019

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-0013/2019

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 "REMOCIÓN DEL COLORANTE AZUL DE BROMOFENOL A TRAVÉS DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPOSITO POLÍMERO-ARCILLOSO", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental presenta la C. Gabriela Diana Remigio Reyes, con número de control 0028M0414 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ  
DIRECTOR DE TESIS

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

DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA  
REVISORA

M. en C. ROSA ELENA ORTEGA AGUILAR  
REVISORA

DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS  
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](mailto:info@toluca.tecnm.mx), [www.toluca.tecnm.mx](http://www.toluca.tecnm.mx)





**SEP**  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

Metepec, Edo. de México, **15/enero/2019**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-0046/2019.

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. GABRIELA DIANA REMIGIO REYES  
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 "REMOCIÓN DEL COLORANTE AZUL DE BROMOFENOL A TRAVÉS DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN COMPOSITO POLÍMERO-ARCILLOSO", la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

*"Educación, Integridad y Ciencia"*

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
TECNOLÓGICO NACIONAL  
DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA  
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](mailto:info@toluca.tecnm.mx), [www.toluca.tecnm.mx](http://www.toluca.tecnm.mx)



## **AGRADECIMIENTOS**

A mi director de tesis, el Dr. Javier Illescas Martínez, deseo expresarle mi más profundo y sincero agradecimiento por darme la oportunidad de trabajar a su lado, por su apoyo incondicional y por confiar en mí.

A mis revisoras de tesis, Dra. María del Carmen Díaz Nava, Dra. Claudia Rosario Muro Urista, M. en C. Rosa Elena Ortega Aguilar y la Dra. María Sonia Martínez Gallegos por las valiosas aportaciones que hicieron al presente trabajo.

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

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo a través del proyecto cátedras CONACYT 3056: “Síntesis de nanocompositos arcillosos para la remoción de compuestos orgánicos de interés ambiental” y por el apoyo económico brindado durante mis estudios.

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

A mis compañeros de laboratorio Samantha, Verónica, Erika y Jorge, siempre he pensado que las cosas pasan por algo y el coincidir con cada uno de ustedes fue lo mejor que me pudo haber pasado, gracias por toda su ayuda, consejos y por cada momento vivido.

## **DEDICATORIAS**

### ***A DIOS***

Porque ha estado conmigo a cada paso que doy, cuidándome y dándome fortaleza para continuar, bendiciéndome en cada una de mis metas trazadas sin desfallecer.

### ***A MIS HIJAS***

Fátima Gabriela y Mariana Zoé quiero que se den cuenta de lo que significan para mí; son el motor de mi vida, la razón de que me levante cada día y tenga fuerzas para seguir, de mi esfuerzo por el presente y nuestro mañana.

### ***A MI COMPAÑERO DE VIDA***

Omar, que con tu apoyo y confianza has compartido conmigo triunfos y fracasos alentándome en los momentos difíciles sin dudar ni un solo momento en mi capacidad y por aceptar los cambios que implicaron este periodo.

### ***A MIS PADRES Y HERMANOS***

Joel y Guillermina, Joel Omar y Ana Laura por su apoyo, consejos y comprensión, porque me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi carácter y mi coraje para conseguir mis objetivos.

### ***A MIS ANGELES***

Su ausencia aun duele como el primer día, extraño tanto su compañía, su sonrisa, sus consejos, sus palabras. Se que siempre estarán caminando a mi lado.

## RESUMEN

El descubrimiento de los colorantes artificiales ha tenido un alto impacto en los sectores productivos, tales como el textil, farmacéutico, alimenticio, entre otros, sus costos de producción son más bajos respecto a la obtención de los colorantes naturales, además de que presentan más brillo y son resistentes a factores ambientales que pueden provocar su degradación.

La descarga de efluentes con altas concentraciones de colorantes a los cuerpos de agua ha ocasionado un efecto negativo en la salud humana además de reducir la diversidad acuática debido a que impiden el paso de luz provocando la inhibición del proceso de fotosíntesis.

En la actualidad es difícil remover los colorantes de los efluentes por los métodos convencionales, debido a esta problemática en el presente trabajo se realizó la síntesis de un composito polímero-arcilloso, mediante la polimerización *in situ* de dos biopolímeros, alginato y quitosano, y la intercalación de una arcilla modificada para la remoción del colorante azul de bromofenol. Para ello, se utilizó una arcilla natural mexicana del tipo montmorillonita, que fue modificada con un surfactante catiónico, con el objeto de intercambiar los cationes de las galerías de la arcilla por los cationes del surfactante y cambiar su naturaleza de hidrofílica a hidrofóbica.

Finalmente, la síntesis del copolímero se realizó usando diferentes relaciones entre ambos biopolímeros. Por otra parte, la arcilla modificada fue empleada para la obtención del composito polímero-arcilloso utilizando una relación de 5% wt (en peso), con respecto al homopolímero o copolímero según sea el caso, y los materiales obtenidos se caracterizaron mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y el análisis termogravimétrico (TGA).

## ABSTRACT

The discovery of synthetic dyes has had a high impact on different industries, such as textile, pharmaceutical and foodstuffs. Their production costs are much lower compared to the production of natural dyes; in addition, they are also brighter and more resistant to environmental factors that can cause their degradation. The discharge of effluents with higher concentrations of dyes to bodies of fresh water has caused a negative effect on the human health. Moreover, these discharges have caused the reduction of the aquatic diversity because they prevent the passage of the sunlight, thereby causing the inhibition of the photosynthesis process. At present, it is difficult to remove synthetic dyes from effluents by conventional methods; due to this problem, in the present work the synthesis of a polymer-clay composite, by *in situ* polymerization method of two biopolymers, Alginate and Chitosan, and the intercalation of an organo-modified clay, for the removal of bromophenol blue dye, was performed. For this purpose, a natural Mexican clay, a Montmorillonite, was employed, and it was modified with a cationic surfactant, in order to exchange these cations for those found into the clay galleries; therefore, exchanging its nature from hydrophilic to hydrophobic. Afterwards, the synthesis of the copolymer was carried out using different ratios between both biopolymers. Besides, the organo-modified clay was used to obtain the polymer-clay composite using a ratio of 5%-wt. with respect to the homopolymer or copolymer. Finally, the obtained materials were characterized by different techniques, such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA).

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1. FUNDAMENTOS</b> .....	3
1.1. Contaminación del agua. ....	3
1.2. Colorantes.....	4
1.2.1. Clasificación de los colorantes.....	4
1.2.2. Colorantes naturales.....	5
1.2.3. Colorantes sintéticos .....	5
1.2.4. Azul de bromofenol.....	6
1.3. Métodos para el tratamiento del agua contaminada .....	7
1.3.1. Pretratamiento .....	8
1.3.2. Tratamiento primario.....	8
1.3.3. Tratamiento secundario .....	8
1.3.4. Tratamiento terciario .....	9
1.4. Adsorción.....	10
1.4.1. Adsorción por intercambio iónico.....	11
1.4.2. Adsorción física o fisisorción.....	11
1.4.3. Adsorción química o quimisorción .....	11
1.5. Cinética de adsorción .....	12
1.5.1. Modelo cinético de pseudo-primer orden (Lagergren) .....	12
1.5.2. Modelo de segundo orden (Elovich) .....	13
1.5.3. Modelo cinético de pseudo segundo orden (Ho y McKay).....	14
1.6. Arcillas .....	15
1.6.1. Estructura de las arcillas.....	15
1.6.2. Clasificación de las arcillas .....	17
1.6.2.1. Montmorillonita (MMT) .....	18
1.6.3. Propiedades fisicoquímicas .....	19
1.6.3.1. Superficie específica.....	19
1.6.3.2. Capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	20
1.7. Polímeros.....	20
1.7.1. Alginato .....	22
1.7.2. Quitosano .....	24
1.8. Materiales compuestos .....	25

1.8.1. Compositos intercalados.....	25
1.8.2. Composito exfoliados .....	26
1.8.3. Composito aglomerados.....	26
1.9. Técnicas de caracterización.....	27
1.9.1. Espectroscopia UV-Vis .....	27
1.9.2. Espectroscopia de infrarrojo (IRTF).....	27
1.9.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	28
1.9.4. Análisis Termogravimétrico (ATG).....	28
1.9.5. Determinación del área específica por el método BET (Brunauer-Emmet-Teller).....	28
1.9.6. Difracción de rayos X (DRX).....	29
2. MÉTODO .....	30
2.1. Obtención de materiales .....	31
2.2. Obtención de la arcilla natural.....	31
2.2.1. Molienda y tamizado de la arcilla B .....	31
2.2.2. Homoionización de la arcilla B.....	31
2.2.3. Modificación del material arcilloso con HDTMA-Br (OB).....	32
2.2.3.1. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico por el método del azul de metileno (API, 2003).....	32
2.2.3.2. Método de azul de metileno.....	33
2.3. Obtención de los homopolímeros de alginato y quitosano.....	33
2.4. Síntesis de los copolímeros alginato-quitosano.....	34
2.5. Síntesis del composito polímero arcilloso .....	35
2.5.1. Síntesis de composito alginato-OB y quitosano-OB .....	35
2.5.2. Síntesis del composito alginato-quitosano-arcilla OB .....	36
2.6. Caracterización de los materiales .....	36
2.6.2. Determinación del área específica por el método BET (Brunauer-Emmet-Teller).....	36
2.6.3. Espectroscopia de infrarrojo (IRTF).....	37
2.6.5. Calorimetría diferencial de barrido (CDB).....	37
2.6.6. Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	37
2.7. Preparación de disoluciones de azul de bromofenol a diferentes valores de pH .....	38
2.8. Cuantificación del colorante azul de bromofenol en disoluciones acuosas...	38
2.9. Evaluación de la cinética de adsorción del colorante azul de bromofenol ....	39

<b>3. RESULTADOS</b> .....	40
3.1. Materiales .....	40
3.2. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla B por el método de azul de metileno .....	41
3.3. Caracterización de materiales.....	42
3.3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	42
3.3.2. Área superficial por el método BET .....	43
3.3.3. Espectroscopia por infrarrojo de los materiales arcillosos, el copolímero alginato/quitosano y los compositos polímero arcillosos.....	44
3.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA) de los materiales arcillosos, copolímero alginato/quitosano y composito polímero arcilloso .....	49
3.3.5. Calorimetría diferencial de barrido (CDB) del copolímero alginato/quitosano y composito polímero arcilloso .....	53
3.3.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB) de los materiales arcillosos, copolímero alginato/quitosano y composito polímero arcilloso .....	56
3.4. Preparación de disoluciones de azul de bromofenol a diferentes valores de pH	58
3.4.1. Cuantificación del colorante azul de bromofenol en disoluciones acuosas .	60
3.5. Evaluación de la cinética de adsorción del colorante azul de bromofenol ....	62
3.5.1. Remoción de colorante azul de bromofenol con las arcillas B y OB.....	62
3.5.2. Remoción de colorante azul de bromofenol con los copolímeros 20Q, 33Q y 50Q sin ajuste inicial de pH.....	65
3.5.4. Remoción de colorante azul de bromofenol con los copolímeros y compositos 20C, 33C y 50C sin ajuste inicial de pH.....	72
3.3.5. Remoción de colorante azul de bromofenol con los copolímeros y compositos 20C, 33C y 50C con ajuste inicial a pH 3.....	74
<b>4. REFERENCIAS</b> .....	81

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Estructura del azul de bromofenol (Shokrollahi 2016).....	7
<b>Figura 1.2.</b> Estructura básica de la arcilla a) capa tetraédrica (T) y b) capa octaédrica (O) (Franco-Urquiza y Maspoch-Ruldúa, 2009).....	16
<b>Figura 1.3.</b> Vista superior de los planos formados por la unión de capas tetraédrica y octaédrica (Franco-Urquiza y Maspoch-Ruldúa, 2009). ....	16
<b>Figura 1.4.</b> Balance de carga de las láminas por cationes intercambiables (Franco-Urquiza y Maspoch-Ruldúa, 2009). ....	18
<b>Figura 1.5.</b> Representación general de la reacción por condensación. ....	22
<b>Figura 1.6.</b> Representación general de la reacción por adición.....	22
<b>Figura 1.7.</b> Monómeros del ácido algínico (Valero, 2009). ....	23
<b>Figura 1.8.</b> Estructura química del alginato de sodio (Valero, 2009). ....	23
<b>Figura 1.9.</b> Estructura química del quitosano (De la Paz <i>et al.</i> , 2012).....	24
<b>Figura 1.10.</b> Estructura de un composito intercalado (Hernández-Hernández <i>et al.</i> , 2018).....	25
<b>Figura 1.11.</b> Estructura de un composito exfoliado (Hernández-Hernández <i>et al.</i> , 2018).....	26
<b>Figura 1.12.</b> Estructura de un composito aglomerado (Hernández-Hernandez <i>et al.</i> , 2018). ....	26
<b>Figura 2.1.</b> Diagrama de flujo del método de investigación. ....	30
<b>Figura 2.2.</b> Esquema de entrecruzamiento entre el alginato y el quitosano, (Nnamonu L., <i>et al.</i> ,2012).....	34
<b>Figura 3.1.</b> Copolímeros y compositos sintetizados.....	40
<b>Figura 3.2.</b> Formación del halo azul para la determinación de la CIC. ....	41
<b>Figura 3.3.</b> Difractograma de la arcilla B y OB.....	42
<b>Figura 3.4.</b> Espectro de infrarrojo de la arcilla B.....	44
<b>Figura 3.5.</b> Espectro de infrarrojo de arcilla B, OB y surfactante HDTMA-Br.....	45
<b>Figura 3.6.</b> Espectro de infrarrojo del homopolímero de alginato. ....	46
<b>Figura 3.7.</b> Espectro de infrarrojo del homopolímero de quitosano. ....	47

<b>Figura 3.8.</b> Espectro de infrarrojo del copolímero, (a) diferentes concentraciones de copolímero 20Q, 33Q y 50Q, (b) comparación de espectro de infrarrojo del copolímero y homopolímeros puros. ....	48
<b>Figura 3.9.</b> Espectro de infrarrojo 50Q, composito 50Q y OB.....	49
<b>Figura 3.10.</b> Termograma de arcilla B y OB. ....	50
<b>Figura 3.11.</b> Termograma del copolímero 50Q.....	51
<b>Figura 3.12.</b> Termograma del quitosano-copolímero 50Q-alginato .....	52
<b>Figura 3.13.</b> Termograma del copolímero 50Q y composito 50C. ....	53
<b>Figura 3.14.</b> Termograma del copolímero y homopolímeros puros. ....	54
<b>Figura 3.15.</b> Termograma del copolímero 50Q y composito 50C. ....	55
<b>Figura 3.16.</b> Imagen de MEB de la arcilla B: a) 25,000x b) 50,000x; y de la arcilla OB: c) 25,000x y d) 50,000x.....	56
<b>Figura 3.17.</b> Imagenes de MEB del copolímero 50Q a) 1,000x y b) 5,000x y del composito 50C, c) 1,000x y d)5,000x.....	57
<b>Figura 3.18.</b> Soluciones de colorante de azul de bromofenol a) sin ajuste inicial de pH; b) con ajuste a pH 3.....	58
<b>Figura 3.19.</b> Comportamiento del colorante azul de bromofenol respecto a su modificación de pH (Gavira, 2013). ....	59
<b>Figura 3.20.</b> Espectro de absorción UV-Vis del azul de bromofenol, a) sin ajuste inicial de pH; b) con ajuste a pH 3. ....	60
<b>Figura 3.21.</b> Curva de calibración para la cuantificación del colorante azul de bromofenol a) sin ajuste inicial de pH; b) con ajuste a pH 3.....	61
<b>Figura 3.22.</b> Cinéticas de adsorción de la arcilla B (● pH=6, ○ pH=3) y la arcilla OB (● pH=6, ○ pH=3) realizadas con una disolución de azul de bromofenol de concentración de 5 mg/L. ....	63
<b>Figura 3.23.</b> Cinética de adsorción de los copolímeros 20Q (●),33Q (●) y 50Q (●) en contacto con una solución de colorante de concentración 5 mg/L, sin ajuste inicial de pH.....	66
<b>Figura 3. 24.</b> Modelos cinéticos aplicados al proceso de adsorción del colorante azul de bromofenol con la arcilla OB.....	68

<b>Figura 3.25.</b> Cinéticas de adsorción de los copolímeros 20Q (●), 33Q (●) y 50Q (●) realizadas con una disolución de azul de bromofenol (5 mg/L) con ajuste inicial a pH 3.....	70
<b>Figura 3.26.</b> Cinéticas de adsorción de los copolímeros 20Q (●), 33Q (●) y 50Q (●) y compositos 20C (○), 33C (○), 50C (○) realizadas con una disolución de azul de bromofenol (5mg/L), sin ajuste inicial de pH. ....	72
<b>Figura 3.27.</b> Cinéticas de adsorción de los copolímeros 20Q (●), 33Q (●) y 50Q (●) y compositos 20C (○), 33C (○), 50C (○) realizadas con una disolución de azul de bromofenol (5mg/L), con ajuste inicial de pH 3.....	74
<b>Figura 3. 28</b> Modelos cinéticos aplicados al proceso de adsorción del colorante azul de bromofenol con los compositos a) 20C, b) 33C y c) 50C.....	77

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Clasificación de colorantes de acuerdo con su estructura (Gupta et al. 2009).....	6
<b>Tabla 1.2.</b> Métodos de decoloración de aguas residuales (Pavko, 2011).....	9
<b>Tabla 1.3.</b> Propiedades de la MMT (Deer et al., 1997). .....	19
<b>Tabla 1.4.</b> CIC de algunos minerales arcillosos (Martínez-Stagnaro, 2017). .....	20
<b>Tabla 1.5.</b> Clasificación de poros de la IUPAC (Worch E., 2012). .....	29
<b>Tabla 2.1.</b> Concentraciones usadas para la síntesis del copolímero .....	35
<b>Tabla 3.1.</b> Identificación de materiales utilizados para el desarrollo del proyecto..	40
<b>Tabla 3.2.</b> Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla B. ....	41
<b>Tabla 3.3.</b> Valores de $d_{001}$ (Å) y del incremento del espacio interlaminar .....	43
<b>Tabla 3.4.</b> Valores del área específica, tamaño de poro y volumen total de poro de la arcilla B y OB.....	43
<b>Tabla 3.5.</b> Resultados de EDS del composito 50C. ....	58
<b>Tabla 3.6.</b> Porcentajes de remoción y pH a los diferentes tiempos de contacto ...	64
<b>Tabla 3.7.</b> Uso de arcillas para la remoción de colorantes.....	65
<b>Tabla 3.8.</b> Porcentajes de remoción y pH a los diferentes tiempos de contacto ...	67
<b>Tabla 3.9</b> Parámetros cinéticos determinados para la adsorción del colorante azul de bromofenol con la arcilla OB.....	68
<b>Tabla 3.10.</b> Uso de biopolímeros para la remoción de colorantes.....	69
<b>Tabla 3.11.</b> Porcentajes de remoción y valores de pH para los diferentes tiempos de contacto de los copolímeros sintetizados.....	71
<b>Tabla 3.12</b> Porcentajes de remoción y valores de pH para los diferentes tiempos de contacto de los compositos sintetizados.....	73
<b>Tabla 3.13.</b> Porcentajes de remoción y valores de pH para los diferentes tiempos de contacto de los compositos sintetizados.....	75
<b>Tabla 3.14</b> Parámetros cinéticos determinados para la adsorción del colorante azul de bromofenol con los compositos 20C, 33C y 50C.....	78

## INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los componentes más importantes del planeta. Actualmente escasea debido a que su demanda es cada vez mayor y este problema se agrava por los niveles elevados de contaminantes, los cuales han ocasionado un gran deterioro de fuentes de agua natural. Hoy en día se han hecho esfuerzos para resolver el problema de la contaminación de aguas residuales y ha caído una fuerte presión sobre las industrias para reducir la emisión de contaminantes en el medio ambiente, lo cual ha ocasionado el desarrollo de una gran variedad de métodos para la remoción de contaminantes.

Estos contaminantes incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos que pueden ser peligrosos para el ser humano, animales y plantas. Dentro de las aguas residuales, la remoción de colorantes se ha vuelto uno de los mayores problemas de contaminación, ocasionado por industrias que utilizan colorantes para sus productos. La mayoría de estos colorantes son obtenidos sintéticamente y poseen una compleja estructura molecular, lo que los hace difíciles de degradar para ser desechados. La presencia de bajas concentraciones de colorantes en los efluentes es altamente visible, además, algunos colorantes pueden ser tóxicos y carcinogénicos, por lo tanto, estos son una fuente importante de contaminación del agua y su tratamiento se ha convertido en un problema cada vez mayor.

En el desarrollo de procesos para el tratamiento de los efluentes en la remoción de colorantes se han empleado procesos biológicos, químicos y físicos, tales como floculación, coagulación, agentes oxidantes, procesos de membrana, electroquímicos etc., los cuales tienen elevados costos y la industria rara vez los aplica.

Se ha encontrado que el proceso de adsorción es un proceso eficiente y económico para la remoción de estos contaminantes, actualmente, en la mayoría de los procesos se hace uso de carbón activado como adsorbente para la remoción de

colorantes, el cual es eficiente, pero de elevado costo; por lo que, en la búsqueda de materiales adsorbentes de bajo costo se han encontrado alternativas como el uso de materiales amigables con el medio ambiente como lo son los biopolímeros y las arcillas que son abundantes en la tierra. Las arcillas de tipo montmorillonita representan gran interés para aplicaciones ambientales tales como la remoción de contaminantes de efluentes acuosos debido a que son abundantes en el país, y con propiedades fisicoquímicas valiosas y atractivas como su alta capacidad de adsorción.

En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó una nueva serie de materiales compuestos por una matriz polimérica con una fase dispersa; alginato/arcilla, quitosano/arcilla y alginato/quitosano/arcilla con el propósito de ofrecer una alternativa para la remoción del colorante azul de bromofenol de disoluciones acuosas y así disminuir su toxicidad hacia el hombre y al medio ambiente.

# 1. FUNDAMENTOS

## 1.1. Contaminación del agua.

El agua es indispensable para la vida, su contaminación se debe a la incorporación de materias extrañas tales como, contaminantes biológicos, físicos, químicos entre otros. Dichas materias extrañas deterioran la calidad del agua y la hacen inútil para su uso (Kemmer *et al.*, 1997).

El sector industrial, ha tenido un crecimiento acelerado a partir de la década de los cuarenta con una distribución desigual en el territorio nacional que ha creado polos de concentración elevada de industrias, con los problemas consecuentes de migración de poblaciones hacia esas zonas que se han vuelto extremadamente pobladas, acumulándose los contaminantes ambientales.

En la actualidad el agua residual debe recibir un tratamiento previo antes de ser descargada al ambiente. Se requiere que las industrias adopten estrategias para remover sus contaminantes los cuales en su mayoría son compuestos estables y difíciles de oxidar mediante procesos biológicos; por lo tanto, requieren de tratamientos físicos o fisicoquímicos eficientes para disminuir su contaminación (Quintana *et al.*, 2010).

El tratamiento de las aguas residuales es una problemática ecológica, en especial por los colorantes ya que son compuestos muy solubles en agua y resistentes a la degradación, causando interferencia en los procesos de la vida acuática, ya que impiden el paso de la luz afectando así toda actividad biológica de los cuerpos de agua inhibiendo el proceso de fotosíntesis, además de que ocasionan su deterioro estético (Ríos *et al.*, 2013).

La industria de los colorantes, textil y química, producen aguas coloridas y con compuestos tóxicos tanto orgánicos como inorgánicos. El color es parte de la percepción visual que depende de un estímulo luminoso y del observador. Para que una sustancia sea considerada colorante, además de poseer color debe poder

transferirlo al medio al cual se aplica. Los colorantes son compuestos químicos utilizados en el sector industrial; algunos de ellos son peligrosos para los organismos vivos debido a su posible toxicidad (SEMARNAT-IMTA, 2013).

## **1.2. Colorantes**

Los colorantes son sustancias que imparten color a otra sustancia incolora, la mayoría de ellos son moléculas orgánicas complejas fabricadas para ser resistentes a diversos usos, son capaces de teñir las fibras vegetales, animales y unirse fuertemente a ellas. Son estables químicamente y capaces de soportar la acción de la luz.

Los colorantes orgánicos contienen dos grupos, uno cromóforo y otro auxocromo, el grupo cromóforo está compuesto por dobles enlaces (C=C, N=N, C=N), anillos aromáticos y anillos que contienen heteroátomos en su estructura (oxígeno, nitrógeno o azufre), el cual será el responsable de las propiedades de coloración en la molécula.

Por otra parte, el auxocromo es aquel grupo de átomos con carga positiva que tiene la propiedad de intensificar la acción de un grupo cromóforo dentro de la misma molécula de la sustancia; éste, es el responsable de las propiedades de teñido (Le *et al.*, 2012).

### **1.2.1. Clasificación de los colorantes**

De acuerdo con su procedencia los colorantes se clasifican en dos grandes grupos, colorantes naturales y colorantes sintéticos.

### **1.2.2. Colorantes naturales**

Un colorante natural es obtenido de fuentes renovables, como por ejemplo minerales, plantas, madera y otras fuentes orgánicas. Son considerados en general como inocuos y se subdividen en colorantes de origen animal, vegetal y mineral. Algunas de sus características son las siguientes, (Cubero *et al.*, 2002):

- Tienen poder de tinción menor que los colorantes sintéticos, esto hace que se necesite más dosis de aplicación y por lo tanto aumente el costo.
- Se degradan más fácilmente en el producto que lo contiene y en el medio ambiente.
- Son inestables a diferentes condiciones de pH, humedad, temperatura, etc.
- No ofrecen uniformidad de color tan clara como los sintéticos

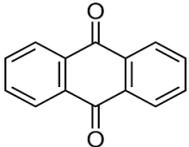
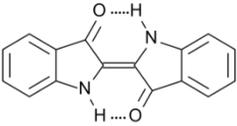
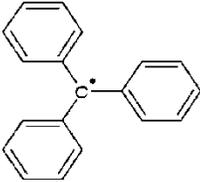
### **1.2.3. Colorantes sintéticos**

Son aquellos obtenidos mediante la síntesis química; se presentan generalmente en forma de polvo, son resistentes a los tratamientos térmicos, a los valores de pH extremos, a la luz, al calor, a la humedad. Son hidrosolubles y consecuentemente fáciles de utilizar con respecto a los colorantes naturales. Algunas de sus características son las siguientes, (Cubero *et al.*, 2002):

- Extensa gama de colores.
- Estables a los cambios de condiciones del medio.
- Ofrecen un color más homogéneo al producto.
- En comparación con los colorantes naturales son más puros.

De acuerdo con su estructura química los colorantes se clasifican como se indican en la Tabla 1.1

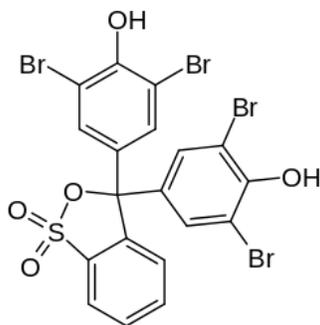
**Tabla 1.1.** Clasificación de colorantes de acuerdo con su estructura (Gupta *et al.* 2009).

Familia	Grupo cromóforo	Descripción
Azoicos	Ar-N=N-Ar	Caracterizados por tener un grupo funcional azo, -N=N-, unido a átomos de carbono, aportan un rango de matices prácticamente completo de color y de alta intensidad, presentan buenas propiedades técnicas: solidez a la luz, al calor, al agua y a otros disolventes.
Antraquinonas		Los colorantes a base de antraquinonas tienen gran importancia ya que son colorantes ácidos con gran solidez a la luz, mordientes (capaz de adherirse a la superficie) y dispersos.
Indólicos		El compuesto progenitor del grupo de colorantes indigoides, es el índigo, es un colorante de uso común, se pueden obtener teñidos azules de gran brillantez.
Triarilmetanos		Estos colorantes están caracterizados por un grupo cromóforo estable son uno de los colorantes más intensos y brillantes que existen, pero generalmente exhiben poca solidez a la luz.

#### 1.2.4. Azul de bromofenol

El azul de bromofenol (3,3',5,5'-tetrabromofenol sulfonftaleína) o azul de tetrabromofenol, Figura 1.1, es un indicador del pH con un intervalo de 3 a 4.6. En su forma ácida presenta un color amarillo y en su forma básica un color púrpura,

además es usado ampliamente en los cosméticos, textiles y es manejado ampliamente en pruebas colorimétricas y espectrofotométricas. Su fórmula química es  $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$  con un peso molecular de 669.96 g/mol, con un punto de ebullición de 279 °C y temperatura de fusión de 270-273 °C (Shokrollahi *et al.*, 2016).



**Figura 1.1.** Estructura del azul de bromofenol (Shokrollahi 2016).

La descarga de este colorante y otros, causan un gran daño a los cuerpos receptores, además de que reducen la penetración de la luz, impidiendo que se realice el proceso de fotosíntesis y son difíciles de tratar porque poseen estructuras aromáticas complejas que les confieren una elevada estabilidad fisicoquímica, térmica y óptica por lo cual es necesario un tratamiento previo para ser vertidos a los efluentes. Se han desarrollado diversos métodos para el tratamiento de colorantes, aplicando tecnologías basadas en tratamientos fisicoquímicos para la eliminación de estos contaminantes de los efluentes (Nawar *et al.*, 1989).

### 1.3. Métodos para el tratamiento del agua contaminada

La presencia de bajas concentraciones de colorantes en el agua residual es altamente visible e indeseable, debido a su compleja estructura química y origen sintético los colorantes son compuestos que están diseñados para ser altamente resistentes por lo que se dificulta su eliminación. En la actualidad existen

diferentes métodos para el tratamiento de los efluentes los cuales son adaptados por las industrias dependiendo su tamaño, tipo de residuos y el grado de tratamiento necesario, por lo que se ha comenzado a hacer uso de tecnologías de tratamiento físicos, químicos y biológicos para su remoción de las aguas residuales, las cuales se describen a continuación:

### **1.3.1. Pretratamiento**

Esta etapa no afecta a la materia orgánica contenida en el agua residual. Su principio es la eliminación de materias gruesas, cuerpos gruesos y arenosos cuya presencia en el efluente perturbaría el tratamiento total y el funcionamiento eficiente de las máquinas, equipos e instalaciones. En el pretratamiento se efectúa un desbaste (rejillas) para la eliminación de las sustancias de tamaño excesivo y un tamizado para eliminar las partículas en suspensión. Un desarenado, para eliminar las arenas y sustancias sólidas densas en suspensión y un desengrasado para eliminar los aceites presentes en el agua residual, así como elementos flotantes (Sette, 2003).

### **1.3.2. Tratamiento primario**

Este tratamiento consiste en la remoción de sólidos suspendidos flocculantes mediante sedimentación, en la neutralización de la acidez o alcalinidad excesivas y en la remoción de compuestos inorgánicos mediante precipitación química. Entre los principales procesos y operaciones están la sedimentación, coagulación, tanques Imhoff y digestión primaria de lodos (Sette, 2003).

### **1.3.3. Tratamiento secundario**

Consiste en la reducción de la materia orgánica presente en las aguas residuales mediante bacterias que aceleran el proceso de natural y evitan la presencia de contaminantes por medio de la digestión biológica usando sistemas de lodos

activados, filtros de goteo o sistemas de percolación que fomentan el crecimiento de microorganismos (Sette, 2003).

#### 1.3.4. Tratamiento terciario

Este tratamiento tiene como objetivo eliminar la carga orgánica remanente del tratamiento secundario, microorganismos patógenos, color y olor, así como remover detergentes, fosfatos, nitratos que ocasionan espuma y eutrofización. La desinfección es parte de este tratamiento, se realiza mediante el empleo de cloro o compuestos clorados para lograr un agua más pura (Rossi, 2010). Se han desarrollado tratamientos biológicos, físicos y químicos para la remoción de colorantes de las aguas residuales. En particular, la degradación de colorantes sintéticos en agua residual puede llevarse a cabo con varias tecnologías que se subdividen en cuatro grupos principales presentados en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2.** Métodos de decoloración de aguas residuales (Pavko, 2011).

Tipo de proceso	Ejemplos
Procesos físicos y químicos	Sedimentación Flotación Coagulación-floculación Adsorción Membranas de filtración Ósmosis inversa Radiación
Procesos de oxidación	Oxidación con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Oxidación Fenton Ozonización
Procesos electroquímicos	Electrocoagulación Electroflotación Electrooxidación
Procesos biológicos	Aerobios y anaerobios Hongos de podredumbre blanca

El método de adsorción es considerado un método factible para remover contaminantes tóxicos o impurezas orgánicas resistentes a los tratamientos primarios y secundarios; ya que es un método económico y sencillo.

#### **1.4. Adsorción**

La adsorción es un fenómeno en el cual los átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en una interfase líquido-sólido, gas-líquido, gas-sólido; la sustancia acumulada en la interfase se denomina adsorbato y la fase a la que se adhiere se denomina adsorbente, (Dabrowski, 2001).

El proceso de adsorción líquido-sólido se puede describir mediante los 4 pasos siguientes (Ho *et al.*, 2000):

1. Transporte del adsorbato en la fase líquida hacia las partículas de adsorbente.
2. Difusión a través de la película líquida que rodea las partículas de adsorbente.
3. Difusión intra-partícula, difusión del adsorbato en el líquido contenido en los poros y/o hacia los sitios activos a lo largo de las paredes del adsorbato.
4. Adsorción en la superficie interna de las partículas de adsorbente.

Algunos factores que influyen en la eficiencia del proceso de adsorción son la interacción adsorbato-adsorbente, el área específica del adsorbente, la relación del adsorbente respecto al adsorbato, el tamaño de partícula del adsorbente, la temperatura, el pH y el tiempo de contacto, entre otros (Weber, 1979). El fenómeno de adsorción se clasifica en diferentes tipos, adsorción por intercambio, adsorción química y adsorción física.

### **1.4.1. Adsorción por intercambio iónico**

Se lleva a cabo cuando los iones de la sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie (Treybal, 1988).

### **1.4.2. Adsorción física o fisisorción**

La adsorción física o fisisorción se debe a las fuerzas de Van der Waals, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida, la cual no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve, sino que permanece totalmente sobre la superficie; la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico, por ello es libre de trasladarse en la interfase (Treybal, 1988).

### **1.4.3. Adsorción química o quimisorción**

La adsorción química o quimisorción se caracteriza por la formación de enlaces químicos entre moléculas o iones del adsorbato y la superficie del adsorbente debido al intercambio de electrones, además, éste fenómeno es generalmente irreversible, resulta la interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida. La fuerza de la unión química puede variar considerablemente y puede suceder que no se formen compuestos químicos; sin embargo, la fuerza de adhesión es generalmente mayor que la observada en la adsorción física. El calor liberado es comúnmente grande, y parecido al calor de una reacción química (Treybal, 1988).

Las técnicas de adsorción son ampliamente utilizadas en la remediación ambiental para eliminar ciertas clases de contaminantes, en especial aquellos que persisten a los tratamientos biológicos convencionales (Dąbrowski *et al.*, 2005). Se ha considerado que la adsorción es preferida respecto a otras técnicas en términos de flexibilidad y simplicidad de diseño, costo inicial y facilidad de operación (Crini, 2006). La adsorción es uno de los procesos de tratamiento más

efectivos que hoy en día las industrias utilizan para la reducción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en sus efluentes.

## **1.5. Cinética de adsorción**

La cinética de adsorción involucra la velocidad de adsorción de un contaminante sobre la superficie activa (adsorbente). La evaluación del efecto del tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio es fundamental, ya que contribuye a determinar en la mayoría de los casos la naturaleza del proceso; el tiempo de equilibrio es el tiempo en el que la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción (Ho, 1998).

En el proceso de adsorción el adsorbato penetra en las cavidades y espacios libres entre cada partícula de material adsorbente, por lo tanto, la cantidad que es retenida puede variar de un material a otro hasta alcanzar el equilibrio cinético, esto dependerá de las variables como la temperatura, concentración y tipo de interacciones existentes entre el material adsorbente y las moléculas de colorante adsorbidas (Salinas, 2011).

La velocidad de adsorción de una molécula sobre una superficie obedece a distintos mecanismos, para ello es posible aplicar modelos matemáticos que prueben el ajuste de datos experimentales y de esta manera identificar los mecanismos que controlan la velocidad, además permiten obtener parámetros cinéticos que pueden ser útiles como base de diseño en desarrollos tecnológicos.

### **1.5.1. Modelo cinético de pseudo-primer orden (Lagergren)**

Este modelo es comúnmente utilizado para adsorbentes homogéneos y para procesos de adsorción física fue el primer modelo desarrollado para describir la adsorción en sistemas líquido-sólido. En este caso, la razón de adsorción es proporcional a la concentración del soluto. Si el comportamiento de la adsorción es

de primer orden los resultados experimentales podrán ajustarse a la siguiente ecuación (Ho *et al.*, 2000).

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

Donde:

$q_e$  : es la cantidad de colorante removido en el equilibrio por cantidad de material adsorbente (mg/g).

$q_t$  : es la cantidad de colorante removido en el tiempo t por cantidad de material adsorbente (mg/g).

$K_L$ : constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de primer orden ( $h^{-1}$ ).

t : tiempo (h).

La ecuación (1) puede manipularse algebraicamente para linealizarla y así utilizarla en el análisis cinético de los resultados experimentales, quedando de la forma siguiente (Ho *et al.*, 2000):

$$\ln \left( 1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = K_L t \quad (2)$$

### 1.5.2. Modelo de segundo orden (Elovich)

Este modelo se ha utilizado generalmente para cinéticas de quimisorción de gases sobre sólido; sin embargo, se ha aplicado en sistemas de tipo líquido-sólido con materiales altamente heterogéneos y se representa con la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{1}{b} (1 - abt) \quad (3)$$

Linealizando la ecuación 3 se obtiene:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \dots \dots \dots (4)$$

Donde:

$q_t$  : es la cantidad de colorante removido en el tiempo  $t$  por cantidad de material adsorbente (mg/g).

$a$ : es la constante de sorción del colorante (mg/g).

$b$ : es la constante de desorción del colorante (mg/g).

$t$ : tiempo (h).

Las constantes se obtienen de la pendiente e intersección con el eje de las ordenadas después de trazar la gráfica (Ho *et al.*, 2000).

### 1.5.3. Modelo cinético de pseudo segundo orden (Ho y McKay)

El modelo de pseudo-segundo orden, propuesto por Ho y McKay en 1998, se basa en el supuesto de que el paso limitante es la quimisorción, implicando fuerzas de valencia entre el adsorbato y el adsorbente. En este modelo se asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente. Este modelo se representa con la siguiente ecuación (Ho y McKay, 1998):

$$q_t = \frac{tkq_e^2}{1+tkq_e} \quad (5)$$

Y en su forma lineal:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (6)$$

Donde:

$k$  : es la constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de pseudo segundo orden (g/mg·h).

$q_e$  : es la cantidad del colorante removido en el equilibrio por cantidad de material adsorbente (mg/g).

$q_t$  : es la cantidad de colorante removido en el tiempo  $t$  por cantidad de material adsorbente (mg/g).

Este modelo cinético de pseudo segundo orden es el que más se ha reportado para describir procesos de adsorción de diferentes compuestos orgánicos, tales como los colorantes.

La aplicación de los modelos cinéticos es de importancia ya que permiten evaluar el proceso de adsorción del contaminante presente en los efluentes, este proceso puede llevarse a cabo en materiales porosos, de elevada superficie específica y volumen de poros, consiguiendo así una elevada capacidad de adsorción; se han propuesto una gran variedad de adsorbentes para la eliminación de contaminantes de disoluciones acuosas, como lo son las arcillas, los polímeros y los materiales compuestos (Busca *et al.*, 2008).

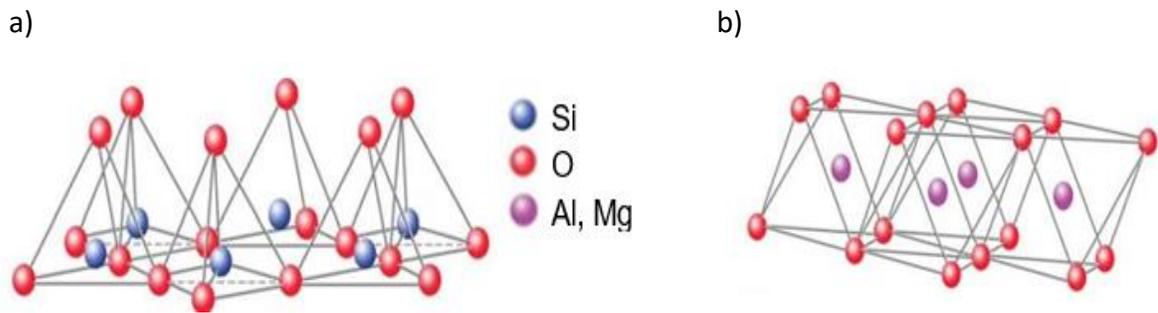
## **1.6. Arcillas**

Las arcillas naturales son los minerales más abundantes en la superficie de la corteza terrestre ya que se encuentran presentes en los suelos y las rocas sedimentarias. Debido a las propiedades de adsorción e intercambio iónico se ha despertado un gran interés por desarrollar una investigación orientada hacia el uso de arcillas naturales como adsorbentes para el tratamiento de aguas residuales. Las arcillas están formadas por silicatos y aluminatos hidratados con una estructura de tipo laminar. Aunque una arcilla puede estar formada por uno o varios minerales como feldespatos, cuarzo, carbonatos, etc. (Díaz-Nava *et al.*, 2002).

### **1.6.1. Estructura de las arcillas**

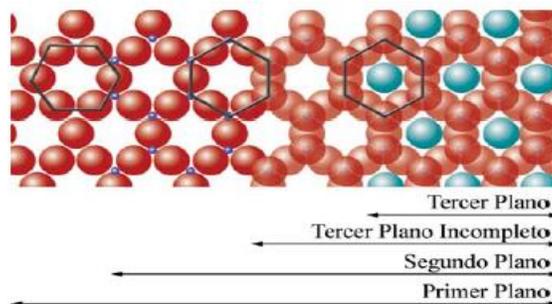
Las láminas de las arcillas presentan una estructura molecular basada en el apilamiento de capas. La primera capa (T) está conformada por cristales regulares cuya unidad básica es el tetraedro formado por átomos de silicio y oxígeno (Figura 1.2 a). El tetraedro está eléctricamente descompensado, ya que el silicio aporta cuatro cargas positivas ( $\text{Si}^{4+}$ ) frente a las ocho cargas negativas de los cuatro oxígenos presentes en los vértices, por lo que debe unirse a otros cationes para

neutralizar sus cargas. Cada vértice de la carga basal pertenece a dos tetraedros vecinos, ya que cada oxígeno está en coordinación con dos silicios, formando capas tetraédricas que se distribuyen bajo la configuración de hexágonos, como se muestra en la Figura 1.3 (Franco-Urquiza y Maspoch-Ruldúa, 2009).



**Figura 1.2.** Estructura básica de la arcilla a) capa tetraédrica (T) y b) capa octaédrica (O) (Franco-Urquiza y Maspoch-Ruldúa, 2009).

La segunda capa está constituida por octaedros con átomos de magnesio o aluminio, cuyos vértices están conformados por oxígenos. Al igual que los tetraedros, los octaedros se encuentran eléctricamente descompensados ya que se tienen dos cargas positivas ( $Mg^{2+}$ ) o bien tres cargas positivas ( $Al^{3+}$ ) frente a las doce cargas negativas aportadas por sus seis vértices. Para neutralizarse los vértices tienen que compartirse entre sí formando una capa octaédrica como se aprecia en la Figura 1.2 b (Franco-Urquiza y Maspoch-Ruldúa, 2009).



**Figura 1.3.** Vista superior de los planos formados por la unión de capas tetraédrica y octaédrica (Franco-Urquiza y Maspoch-Ruldúa, 2009).

### 1.6.2. Clasificación de las arcillas

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

1. Grupo de la caolinita: los principales miembros de este grupo son la caolinita, dickita y nacrita, con su fórmula química  $Al_2O_5(OH)_4$ . Tienen la misma química, pero diferente estructura, su estructura general se compone de láminas de silicato unidos a las capas de óxido-hidróxido de aluminio denominadas capas gibbsita.
2. Grupo de las esmectitas consta de varios minerales de silicato estratificados, los más importantes son la vermiculita, saponita, hectorita, montmorillonita, sauconita, y nontronita. Su fórmula general es  $(Ca, Na, H) (Al, Mg, Fe, Zn)_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_{2-n}H_2O$ , donde x representa la cantidad variable de agua que este grupo pueda contener. La estructura de este grupo se compone de capas de silicato con una capa de brucita intercalada en el medio, y las moléculas de agua están presentes entre las capas T:O:T.
3. Grupo de mica-arcilla. Los minerales de este grupo son básicamente moscovitas, con su fórmula general  $(K, H) Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_{2-n}H_2O$ , donde x representa la cantidad variable de agua que el miembro de este grupo contiene, y la estructura de este grupo es similar a la del grupo de las esmectitas.

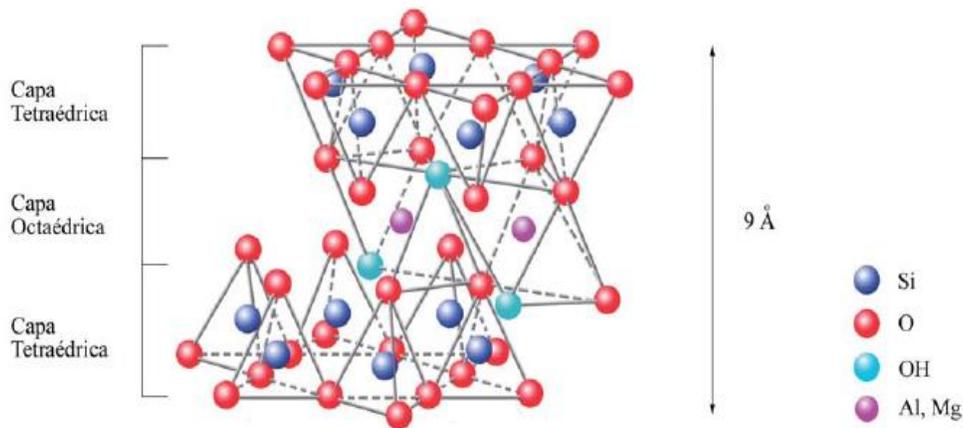
Una de las bentonitas perteneciente al grupo de las esmectitas de mayor uso para la adsorción, es la montmorillonita ya que cuenta con un tamaño de partícula inferior a  $2 \mu m$ .

### 1.6.2.1. Montmorillonita (MMT)

Recibe su nombre de la localidad francesa de Montmorillon, se caracteriza por una composición física y química irregular, es soluble en ácidos y se expande al contacto con agua, es decir, es muy hidrofílica.

La MMT es una esmectita, un tipo de arcilla que presenta una estructura 2:1, es decir, cada lámina está constituida de tres capas, una capa intermedia octaédrica incluida entre dos capas de tetraedros (T-O-T), como se muestra en la Figura 1.4.

Estas capas están combinadas de tal forma que los extremos de los tetraedros de silicio de la primera y la tercera capa forman parte de los octaedros de la segunda capa, con átomos de oxígeno en lugar de grupos hidroxilo.



**Figura 1.4.** Balance de carga de las láminas por cationes intercambiables (Franco-Urquiza y Maspoch-Ruldúa, 2009).

La característica estructural más sobresaliente de la MMT es que tanto el agua como otras moléculas polares, orgánicas e inorgánicas pueden penetrar entre las capas elementales causando una expansión de la red. Cuando la alúmina es reemplazada en parte por hidrógeno, sodio, calcio o litio, la MMT toma el nombre de dicho complejo de absorción. Las MMT que resultan más activas son las de sodio y litio.

En la Tabla 1.3 se mencionan las características de la MMT.

**Tabla 1.3.** Propiedades de la MMT (Deer *et al.*, 1997).

<b>Propiedades físicas</b>	
Color	Gris-blanco, amarillo, marrón, rosa pálido, azulado
Cristalinidad	Cristales escamosos, masas terrosas, agregados foliares y granulares
Dureza	1-2 escala Mohs
Densidad	1.7 - 2 g/cm <sup>3</sup>
Fórmula	(Na,Ca) <sub>0.3</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O
Superficie específica	80-300 m <sup>2</sup> /g
CIC	80-200 meq/100g

### **1.6.3. Propiedades fisicoquímicas**

Las diferentes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades fisicoquímicas derivadas, principalmente de su pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 µm), su morfología laminar (filosilicatos), las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

#### **1.6.3.1. Superficie específica**

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m<sup>2</sup>/g.

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

### 1.6.3.2. Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

Es una propiedad fundamental de las arcillas, ya que son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes.

La CIC se puede definir como la suma de todos los cationes de intercambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH, siendo equivalente a la suma de todas las cargas negativas de la arcilla. Se expresa, en general, en unidades de miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por 100 g de arcilla, es decir la unidad es meq·100 g<sup>-1</sup>. La Tabla 1.4 presenta los valores de CIC de algunos de los principales minerales arcillosos.

**Tabla 1.4.** CIC de algunos minerales arcillosos (Martínez-Stagnaro, 2017).

Arcilla	CIC (meq·100 g <sup>-1</sup> )
Caolinita	3-5
Haloisita	10-40
Clorita	10-50
Montmorillonita	80-200
Vermiculita	100-200

## 1.7. Polímeros

Los polímeros son macromoléculas construidas por la unión de un gran número de moléculas más pequeñas denominadas monómeros y las reacciones por las que se combinan se denominan polimerizaciones (Odián, 2004). La unión de estos

monómeros se lleva a cabo mediante enlaces covalentes (Areizaga *et al.*, 2002). En función de la repetición o variedad de los monómeros, los polímeros se clasifican en:

- Homopolímero. Polímero que está formado por el mismo monómero a lo largo de toda su cadena.
- Copolímero. Polímero que está formado por al menos 2 monómeros diferentes a lo largo de toda su cadena, sus unidades estructurales A y B procedentes de los monómeros utilizados se pueden colocar en orden distinto a lo largo de la cadena polimérica, obteniéndose así distintos tipos de copolímeros: al azar y alternados (Areizaga *et al.*, 2002).

Las propiedades más importantes de los polímeros son:

- La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ); es aquella en la cual el polímero cambia radicalmente sus propiedades mecánicas. Cuando la temperatura de transición vítrea es ligeramente inferior a la temperatura ambiente el polímero se comporta como un material elástico (elastómero), cuando la temperatura de transición vítrea es superior a la temperatura ambiente el polímero se comporta como un material rígido (termoestable).
- El peso molecular, determina de manera directa tanto el tamaño del polímero, así como sus propiedades químicas y mecánicas; los polímeros con alto peso molecular corresponden a materiales muy viscosos (Areizaga *et al.*, 2002).

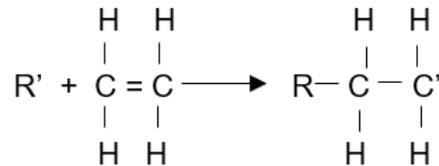
La formación de las cadenas poliméricas se produce mediante las diferentes reacciones que pueden ocurrir entre los monómeros, estas reacciones se clasifican en:

- Polimerización por condensación, es la reacción en la que parte de la molécula de monómero se pierde, cuando este pasa a formar parte del polímero.



**Figura 1.5.** Representación general de la reacción por condensación.

- Polimerización por adición, es la reacción en donde toda la molécula pasa a formar parte del polímero (Areizaga *et al.*, 2002).



**Figura 1.6.** Representación general de la reacción por adición.

### 1.7.1. Alginato

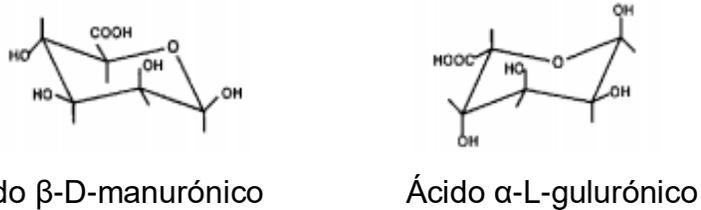
El alginato es un compuesto químico que se encuentra en la pared celular de las algas marinas pardas, en su forma salina es un polímero biodegradable que forma geles con facilidad en presencia de iones calcio. Este polímero ha sido utilizado como estabilizador aglutinante, espesante, gelificante y formador de películas delgadas sobre su superficie.

Es un polisacárido natural abundante, presente en las algas marinas pardas de la familia de las *Phaeophyceae* cuya función principal es dar rigidez, elasticidad, flexibilidad y capacidad de enlazar agua (Hernández., 2005).

En su estado natural se presenta como una mezcla de sales de los cationes que comúnmente se localizan en el agua de mar, principalmente  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Na^+$ . Las proporciones en que estos iones están unidos al alginato dependen de su

composición, así como de la selectividad de enlace de los cationes alcalinotérreos (Yabur, 2007).

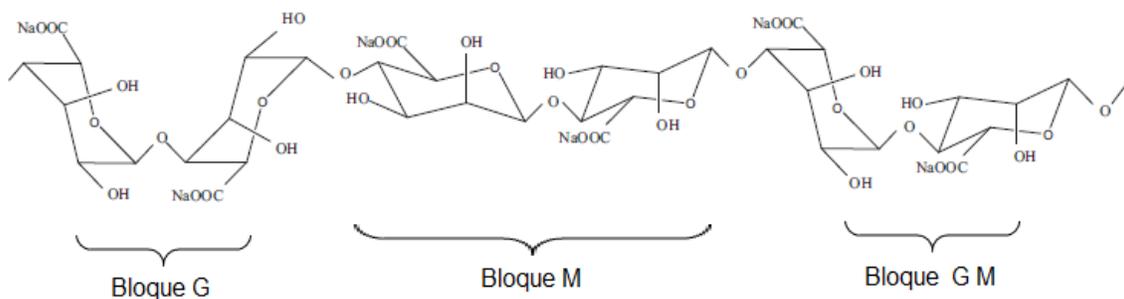
El alginato está formado por dos unidades monoméricas: el ácido  $\beta$ -D-manurónico y el ácido  $\alpha$ -L-gulurónico.



**Figura 1.7.** Monómeros del ácido algínico (Valero, 2009).

El alginato contiene cationes monovalentes como  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  son solubles en agua. Las soluciones resultantes exhiben una alta viscosidad, que depende tanto de la concentración como de la estructura molecular y grado de polimerización del alginato utilizado. El alginato de sodio, que es el más extensamente empleado, presenta una viscosidad de 0.2 a 0.4 Pa·s en soluciones al 1% en agua (Valero, 2009).

Generalmente, el alginato está formado en bloques, con secciones de unidades manurónicas (M), alternadas con secciones de unidades gulurónicas (G) como se presenta en la Figura 1.8, la estructura de un ácido algínico en particular depende de qué especie de alga se utilice como materia prima (Valero, 2009).

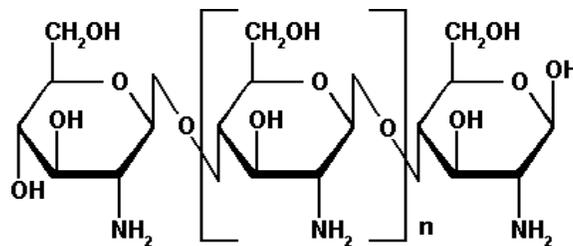


**Figura 1.8.** Estructura química del alginato de sodio (Valero, 2009).

### 1.7.2. Quitosano

El quitosano fue descubierto por Rouget en 1859 quien encontró que al tratar la quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtenía un producto soluble en ácidos orgánicos. Esta quitina modificada como el la llamo se tornaba de color violeta en soluciones diluidas de yoduro y ácido mientras la quitina era verde. Mas tarde en 1894 fue estudiada por Hoppe-Seyler quien la denominó quitosano (también conocido como quitosana)

Este polisacárido también se encuentra presente de manera natural en las paredes celulares de crustáceos en pequeñas concentraciones. Está formado por cadenas lineales de monómeros de glucopiranosas unidas por enlaces  $\beta$ -(1-4), Figura 1.9. Su nombre químico es poli[ $\beta$ -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranososa] (De la Paz *et al.*, 2012).



**Figura 1.9.** Estructura química del quitosano (De la Paz *et al.*, 2012).

Es un polímero biodegradable, no tóxico, biocompatible, semipermeable, con propiedades antimicrobianas lo que lo convierte en un material versátil y con un gran potencial. Está formado por cadenas lineales de monómeros de glucopiranosas unida por enlaces  $\beta$ -(1-4).

Sus principales propiedades fisicoquímicas son la solubilidad, viscosidad, peso molecular y grado de desacetilación. La capacidad del quitosano de formar películas o soportes ha permitido su aplicación dentro de los campos de ingeniería.

Los soportes de quitosano pueden servir para mantener, reforzar, y en algunos casos como matriz puede ser utilizada para liberar materiales bioactivos o

influenciar directamente el crecimiento celular además de que debido a la presencia de grupos  $-NH_2$  tras la desacetilación es uno de los pocos polielectrolitos catiónicos presentes en la naturaleza, esta característica proporciona al quitosano excelentes propiedades para formar geles (De la Paz *et al.*, 2012).

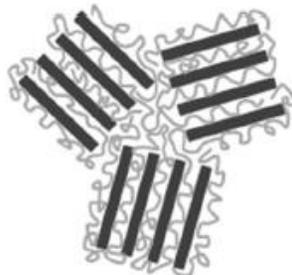
## 1.8. Materiales compuestos

Un material compuesto (composito) consiste en la combinación de dos o más fases químicamente distintas e insolubles que se unen sinérgicamente; sus propiedades y rendimiento estructural son superiores a aquellas de sus constituyentes al actuar de manera independiente (Kalpakjian y Schmid, 2002).

Los compositos poliméricos son en esencia, polímeros reforzados con partículas, las cuales pueden ser esféricas (3 dimensiones), tubulares (2 dimensiones) y laminares (1 dimensión). Dependiendo de la naturaleza de los componentes, se pueden obtener tres tipos básicos de compositos, intercalados, exfoliados y aglomerados.

### 1.8.1. Compositos intercalados

La estructura intercalada se forma cuando una o varias cadenas del polímero se insertan entre las láminas de la arcilla, de una forma cristalógicamente regular, es decir; el resultado es una estructura multilaminar alternando capas poliméricas y capas inorgánicas con cierta distancia entre ella (Hernández A., 2018)



**Figura 1.10.** Estructura de un compuesto intercalado (Hernández-Hernández *et al.*, 2018).

### 1.8.2. Composito exfoliados

En los compositos exfoliados se obtiene la separación total de las láminas (delaminación), e individualmente dispersadas en una matriz continua. Las láminas silíceas están separadas entre 80 y 100 Å o más, dependiendo de la cantidad de material arcilloso utilizado. Normalmente, la cantidad de material utilizado en los compositos exfoliados es mucho menor que en los compositos intercalados (Hernández-Hernández *et al.*, 2018).



**Figura 1.11.** Estructura de un composito exfoliado (Hernández-Hernández *et al.*, 2018).

### 1.8.3. Composito aglomerados

se forman cuando el polímero no es capaz de intercalarse entre las láminas de la arcilla, se obtiene un material compuesto de fases separadas.



**Figura 1.12.** Estructura de un composito aglomerado (Hernández-Hernandez *et al.*, 2018).

Uno de los factores clave en el desarrollo de compuestos poliméricos es la afinidad entre los sistemas, por lo que resulta indispensable conocer la constitución molecular de las arcillas (Franco-Urquiza y Maspoch-Ruldúa, 2009).

## **1.9. Técnicas de caracterización**

La caracterización de un material es una disciplina que permite estudiar, clasificar y analizar sus propiedades físicas, químicas, estructurales, morfológicas, etc., para obtener distintos parámetros y/o la naturaleza de este, para posteriormente darle una aplicación específica. Existen distintas técnicas de caracterización de acuerdo con la finalidad del material; en este trabajo de investigación la caracterización de la arcilla modificada y del composito se llevó a cabo utilizando las siguientes técnicas:

### **1.9.1. Espectroscopia UV-Vis**

La espectroscopia UV-Vis se basa en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula (Muñoz, 2017).

### **1.9.2. Espectroscopia de infrarrojo (IRTF)**

La espectroscopia de infrarrojo (IRTF) permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto, debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja la vibración intramolecular aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico.

El espectrofotómetro de IR permite la obtención de espectros de forma rápida, precisa y relaciones señal/ruido elevadas; es una técnica espectroscópica versátil y de aplicación en la caracterización e identificación de materiales (Triana, 2017).

### **1.9.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

Técnica que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, entregando información morfológica del material analizado (Skoog *et al.*, 2008).

La técnica está basada en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye un haz de luz por un haz de electrones. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Ésta por lo general (salvo que ya se conductora) se encuentra recubierta con una capa muy fina de oro o carbón con el objeto de disipar los electrones que se encuentran en la superficie de la muestra (Sanjuán, 2017).

### **1.9.4. Análisis Termogravimétrico (ATG)**

Técnica en la cual la masa de la muestra es monitoreada como una función de la temperatura o el tiempo mientras es sometida a un programa de temperatura controlada. Consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una velocidad de calentamiento constante (cambio de temperatura lineal). El resultado es una curva llamada termograma la cual representa gráficamente las variaciones porcentuales de la masa contra la temperatura. Además, provee información concerniente a la estabilidad térmica y la composición de cualquier compuesto intermedio que se forme y la composición del residuo, si es que existe (Rodríguez *et al.* 2012).

### **1.9.5. Determinación del área específica por el método BET (Brunauer-Emmet-Teller).**

El método BET desarrollado por Brunauer Emmet y Teller es una técnica de adsorción para la determinación del área específica, volumen y distribución de tamaño de poros de un material sólido, se basa en el fenómeno de adsorción de nitrógeno en la interfase con el sólido de estudio. El gas se deposita sobre el

sólido como una monocapa, cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio. De la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede obtener una isoterma de adsorción, de la cual se obtiene información directa sobre el volumen adsorbido a una determinada presión y permite también calcular el área específica del sólido, el tamaño de poro y su distribución (Rubinos, 2007).

En general el área específica es la superficie por donde un sólido interacciona con un gas, líquido u otro sólido, su estudio permite determinar por un lado la superficie específica de las partículas sólidas que componen la muestras y la porosidad dentro de un rango muy determinado de tamaños de poro, ver Tabla 1.5 (Worch E., 2012).

**Tabla 1.5.** Clasificación de poros de la IUPAC (Worch E., 2012).

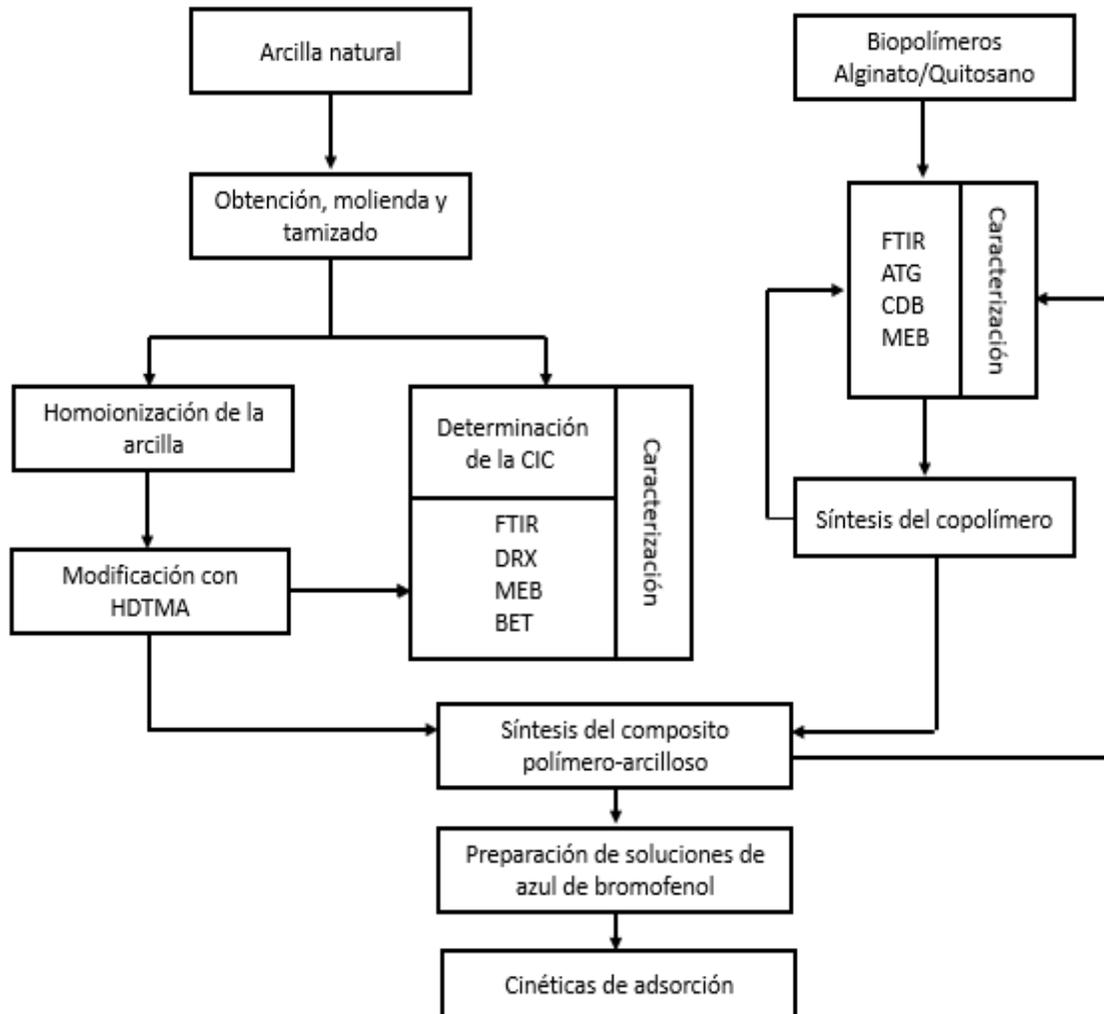
<b>Clase de poro</b>	<b>Alcance de radio de poro</b>
Macroporos	>25 nm
Mesoporos	1-25 nm
Microporos	<1 nm

### **1.9.6. Difracción de rayos X (DRX)**

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y una corta longitud de onda. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentran en su trayecto. En general, esta técnica se utiliza para determinar el arreglo de átomos en los compuestos sólidos, para medir las longitudes y los ángulos de enlace (Callister, 2007).

## 2. MÉTODO

En la Figura 2.1 se muestra el diagrama de flujo de las actividades experimentales desarrolladas en esta investigación.



**Figura 2.1.** Diagrama de flujo del método de investigación.

## **2.1. Obtención de materiales**

Los biopolímeros utilizados en esta investigación fueron: el alginato de sodio puro se adquirió de reactivos Meyer; el quitosano, el hidróxido de sodio, el cloruro de calcio y el colorante azul de bromofenol de Sigma-Aldrich. Todos los reactivos fueron usados sin ninguna purificación previa.

## **2.2. Obtención de la arcilla natural**

La arcilla natural que se empleó en esta investigación corresponde a una bentonita natural proveniente de un yacimiento del estado de Chihuahua, la cual será identificada en adelante como arcilla B.

### **2.2.1. Molienda y tamizado de la arcilla B**

El material arcilloso se molió y tamizó, con una malla No. 325 que corresponde a un diámetro de 0.045 mm; posteriormente el material fue almacenado en frascos de plástico libres de humedad.

### **2.2.2. Homoionización de la arcilla B**

Para llevar a cabo la homoionización de la arcilla B se revisaron los métodos reportados por Hernández-Hernández *et al.*, 2018 y Díaz-Nava *et al.*, 2003, los cuales mencionan que el uso de cloruro de sodio favorece en mayor medida el intercambio de los cationes presentes en la montmorillonita.

Se pusieron en contacto 50 g de arcilla B, con 500 mL de solución 0.1 M de NaCl durante 3 h a reflujo, posteriormente se separaron las fases y la arcilla se decantó. Se adicionaron nuevamente 500 mL de solución de NaCl repitiendo el mismo procedimiento hasta alcanzar 6 h de reflujo. Al finalizar el tiempo total de reflujo, se dejó enfriar a temperatura ambiente y la solución se decantó. La arcilla homoionizada fue lavada con agua desionizada para la eliminación de iones cloruro, lo cual se verificó con la prueba de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ , 0.1 M), esta prueba consiste en adicionar una gota de  $\text{AgNO}_3$  al agua desionizada utilizada

para lavar la arcilla y observar si existe la formación de un precipitado color blanco característico del cloruro de plata, AgCl. Este procedimiento se repitió hasta que ya no se observó la formación de precipitado color blanco característico de este compuesto.

### **2.2.3. Modificación del material arcilloso con HDTMA-Br (OB)**

La modificación del material arcilloso se llevó a cabo con el surfactante catiónico, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) como lo reporta Toledo en 2015. En resumen, se pusieron en contacto 40 g del material arcilloso con 100 mL de una solución de HDTMA-Br durante 48 h a 30 °C y 100 rpm. La concentración de surfactante usada estuvo de acuerdo con la CIC que se calculó para la arcilla B. Al cabo de este tiempo, el material arcilloso modificado con HDTMA-Br fue lavado con agua desionizada para la eliminación de iones bromuro, lo cual se verificó con la prueba de AgNO<sub>3</sub>. Este procedimiento se repitió hasta que ya no se observó la formación de precipitado color blanco característico de los compuestos de plata, AgBr y AgCl.

#### **2.2.3.1. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico por el método del azul de metileno (API, 2003)**

Se determinó la CIC de la arcilla B usando el método del azul de metileno reportado por el Instituto Americano del Petróleo (API, 2003), el cual consiste en pesar aproximadamente 0.5 g de material arcilloso natural con 10 mL de agua destilada, 15 mL de una disolución de agua oxigenada preparada al 3% y 0.5 mL de ácido sulfúrico 0.5 N. Posteriormente, la mezcla se calentó y se dejó hervir durante 10 min; pasado este tiempo, se aforó con agua destilada hasta obtener un volumen de 50 mL y se tituló con una solución de azul de metileno de 0.01 mEq. Dicha titulación se realizó adicionando 0.5 mL de azul de metileno a la mezcla hasta alcanzar la saturación de este colorante en la arcilla; es decir, en cada adición azul de metileno se tomó una gota de la mezcla con una varilla de vidrio y se colocó sobre un papel filtro, repitiéndolo hasta la formación de un halo de tinta

azul alrededor de la gota de la suspensión de sólidos. Este procedimiento se realizó por duplicado.

#### **2.2.3.2. Método de azul de metileno**

Se determinó la CIC de la arcilla B, usando el método del azul de metileno reportado por Yukselen y Kaya (2008), el cual consiste en preparar una solución de azul de metileno 0.0157 N. Después, se mezclaron 1 g de material arcilloso con 30 mL de agua desionizada dejando agitar durante 10 min; la solución de azul de metileno se añadió a la suspensión del material en incrementos de 0.5 mL. Luego de cada incremento, la suspensión fue agitada por 1 min (agitación magnética), se tomó una gota de la mezcla y se colocó sobre un papel filtro. Este procedimiento se realizó hasta obtener la formación de un halo de tinta azul alrededor de una gota de la suspensión de sólidos.

### **2.3. Obtención de los homopolímeros de alginato y quitosano**

La síntesis del material polimérico se inició por separado con cada uno de los homopolímeros, alginato y quitosano.

Síntesis de perlas de alginato: se disolvieron 2 g de alginato de calcio en agua destilada con una agitación de 250 rpm y una temperatura de 40 °C, dicha solución se dejó reposar durante un día. Posteriormente fue goteada en una solución de CaCl<sub>2</sub> al 2 %w con una agitación de 100 rpm y temperatura ambiente, las perlas formadas se dejaron en agitación durante 24 h.

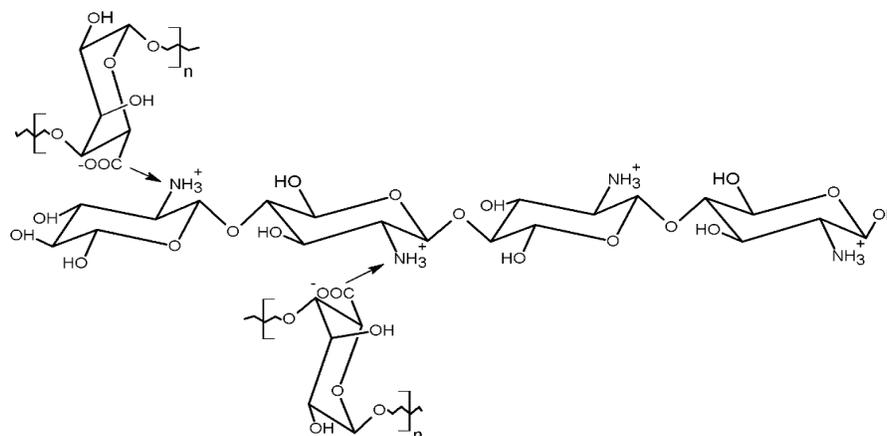
Síntesis de perlas de quitosano: se disolvieron 2 g de quitosano en una solución de ácido acético al 1% w/v a temperatura de 40 °C y agitación constante. Posteriormente, esta disolución fue goteada en NaOH 2 N a temperatura ambiente y con agitación de 100rpm.

## 2.4. Síntesis de los copolímeros alginato-quitosano.

La síntesis de los copolímeros alginato-quitosano se realizó de acuerdo con lo reportado por Bajpai (2005) el cual consistió en la preparación de:

- 1) Tres disoluciones de alginato de sodio, las cuales se prepararon disolviendo 2 g de alginato en agua destilada con una agitación de 250 rpm, a una temperatura de 40 °C; estas disoluciones se dejaron reposar durante un día.
- 2) Tres disoluciones gelificantes; la cuales se prepararon a diferentes concentraciones de quitosano como se indica en la Tabla 2.1, dicho biopolímero se disolvió en ácido acético al 1% w/v adicionando 4 g de CaCl<sub>2</sub> disuelto en agua destilada, a una temperatura de 40 °C con una agitación de 250 rpm.

La solución de alginato fue adicionada gota a gota en cada una de las soluciones gelificantes en condiciones suaves de agitación constante y temperatura ambiente. Finalmente, las perlas formadas se dejaron en agitación y a temperatura ambiente durante 24 h con la intención de favorecer el entrecruzamiento. En la Figura 2.2 se presenta el mecanismo de entrecruzamiento que ocurre al sintetizar el copolímero.



**Figura 2.2.** Esquema de entrecruzamiento entre el alginato y el quitosano, (Nnamonu L., *et al.*,2012).

En la Tabla 2.1 se muestra un resumen de los copolímeros sintetizados con diferentes concentraciones del biopolímero quitosano.

**Tabla 2.1.** Concentraciones usadas para la síntesis del copolímero

<b>Lote</b>	<b>Alginato (% w/v)</b>	<b>Quitosano (% w/v)</b>
1	100	
2	80	20
3	67	33
4	50	50
5	0	100

## **2.5. Síntesis del compuesto polímero arcilloso**

Inicialmente se sintetizaron dos compositos polímero arcillosos con cada uno de los biopolímeros, alginato y quitosano, y con la arcilla OB como carga.

### **2.5.1. Síntesis de compuesto alginato-OB y quitosano-OB**

Se pesaron 2 g de alginato de sodio los cuales fueron disueltos en 100 mL de agua destilada con una agitación de 250 rpm durante 2 h a una temperatura de 40 °C, dicha disolución se dejó reposar durante un día. Por otra parte, se pesaron 2 g de quitosano, el cual fue disuelto en 100 mL de una disolución de ácido acético preparado al 1% w/v con una agitación de 250 rpm durante 2 h con una temperatura de 40 °C. Ambas disoluciones de biopolímeros, por separado, se pusieron en contacto con 5% en peso de arcilla OB la cual fue previamente colocada en un baño ultrasónico durante 3 h a 100 rpm para su exfoliación y dispersión (Alexandre, 2000). Para el caso de la solución de alginato-OB se goteó en una solución de CaCl<sub>2</sub>, 0.1 M, y para el caso de la solución de quitosano-OB se goteó en una solución de NaOH 0.1 M. Finalmente, las perlas sintetizadas se dejaron en agitación y a temperatura ambiente durante 24 h para favorecer su entrecruzamiento.

## **2.5.2. Síntesis del composito alginato-quitosano-arcilla OB**

La síntesis de los compositos polímero-arcillosos se llevó a cabo a partir de la arcilla OB. Se pusieron en contacto con agua desionizada 5% en peso del material arcilloso modificado con HDTMA-Br con respecto al peso de ambos biopolímeros en la relación indicada en la Tabla 2.1, Posteriormente, se colocaron en un baño ultrasónico durante 3 h a 100 rpm para su exfoliación y dispersión de la arcilla (Alexandre, 2000). Por último, se agregaron en las diferentes soluciones gelificantes para ser goteadas en las soluciones de alginato.

## **2.6. Caracterización de los materiales**

### **2.6.1. Difracción de rayos X**

La arcilla B y OB, fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro Siemens D5000 con ánodo de cobre, para obtener patrones de difracción y determinar su estructura cristalina. Los difractogramas se compararon con diferentes patrones de difracción de rayos X correspondientes a la biblioteca JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, por sus siglas en inglés) para identificar las principales fases cristalinas que los componen. Los análisis se realizaron por el método de polvos, de 3 a 90° en 2 $\theta$ , voltaje de 30 kV y con un tamaño de paso de 0.02°.

### **2.6.2. Determinación del área específica por el método BET (Brunauer-Emmet-Teller).**

El área específica de los materiales arcillosos fue determinada por el método BET en un equipo Belsorp-max. Las muestras se sometieron a un pretratamiento a 80 °C por 91 h; en este análisis se obtuvieron parámetros como el área específica (ae), tamaño de poro (dp) y volumen total de poro (Vp) de los materiales.

### **2.6.3. Espectroscopia de infrarrojo (IRTF)**

Los materiales iniciales se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo, empleando un espectrofotómetro de absorción infrarroja con transformada de Fourier (IRTF), en el equipo Varian modelo 640-IR. Las arcillas B y OB fueron secadas en la estufa de vacío a 40 °C durante 24 h. El quitosano, y el alginato de sodio fueron secados a una temperatura de 60 °C durante 24 h. Para el caso de las perlas sintetizadas, estas fueron lavadas con agua destilada, secadas a temperatura ambiente y molidas tomando aproximadamente 50 mg de cada una de ellas.

### **2.6.4. Análisis termogravimétrico (ATG)**

Para relizar el análisis termogravimétrico de las arcillas B y OB, estas fueron secada sen una estufa de vacío a 40 °C durante 24 h. Las perlas sintetizadas fueron lavadas y secadas previamente a temperatura ambiente durante 48 h, su análisis se realizó en el equipo TGA modelo Q5000IR, TA Instruments con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un intervalo de temperaturas entre la 25 y 800 °C.

### **2.6.5. Calorimetría diferencial de barrido (CDB)**

Las perlas previamente secas a temperatura ambiente se molieron en un mortero de ágata y se analizaron en un equipo de calorimetría diferencial de barrido modelo Q2000, TA Instruments, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un intervalo de temperaturas entre 25 y 250 °C.

### **2.6.6. Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

El material arcilloso y las perlas sintetizadas se analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, marca JEOL, modelo JSM-

5900LV, para lo cual se tomó una pequeña cantidad de muestra y se colocó en una tira de carbón sobre el portamuestra.

## **2.7. Preparación de disoluciones de azul de bromofenol a diferentes valores de pH**

Debido a que el colorante azul de bromofenol es utilizado como un indicador de laboratorio y puede ser empleado en titulaciones o valoraciones químicas en un intervalo de viraje de pH 3 (color amarillo) a pH 6 (color violeta), se optó por estudiar el comportamiento del colorante preparando diferentes soluciones con concentraciones de 2, 4, 6, 8 y 10 mg/L del colorante azul de bromofenol, en ambos valores de pH, y así evaluar el comportamiento de los materiales sintetizados.

## **2.8. Cuantificación del colorante azul de bromofenol en disoluciones acuosas**

La cuantificación de la longitud de onda máxima a la que se detecta la presencia del colorante azul de bromofenol se realizó mediante barridos con valores de longitud de onda de 400 a 700 nm, se obtuvieron espectros de absorción a diferentes concentraciones del colorante en el espectrofotómetro UV-Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 10.

Se elaboró una curva de calibración con el colorante en disolución, sin ajuste inicial de pH y con ajuste inicial a pH 3, para las mismas concentraciones. Las curvas de calibración se utilizaron para determinar la concentración del colorante en el sobrenadante después de realizar las cinéticas de adsorción con los copolímeros y los compositos polímero-arcillosos.

## **2.9. Evaluación de la cinética de adsorción del colorante azul de bromofenol**

Las pruebas de contacto se obtuvieron para la arcilla B, la arcilla OB, los copolímeros a diferentes concentraciones y los compositos polímero-arcillosos. Los ensayos se llevaron a cabo en un sistema en lotes con tiempos de 2, 4, 8, 12, 18, 24, 48 y 72 h. Se pusieron en contacto aproximadamente 0.1 g de material con 10 mL de solución de colorante azul de bromofenol sin ajuste inicial de pH y con ajuste inicial de pH 3, con una concentración inicial de 5 mg/L en un baño de agitación a una temperatura controlada de 25 °C y una velocidad de agitación de 100 rpm (Zadaka *et al.*, 2009). Transcurrido el tiempo, se separaron las fases (por decantación en el caso de las arcillas) por 20 min y la concentración del colorante se determinó en el sobrenadante mediante la técnica de espectroscopia UV-vis.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Materiales

En la Tabla 3.1 se muestran los materiales sintetizados con su respectiva identificación:

**Tabla 3.1.** Identificación de materiales utilizados para el desarrollo del proyecto.

Material	Identificación
Arcilla natural	B
Arcilla modificada	OB
Copolímero 20% de quitosano	20Q
Copolímero 33% de quitosano	33Q
Copolímero 50% de quitosano	50Q
Composito 20% de quitosano + 5% de arcilla modificada	20C
Composito 33% de quitosano + 5% de arcilla modificada	33C
Composito 50% de quitosano + 5% de arcilla modificada	50C

En la Figura 3.1 se muestran los materiales sintetizados para el desarrollo del proyecto, los copolímeros sintetizados a diferentes concentraciones mantuvieron un color transparente, mientras que los compositos presentaron un color café debido a la presencia de la arcilla OB.



**Figura 3.1.** Copolímeros y compositos sintetizados.

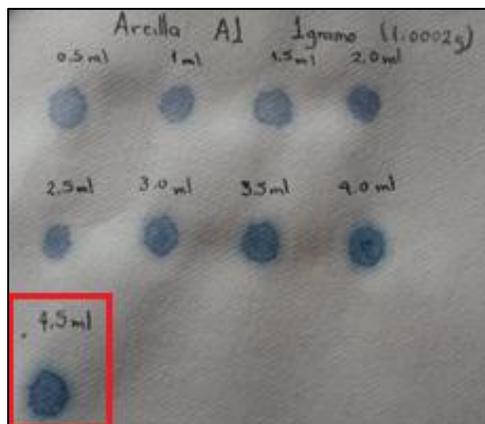
### 3.2. Determinación de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla B por el método de azul de metileno

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos de la CIC como lo reporta el Instituto Americano del Petróleo (API, 2003). La arcilla B presentó una CIC de 8.98 mEq/100 g, lo cual representa un valor bajo respecto a lo reportado por Martínez-Stagnaro (2017) para una montmorillonita; esta variación se atribuye a la diversa composición natural del mineral como lo es, cuarzo, feldespato, material orgánico, etc.

**Tabla 3.2.** Cálculo de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla B.

Arcilla B (g)	Volumen de azul de metileno (mL)	CIC (meq/100g)
0.5011	4.5	8.980
0.5008	4.5	8.985

En la Figura 3.2 se muestra la formación del halo de tinta azul alrededor de la gota de la suspensión de sólidos, lo cual indica que se alcanzó la saturación del colorante en la arcilla.



**Figura 3.2.** Formación del halo azul para la determinación de la CIC.

### 3.3. Caracterización de materiales.

#### 3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

El análisis por DRX se realizó siguiendo el método descrito en la sección 2.6.1, mediante esta técnica se determinaron las fases cristalinas de los materiales adsorbentes y la variación del espacio interlaminar ( $d_{001}$ ).

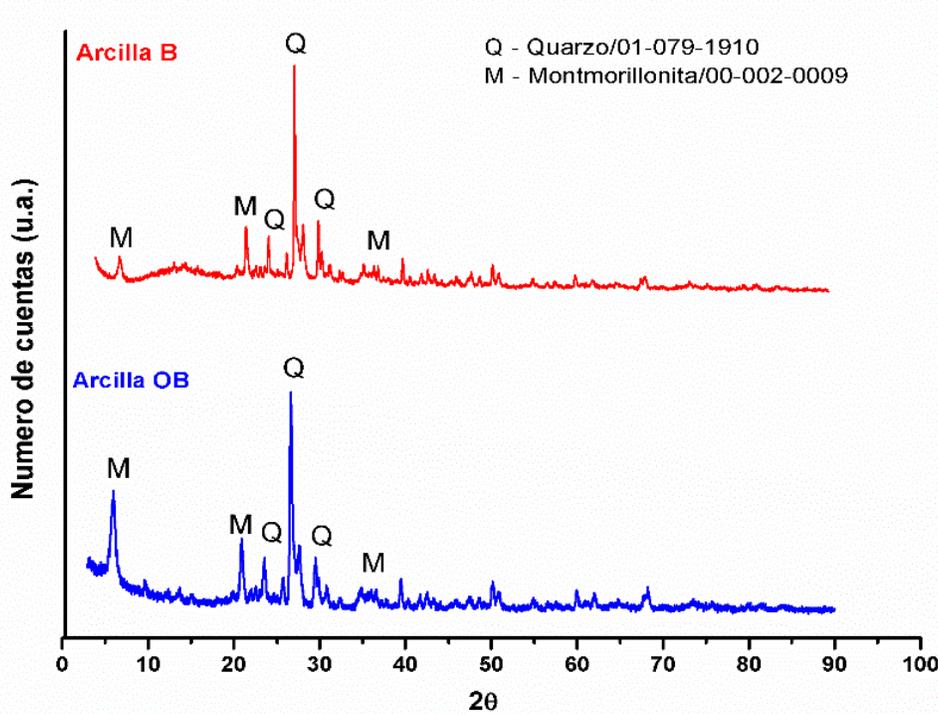


Figura 3.3. Difractograma de la arcilla B y OB.

En la Figura 3.3 se muestra el difractograma de la arcilla B y OB, para ambos materiales, se observan las reflexiones características del cuarzo (01-079-1910) y la montmorillonita (00-002-0009), no obstante, se distingue un cambio en la intensidad de los picos. Autores como Díaz-Nava *et al.*, en 2012, indicaron que este tipo de cambios en la intensidad se deben a las variaciones en la distribución electrónica del cristal producidas por alteraciones en la composición química del mismo.

En la Tabla 3.3 se muestran los valores obtenidos con la modificación de la arcilla con el surfactante catiónico.

**Tabla 3.3.** Valores de  $d_{001}$  (Å) y del incremento del espacio interlaminar

Arcillas	$d_{001}$ (Å)	Incremento del espaciado $d_{001}$
Arcilla B	15.01	9.13
Arcilla OB	14.50	8.41

De acuerdo con los valores obtenidos (Tabla 3.3) se asume que la modificación de la arcilla B con el HDTMA-Br se llevó a cabo con los cationes externos presentes en la arcilla, la disminución en la distancia interplanar entre la arcilla B y OB se debe al pretratamiento de la arcilla antes de su modificación con el surfactante catiónico (homoionización).

### 3.3.2. Área superficial por el método BET

En la Tabla 3.4 se presentan los resultados obtenidos del área específica ( $a_e$ ) y tamaño de poro ( $d_p$ ) y volumen total del poro de la arcilla B y OB.

**Tabla 3.4.** Valores del área específica, tamaño de poro y volumen total de poro de la arcilla B y OB

Muestra	Área superficial específica ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Diámetro de poro promedio (nm)	Volumen total de poro ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
Arcilla O	8.565	5.714	0.012
Arcilla OB	0.841	6.537	0.001

Se observa que después de la modificación con el surfactante HDTMA-Br el valor de área específica para la arcilla OB disminuyó hasta en un 90% de su valor original, el cual puede estar asociado al tipo de estructura de los surfactantes y al

arreglo molecular que se llevó a cabo en la superficie de la arcilla durante su modificación.

### 3.3.3. Espectroscopia por infrarrojo de los materiales arcillosos, el copolímero alginato/quitosano y los compositos polímero arcillosos

En el espectro de la Figura 3.4 se presenta una banda en  $1430\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a una vibración de flexión de un enlace C-H, además se puede apreciar una banda muy intensa en  $1007\text{ cm}^{-1}$  la cual es característica de las vibraciones de estiramiento de las uniones Si-O-Si al igual que la banda en  $777\text{ cm}^{-1}$  debida a las vibraciones de flexión del enlace O-Si-O, características de las arcillas (Zhang, 2015). Asimismo, se presenta una banda en  $876\text{ cm}^{-1}$  debida a las vibraciones de flexión correspondientes al enlace Al-O presente en los hidróxidos AlFeOH y AlMgOH. Por último, la banda en  $642\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace Si-O (Madejova, 2003 y Vargas, 2008).

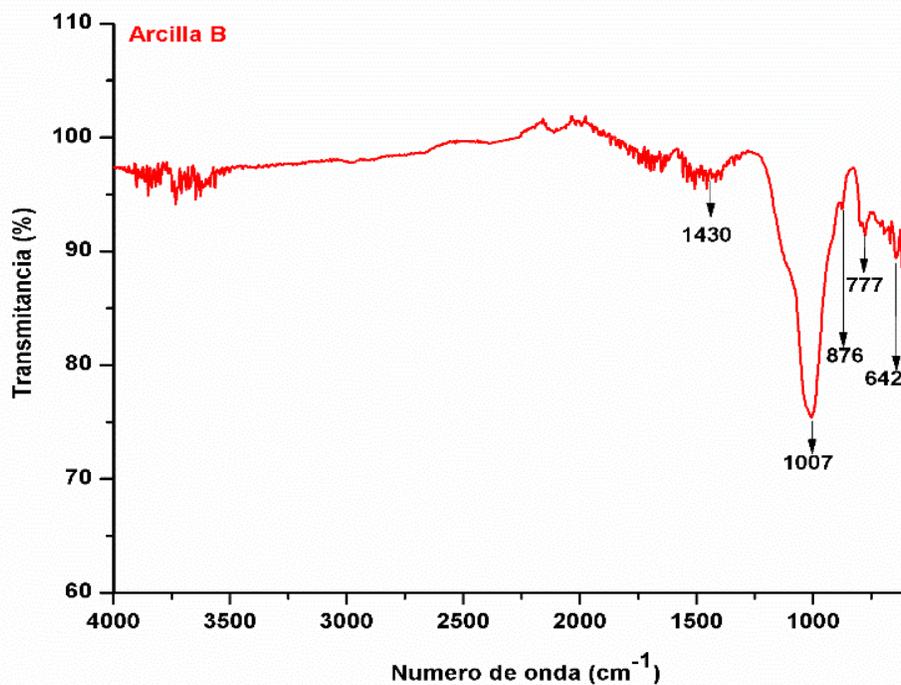
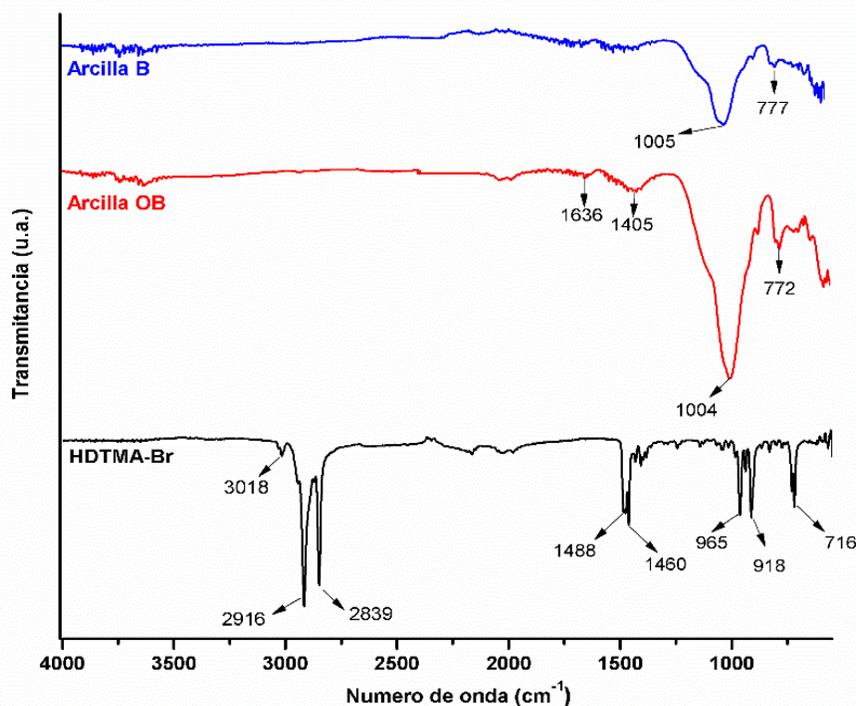


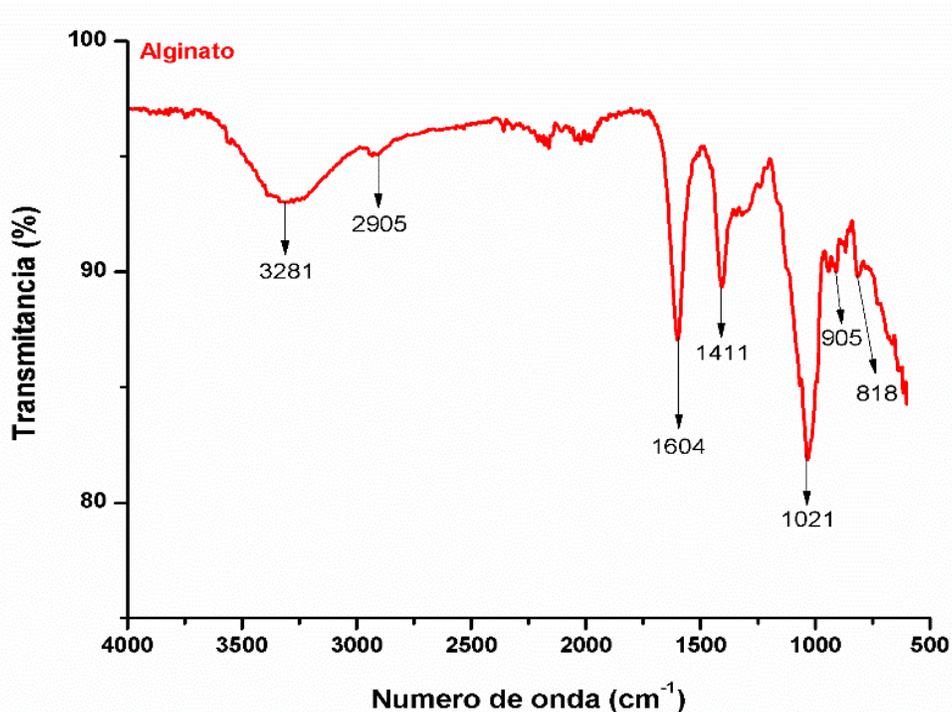
Figura 3.4. Espectro de infrarrojo de la arcilla B.

Por otra parte, en la Figura 3.5 se presenta el espectro obtenido para las arcillas B, OB y el surfactante catiónico HDTMA-Br, se puede apreciar una banda en  $1005\text{ cm}^{-1}$  la cual es característica de las vibraciones de estiramiento de las uniones Si-O-Si al igual que la banda en  $777\text{ cm}^{-1}$  debida a las vibraciones de flexión del enlace O-Si-O, características de las arcillas (Zhang, 2015). Además, se pueden observar las bandas de estiramiento en  $2916$  y  $2839\text{ cm}^{-1}$  y de flexión en  $1488$  y  $1460\text{ cm}^{-1}$  de los enlaces C-H de los grupos metilo y metileno ( $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , respectivamente) de la cadena alifática del HDTMA (Li, 2008), las cuales se aprecian en el espectro de la arcilla OB en  $1405\text{ cm}^{-1}$  análogo al espectro del surfactante, debido a que la cantidad presente de HDTMA en la arcilla OB es pequeña en comparación con la masa del mineral, no permite distinguir las vibraciones del estiramiento de la banda en  $3018\text{ cm}^{-1}$  reportado por (Li, 2008). De igual manera en la región de  $716\text{ cm}^{-1}$  las vibraciones de balanceo del enlace N-H se empalman con las bandas de flexión de O-Si-O ( $777$  y  $772\text{ cm}^{-1}$ ) características de las arcillas, así mismo se puede apreciar para la arcilla OB las bandas características debidas al estiramiento de los enlaces Si-O-Si en  $1004$  y  $772\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 3.5.** Espectro de infrarrojo de arcilla B, OB y surfactante HDTMA-Br.

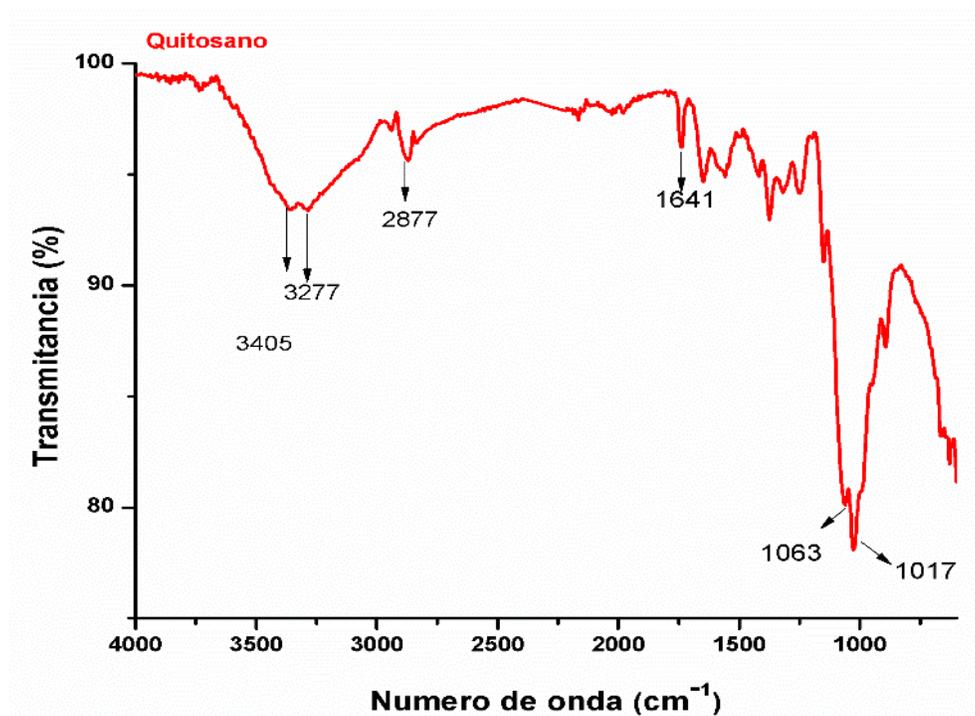
En la Figura 3.6 se observan las bandas características del alginato de sodio, se aprecia una banda en  $3281\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a una vibración de estiramiento del enlace O-H; así como una banda en  $2905\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico C-H (Xiao, 2014), también se observan las bandas características del alginato de sodio a  $1604$  y  $1411\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas del enlace COO respectivamente, como lo reporta (Patel, 2017), además se observa una banda en  $1021\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones de flexión de este mismo enlace presente en la estructura del alginato. Por último, se presenta una banda en  $905\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión del enlace C-O-C (Fernández-d'Arlas, 2015).



**Figura 3.6.** Espectro de infrarrojo del homopolímero de alginato.

En la Figura 3.7 se puede observar el espectro correspondiente al biopolímero quitosano, en el que se presenta una banda en  $3405\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia del enlace O-H y en  $3277\text{ cm}^{-1}$  la que indica el estiramiento del enlace N-H presente en la estructura del sólido. Además, se observan las bandas de estiramiento del enlace C-H a  $2877\text{ cm}^{-1}$ , (Perentena, 2015); presentándose

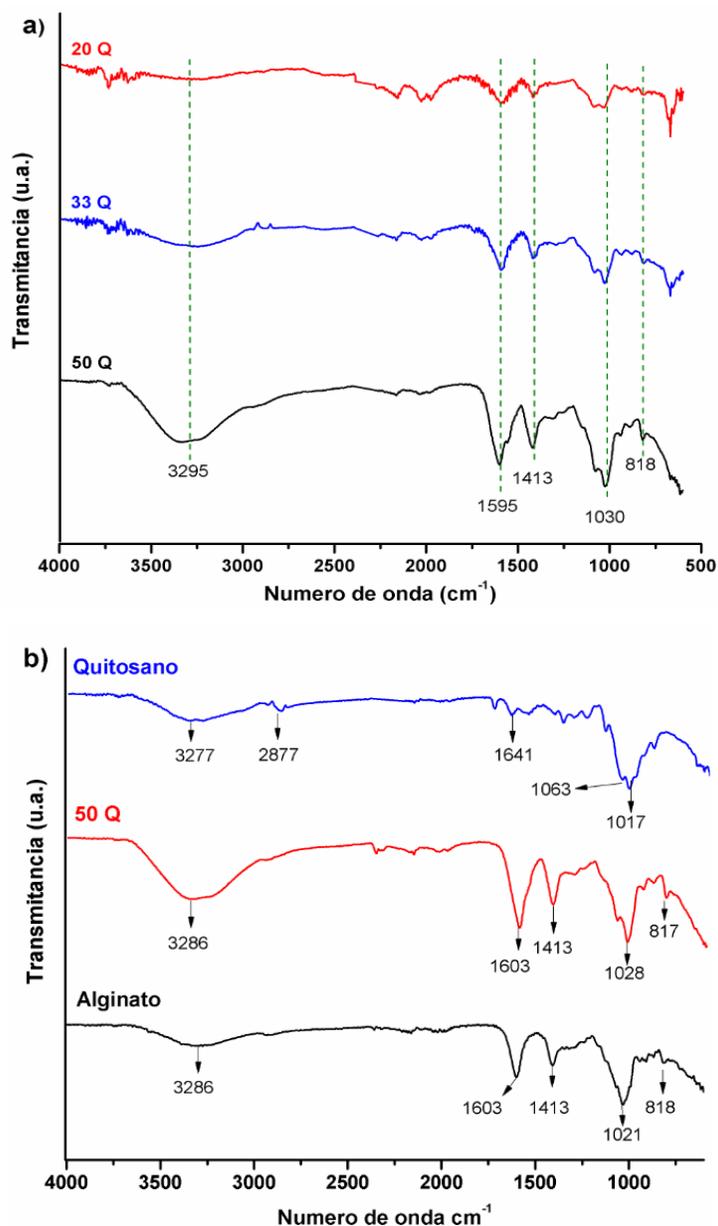
además una banda en  $1641\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia del grupo amino. Por último, la banda observada a  $1063\text{ cm}^{-1}$  se debe al estiramiento del enlace C-O del anillo de piranosa y a  $1017\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda del enlace C-O-C (De la Paz, 2012; Blanquicet, 2015).



**Figura 3.7.** Espectro de infrarrojo del homopolímero de quitosano.

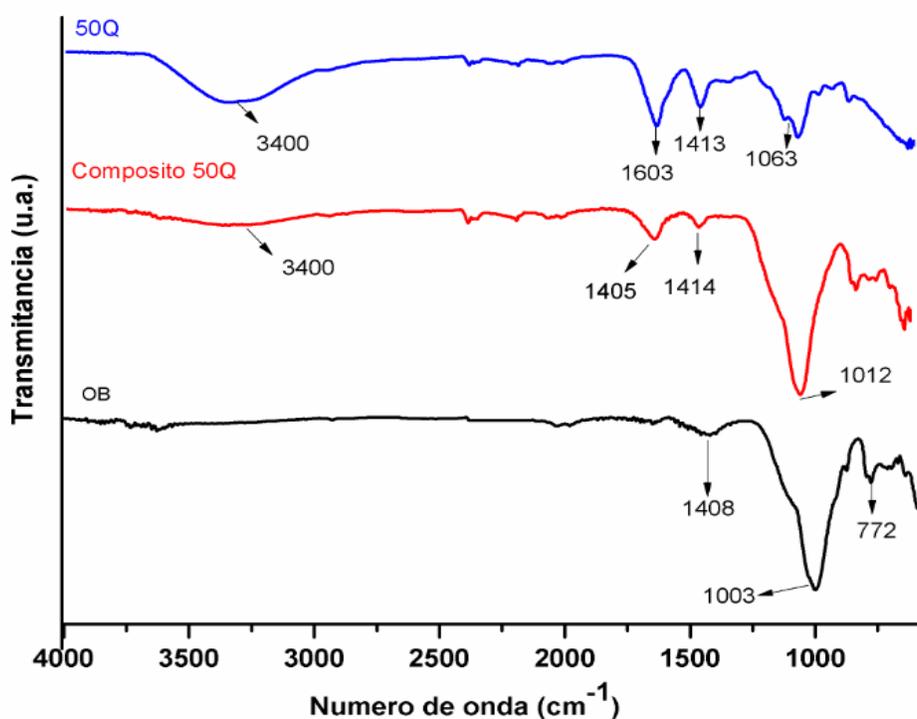
En la Figura 3.8a se puede apreciar que la banda de absorción en  $3295\text{ cm}^{-1}$  incrementa su intensidad al aumentar la concentración de quitosano, lo que indica la vibración de estiramiento del enlace O-H que muestra enlaces de hidrógeno intermolecular, superpuesta una banda en  $3277\text{ cm}^{-1}$ , la cual indica el estiramiento del enlace N-H presente en la estructura del quitosano. En la Figura 3.8b, una de las bandas características de alginato se observó a  $817\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace Ca-O, el cual también se observó en el espectro del copolímero de la Figura 3.8a, en  $818\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Asimismo, se observaron las bandas características del alginato de sodio a  $1603\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétricas del grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ); y la banda en  $1413\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento simétrico del mismo grupo, Figura 3.8b (Baysal, 2013). También, la banda observada a  $1063\text{ cm}^{-1}$  se debe al

estiramiento del enlace C-O del anillo de piranosa (De la Paz, 2012; Blanquicet, 2015) presentándose además una banda en  $1641\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia del grupo amino. Estos cambios muestran la formación del copolímero alginato/quitosano como resultado de la aparición de las bandas más representativas de ambos polímeros (interacción entre la carga negativa del grupo carbonilo del alginato y la carga positiva del grupo amino del quitosano.)



**Figura 3.8.** Espectro de infrarrojo del copolímero, (a) diferentes concentraciones de copolímero 20Q, 33Q y 50Q, (b) comparación de espectro de infrarrojo del copolímero y homopolímeros puros.

En la Figura 3.9 se puede apreciar la banda de absorción en  $3400\text{ cm}^{-1}$  la cual indica la vibración del estiramiento del enlace O-H; además, se observaron las bandas características del alginato de sodio en  $1603\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de estiramiento simétrico del enlace  $\text{COO}^-$  del grupo carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ), y la banda en  $1413\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento simétrico del mismo grupo, las cuales también se aprecian en el espectro del compuesto a  $1414$  y  $1405\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, se observa una banda en  $1012\text{ cm}^{-1}$  debida al estiramiento del enlace C-O del anillo de piranosa (De la Paz, 2012; Blanquicet, 2015).

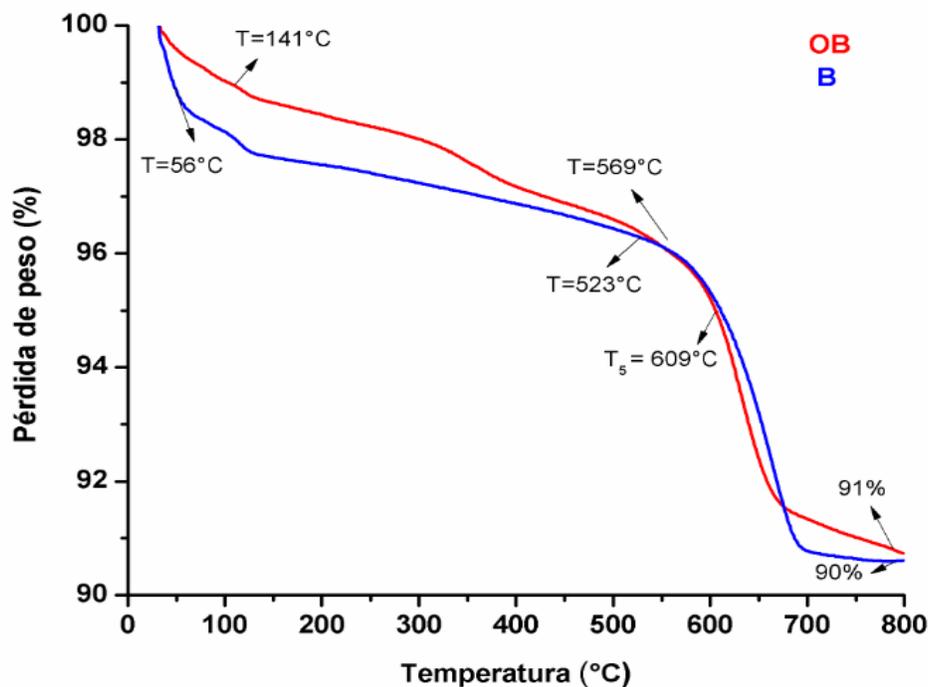


**Figura 3.9.** Espectro de infrarrojo 50Q, composito 50Q y OB.

### 3.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA) de los materiales arcillosos, copolímero alginato/quitosano y composito polímero arcilloso

En la Figura 3.10 se observa el termograma correspondiente a la arcilla B y OB en donde se observa que la arcilla B muestra una pérdida de peso del 5% ( $T_5$ ) a una temperatura de  $609\text{ }^\circ\text{C}$ ; mientras que a los  $56\text{ }^\circ\text{C}$  tuvo una pérdida de peso del 2% lo que se atribuye a la pérdida del agua fisisorbida en la estructura de la arcilla.

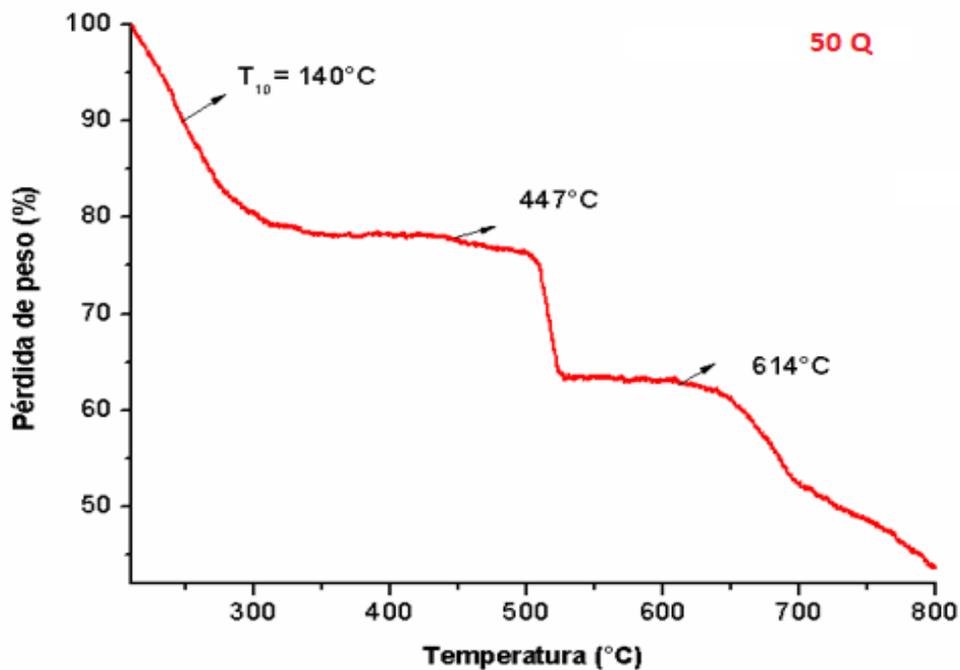
Por otra parte, para la arcilla OB se observó una pérdida en peso del 2% a una temperatura de 141 °C y del 9% a una temperatura de 785 °C. En ambos casos, B y OB, se observó una pérdida del 4% a una temperatura aproximada de 523 y 569 °C, respectivamente. El residuo al terminar el calentamiento fue aproximadamente del 90%, esto se explica debido a que la arcilla fundamentalmente contiene aluminatos y silicatos, los cuales tienen una temperatura de degradación alrededor de los 1100 °C. Estos resultados indican que la arcilla B y OB presentan una excelente estabilidad térmica.



**Figura 3.10.** Termograma de arcilla B y OB.

La Figura 3.11 indica el termograma correspondiente al copolímero sintetizado 50Q en el que se aprecia un patrón de descomposición en multietapas. Se observa que existe una disminución de peso a una temperatura de 140 °C que se atribuye al contenido de humedad de las perlas según lo reportado por (Bajpai 2006). Por otra parte, de acuerdo con lo reportado por (Bello, 2016) la pérdida de peso entre los 200 y 300 °C podría tratarse de la despolimerización del quitosano debido a la degradación de sus cadenas principales (ruptura de los enlaces C-O-

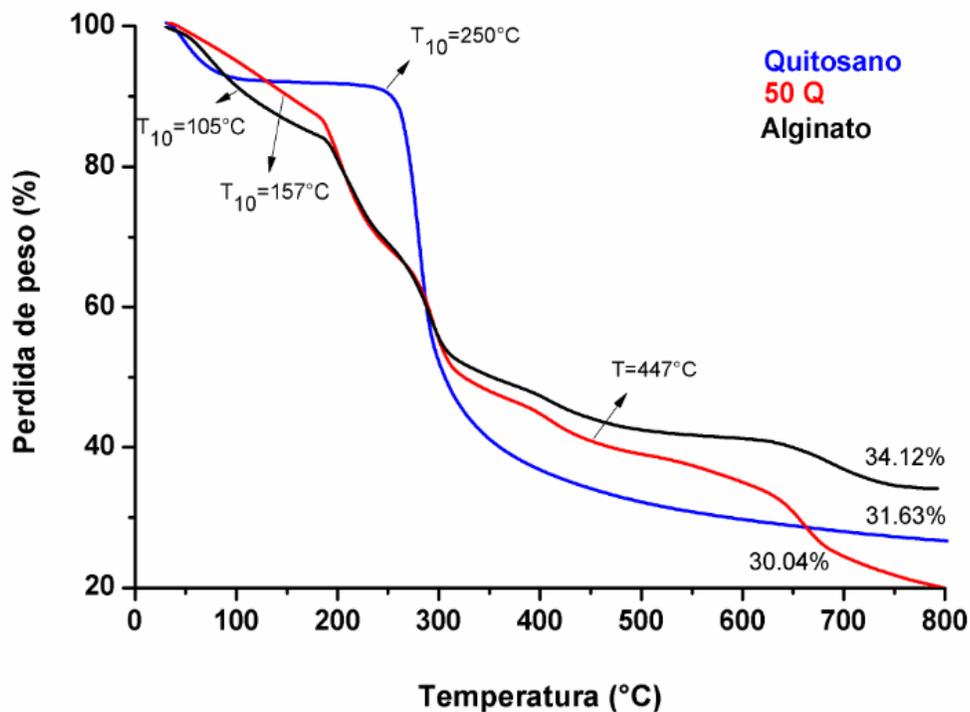
C), además de la ruptura de los grupos acetilo y del resultado de la descomposición oxidativa de la estructura del polisacárido. También, se observa una segunda etapa en 447 °C que representa una pérdida en peso del 23% la cual se puede atribuir a la descomposición del alginato de calcio como lo reporta Flores (2016). Asimismo, y de acuerdo con lo reportado por (Bello, 2016), la última pérdida observada en el termograma a 614 °C se atribuye a la pirólisis, la cual se da por la descomposición del material orgánico final que representa una pérdida en peso del 37%.



**Figura 3.11.** Termograma del copolímero 50Q.

En la Figura 3.12 se observa los termogramas obtenidos del quitosano, copolímero 50Q y alginato los cuales presentan un patrón de descomposición en multietapas. En el caso del copolímero 50Q, a temperaturas menores de los 100 °C, se observa una disminución de peso el cual es atribuido al contenido de humedad de las perlas según lo reportado por (Bajpai, 2006). El valor de  $T_{10}$ , que se refiere a la pérdida del 10% del peso de cada uno de los materiales, se aprecia a las temperaturas de 157 °C para el copolímero, 105 °C para el alginato y 250 °C

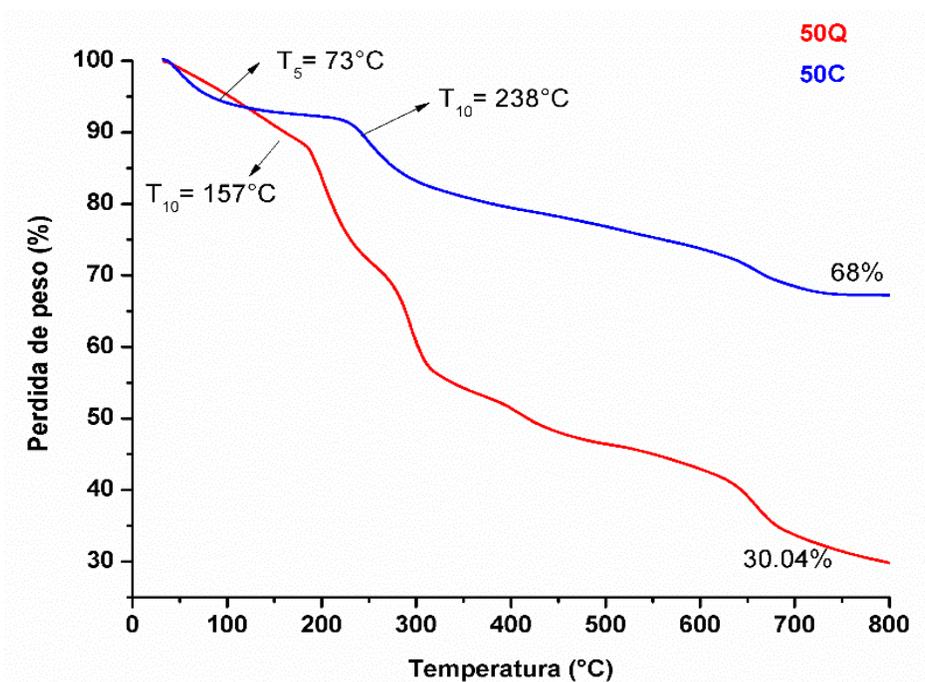
para el quitosano. Por otra parte, de acuerdo con lo reportado por (Bello, 2016), la pérdida de peso entre los 200 y 300 °C del copolímero se debe a la despolimerización del quitosano debido a la degradación de sus cadenas principales (ruptura de los enlaces C-O-C), además de la ruptura de los grupos acetilo y del resultado de la descomposición oxidativa de la estructura del polisacárido. Después, una segunda etapa aproximadamente en 447 °C, que representa una pérdida en peso del 48%, se puede atribuir a la descomposición del alginato de calcio como lo reporta (Flores, 2016). Por último y de acuerdo con lo reportado por (Bello, 2016), la última pérdida observada en el termograma del copolímero se atribuye a la pirólisis, la cual se da por la descomposición del material orgánico, de los tres biomateriales causada por el calentamiento a altas temperaturas lo que representa una pérdida en peso aproximada del 30%.



**Figura 3.12.** Termograma del quitosano-copolímero 50Q-alginato

Por último, en la Figura 3.13 se observa el termograma correspondiente al copolímero 50Q y el composito 50C. Como se puede apreciar, para el caso del copolímero 50Q a temperaturas menores de los 100 °C, se observa una

disminución de peso la cual es atribuida al contenido de humedad del material (Bajpai, 2006). Además, se presenta el valor de la  $T_{10}$  a 157 °C y una pérdida de peso que representa aproximadamente el 30% del material. Para el caso del composito 50C se presenta una pérdida del 5% a 73 °C atribuida a la pérdida del agua presente en la estructura del material, también, se presenta un residuo del 68% a una temperatura de 800 °C atribuido a la presencia de la arcilla, la cual proporciona una mayor estabilidad térmica al material.

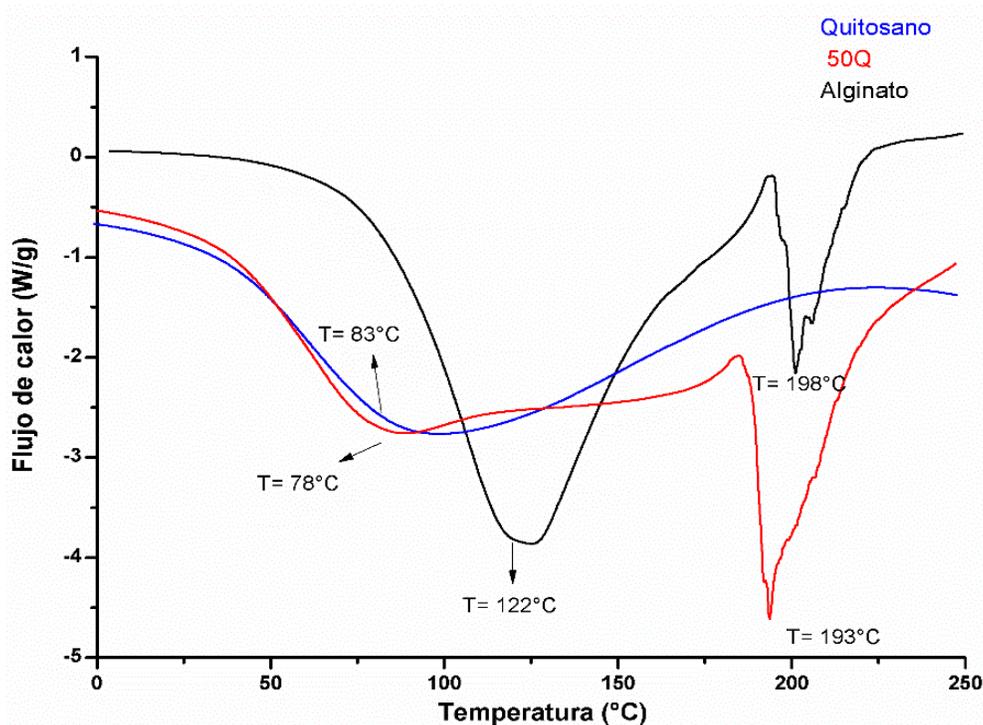


**Figura 3.13.** Termograma del copolímero 50Q y composito 50C.

### 3.3.5. Calorimetría diferencial de barrido (CDB) del copolímero alginato/quitosano y composito polímero arcilloso

En la Figura 3.14 se muestra el termograma obtenido para cada uno de los biopolímeros, así como el del copolímero 50Q, en el cual se observa que el copolímero tiene un comportamiento térmico similar a ambos homopolímeros.

En el termograma del copolímero 50Q se puede observar una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) a 78 °C la cual es similar a la que presenta el quitosano a 83 °C. Cabe recordar que la  $T_g$  representa el cambio del estado de sólido amorfo al estado de líquido viscoelástico (o vítreo) del material. Además, se puede observar, a una temperatura de 122 °C, un pico endotérmico asociado al punto de fusión de la fase cristalina del homopolímero de alginato y un segundo pico a 198 °C para el alginato y 193 °C para el copolímero 50Q como consecuencia de las reacciones de combustión, lo que indica que se lleva a cabo un proceso de degradación del material, el cual es un comportamiento también observado en la matriz (Lázaro, 2009).

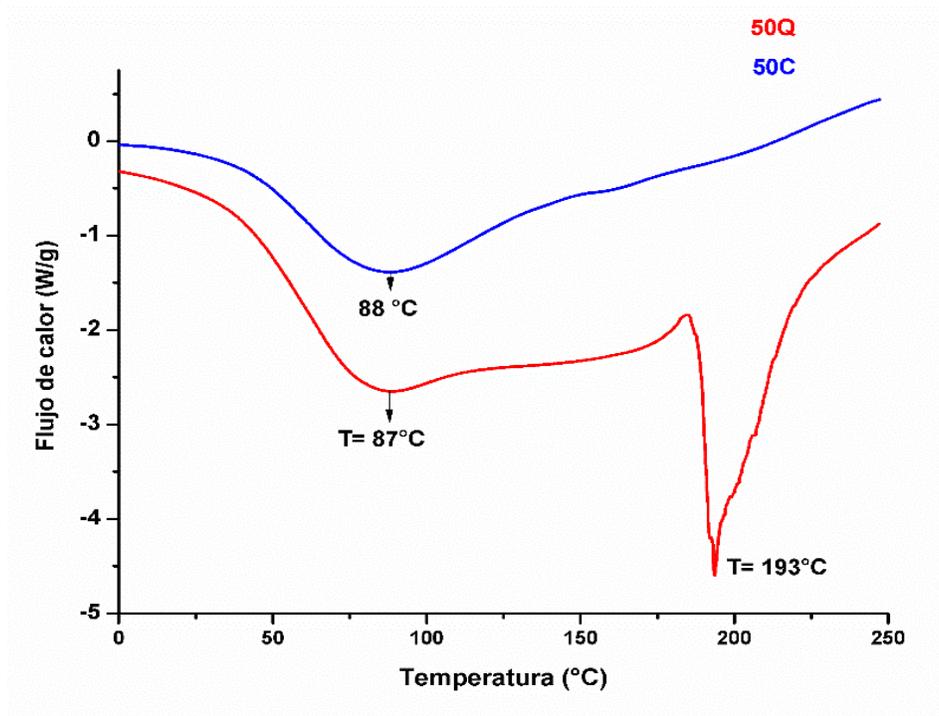


**Figura 3.14.** Termograma del copolímero y homopolímeros puros.

Finalmente, en la Figura 3.15 se observa el termograma referido al copolímero 50Q y al compuesto 50C el cual muestra las diferentes temperaturas de transición de los materiales; ambos presentan un pico endotérmico a una temperatura aproximada de 88 °C, lo que indica la fusión de la fase cristalina presente en el material. Además, el copolímero exhibe una segunda endoterma atribuida a la

presencia de alginato, lo que indica que se lleva a cabo un proceso de degradación del material, confirmando el resultado obtenido en el termograma de ATG de la Figura 3.13.

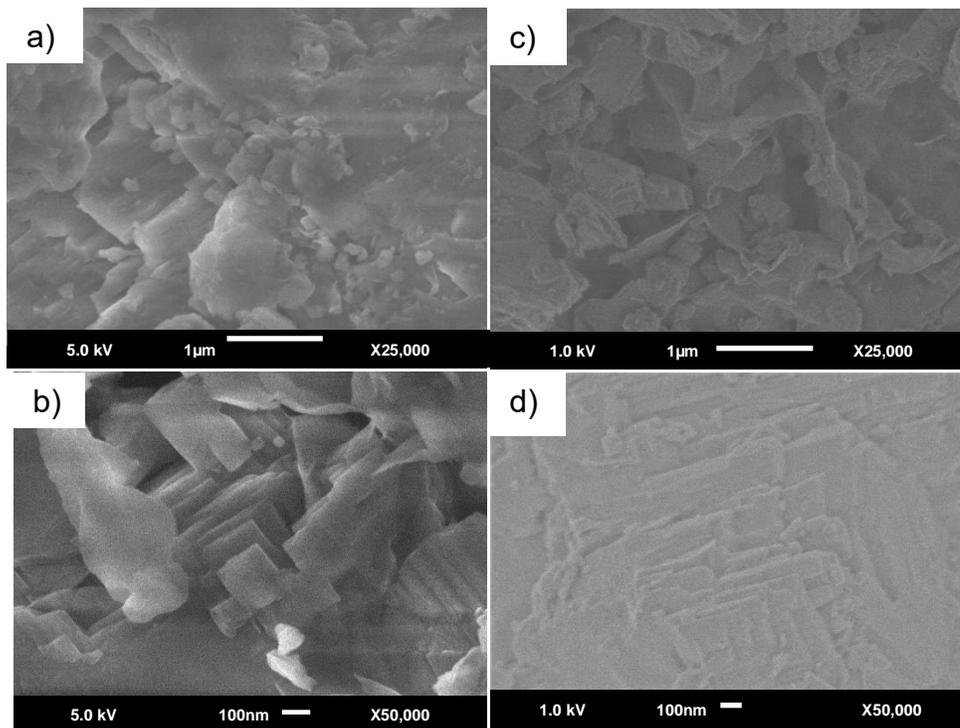
También, se puede observar que el composito 50C presenta una mayor estabilidad térmica ya que no presenta una segunda endoterma como en el caso del copolímero; por lo que se asume que la presencia de la arcilla en el composito contribuyó a la estabilidad de la estructura del material.



**Figura 3.15.** Termograma del copolímero 50Q y composito 50C.

### 3.3.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB) de los materiales arcillosos, copolímero alginato/quitosano y composito polímero arcilloso

En la Figura 3.16 se presentan las micrografías correspondientes a las arcillas B y OB donde se observaron las características morfológicas y de superficie a 25,000 y 50,000 aumentos, respectivamente.

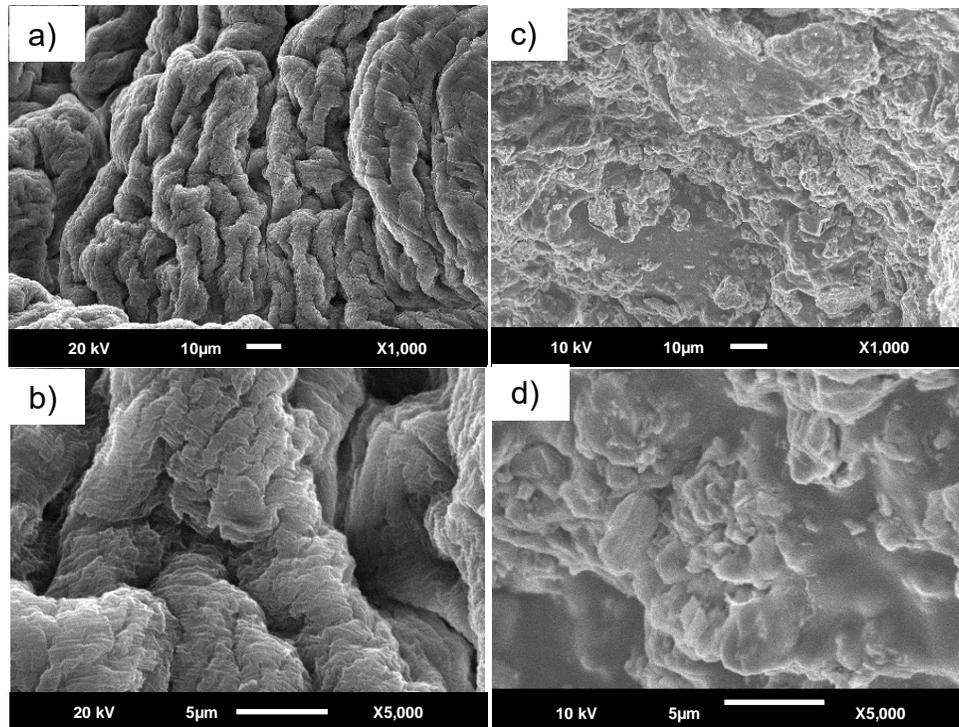


**Figura 3.16.** Imágenes MEB de la arcilla B: a) 25,000x b) 50,000x; y de la arcilla OB: c) 25,000x y d) 50,000x.

En la Figura 3.16a y 3.16b se presentan las micrografías de la arcilla B realizadas a 50,000 y 25,000 aumentos, en las cuales se presenta una estructura laminar, así como una morfología heterogénea no definida, con agregados de partículas de diferentes tamaños. Sin embargo, se observó un cambio en la superficie de la arcilla B después de su modificación (Figura 3.16 c y 3.16 d) siendo esta más homogénea, se puede observar un cambio en su superficie en forma de hojuelas en comparación con la de la arcilla B que presenta agregados de pequeñas

partículas, debido a que también se encuentra distribuido el surfactante HDTMA sobre la superficie de la arcilla.

En la Figura 3.17 se presentan las micrografías correspondientes al copolímero 50Q y compuesto 50C donde se observaron las características morfológicas y de superficie a 1000 y 5000 aumentos, respectivamente.



**Figura 3.17.** Imágenes MEB del copolímero 50Q: a) 1,000x y b) 5,000X; y del compuesto 50C: c) 1,000x y d) 5,000x.

Las perlas del copolímero 50Q (Figura 3.17a y 3.17b) presentaron una superficie rugosa con agrietamientos visibles a lo largo del material, mientras que el compuesto presentó una superficie con protuberancias causadas por la intercalación del material arcilloso; además, se observa agregados de material probablemente de una distribución de la arcilla en toda la superficie del compuesto que no son visibles en el copolímero.

Por otro lado, los resultados obtenidos mediante el análisis EDS (Tabla 3.5) indicaron que en el compuesto 50C (copolímero 50Q con arcilla OB) efectivamente se encuentra presente la arcilla OB soportada en la matriz del copolímero.

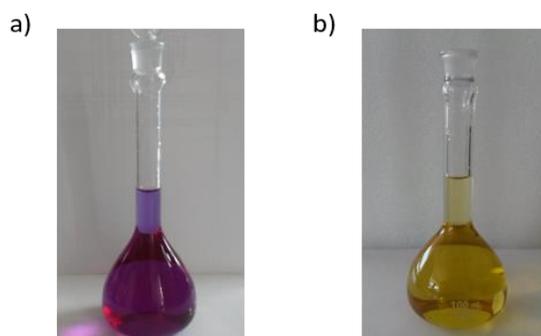
**Tabla 3.5.** Resultados de EDS del composito 50C.

Elemento	Porcentaje en peso (%)	
	50Q	50C
C	42.44	36.11
O	43.08	52.17
Al	-	2.39
Si	--	6.75
Ca	11.78	2.58
Cl	2.7	-

Cabe señalar que el análisis elemental EDS es una técnica de caracterización puntual y semi cuantitativa, por lo que, los cambios de composición elemental que se presentan en la Tabla 3.5, son solo un estimado de la variación en la composición y depende del punto en donde se realizó el análisis de cada muestra.

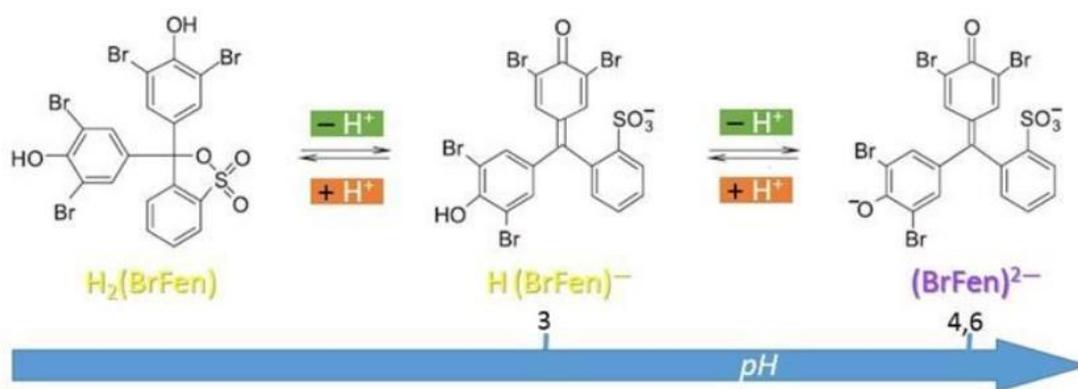
### 3.4. Preparación de disoluciones de azul de bromofenol a diferentes valores de pH

El colorante azul de bromofenol, es una molécula orgánica de carácter ácido débil que es utilizado como indicador; su intervalo de viraje se encuentra en un valor de 4.6, produciéndose un cambio de color de violeta a amarillo. Para estudiar el fenómeno de adsorción se prepararon dos disoluciones del colorante con un valor de  $\text{pH} \pm 1.5$  al punto de viraje.



**Figura 3.18.** Soluciones de colorante de azul de bromofenol a) sin ajuste inicial de pH; b) con ajuste a pH 3.

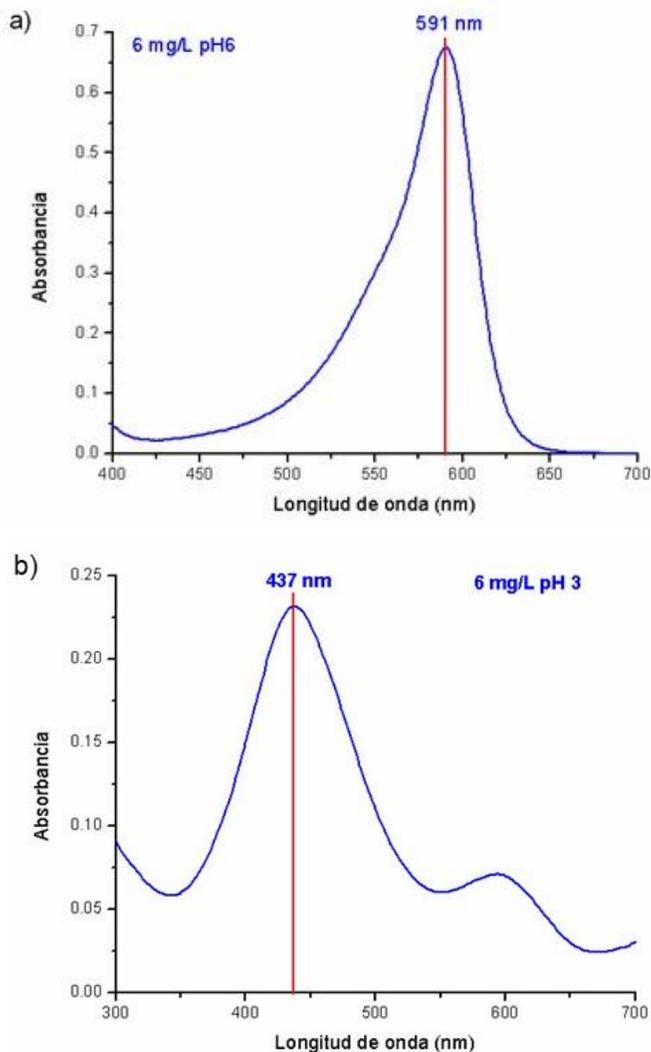
Como lo reporta Gavira-Vallejo en el 2013, al preparar una disolución acuosa del colorante azul de bromofenol en agua destilada ésta es de un color violeta debido a la desprotonación de la molécula. Al acidificarse esta disolución, la molécula tiende a protonarse y el color violeta paulatinamente cambia a color amarillo, a partir de un pH de 4.6, que es el valor del punto de vire reportado para este colorante y que lo hace funcionar como un indicador. Finalmente, si se continúa la acidificación del medio por debajo de un valor de pH 3, la molécula quedaría totalmente protonada, como se muestra en la Figura 3.19.



**Figura 3.19.** Comportamiento del colorante azul de bromofenol respecto a su modificación de pH (Gavira, 2013).

### 3.4.1. Cuantificación del colorante azul de bromofenol en disoluciones acuosas

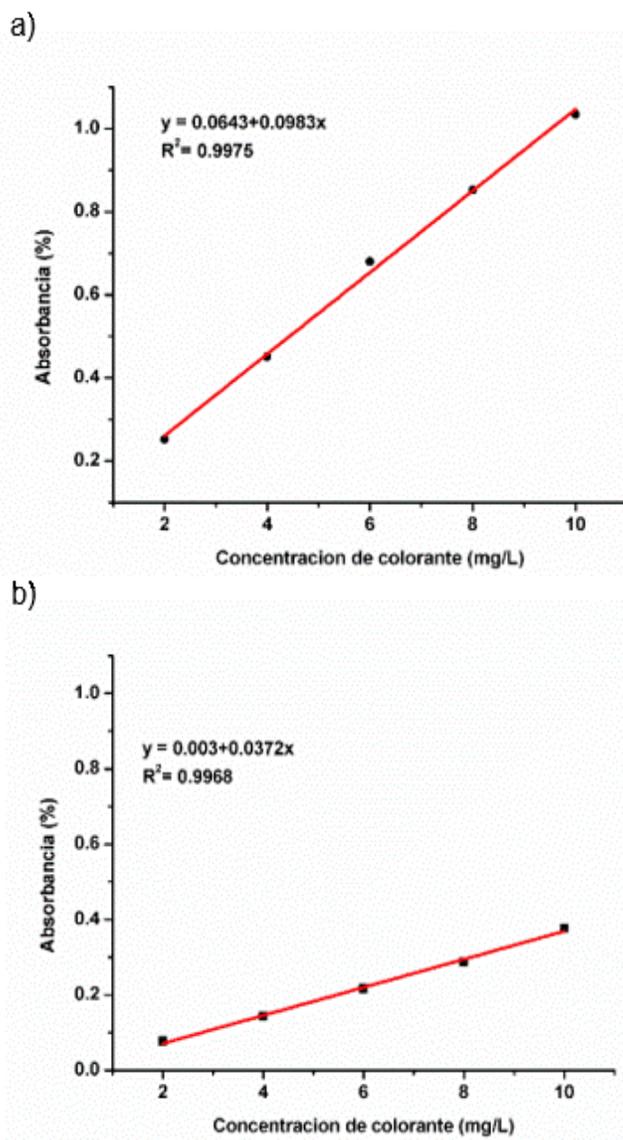
En la Figura 3.20a y 3.20b se presentan los espectros de absorción usando dos soluciones de azul de bromofenol de concentración de 6 mg/L a una longitud de onda comprendida entre 400 y 700 nm para obtener el valor de la longitud de onda ( $\lambda$ ) de máxima absorción para este colorante.



**Figura 3.20.** Espectro de absorción UV-Vis del azul de bromofenol, a) sin ajuste inicial de pH; b) con ajuste a pH 3.

La primera solución se utilizó sin ajuste inicial de pH (valor de 6) y la segunda ajustada a un pH 3, y el resultado para ambos valores de pH coincide con los

valores reportados en la literatura (Harris, 2007). Para la disolución de azul de bromofenol sin ajuste de pH el valor de  $\lambda$  fue de 591 nm, y para la disolución de azul de bromofenol con el ajuste de pH a 3, este valor fue de 437 nm.



**Figura 3.21.** Curva de calibración para la cuantificación del colorante azul de bromofenol a) sin ajuste inicial de pH; b) con ajuste a pH 3.

En la Figura 3.21a y 3.21b se muestran las curvas de calibración para la cuantificación del colorante azul de bromofenol sin ajuste inicial y con ajuste inicial de pH, respectivamente. Se presentan tanto las figuras, como el coeficiente de

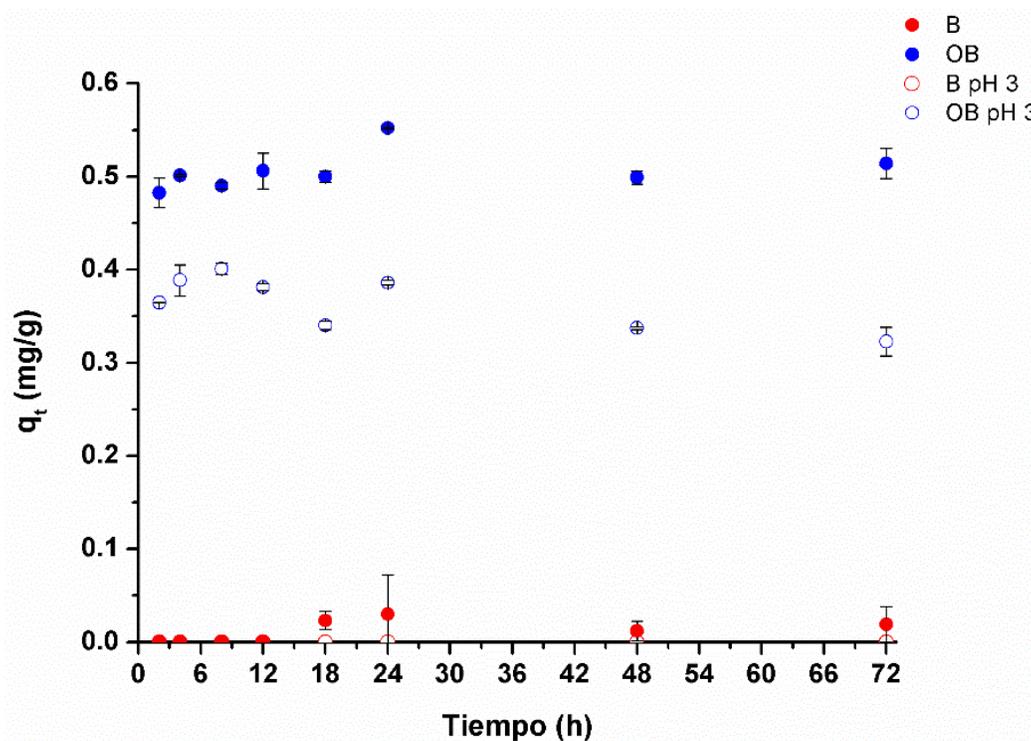
determinación ( $R^2$ ) para el ajuste lineal, resultando un valor cercano a la unidad, por lo que se puede deducir que se obtuvo un buen ajuste de los datos experimentales.

### **3.5. Evaluación de la cinética de adsorción del colorante azul de bromofenol**

El estudio cinético de adsorción permite determinar las condiciones de equilibrio a las cuales el colorante azul de bromofenol es removido del medio acuoso a través del material adsorbente; con este propósito, la capacidad de adsorción ( $q_t$ ) fue evaluada en función del tiempo.

#### **3.5.1. Remoción de colorante azul de bromofenol con las arcillas B y OB**

En la Figura 3.22 se presenta la cinética de adsorción de las arcillas B y OB; en cada uno de los experimentos realizados, 100 mg de cada una de ellas fueron puestas en contacto con 10 mL de solución de colorante azul de bromofenol sin ajuste inicial ( $\text{pH} = 6$ ) y con ajuste inicial de  $\text{pH}$  ( $\text{pH} = 3$ ), ambos con una concentración de 5 mg/L.



**Figura 3.22.** Cinéticas de adsorción de la arcilla B (● pH=6, ○ pH=3) y la arcilla OB (● pH=6, ○ pH=3) realizadas con una disolución de azul de bromofenol de concentración de 5 mg/L.

De acuerdo con los resultados obtenidos de las cinéticas de adsorción para ambas arcillas, sin ajuste inicial y con ajuste inicial de pH, se observó para ambos materiales un comportamiento hacia las condiciones de equilibrio a partir de las 4 h en que se pusieron en contacto con las disoluciones. Sin embargo, es importante mencionar que los tiempos de equilibrio de los sistemas fueron muy variables durante las primeras 24 h, como se percibe en las gráficas. Más aún, en ellas se observa que la mayor capacidad de adsorción se logró obtener con la arcilla OB con y sin ajuste de pH, con valores de  $q_t$  de 0.4 y 0.55 mg/g respectivamente. Esto se atribuye a su afinidad por los compuestos orgánicos, debido a su modificación con el surfactante catiónico. Por otra parte, con la arcilla B no se obtuvo remoción en ninguno de los tiempos evaluados atribuyéndose este comportamiento a su naturaleza hidrofílica lo que implica que no presenta afinidad con los compuestos orgánicos como lo es el caso del colorante azul de bromofenol.

En la Tabla 3.6 se muestra el porcentaje de remoción (%r) obtenido de la prueba de contacto a diferentes tiempos para la arcilla B y OB con ambos valores de pH; como se puede observar, la arcilla B no removió el colorante azul de bromofenol mientras que la arcilla OB presentó hasta un 89% de remoción del colorante por lo que su modificación resultó satisfactoria.

**Tabla 3.6.** Porcentajes de remoción y pH a los diferentes tiempos de contacto

Tiempo (h)	Arcilla OB sin ajuste de pH		Arcilla OB con ajuste a pH 3	
	pH	%r	pH	%r
2	6.02	0	3.05	75
4	6.11	0	3.02	81
8	6.12	0	3.22	88
12	6.05	0	3.11	86
18	6.02	4.6	3.02	87
24	6.08	5.4	3.00	89
48	6.08	2.4	3.05	85
72	6.10	3.7	3.02	84

De acuerdo con los valores obtenidos de pH al término de cada una de las pruebas de contacto, y como se reporta en la Tabla anterior, se puede observar que el valor del pH inicial sin ajuste (pH = 6) y con ajuste inicial a un valor de pH 3 presenta ligeras modificaciones respecto a los valores iniciales durante todos los tiempos de contacto evaluados, esto indica que la arcilla mantuvo la estabilidad en su estructura aún después del contacto con la disolución de azul de bromofenol.

A continuación, en la Tabla 3.7 se muestran algunos trabajos realizados por diferentes autores, los cuales se utilizaron como punto de partida para comparar los resultados de este proyecto.

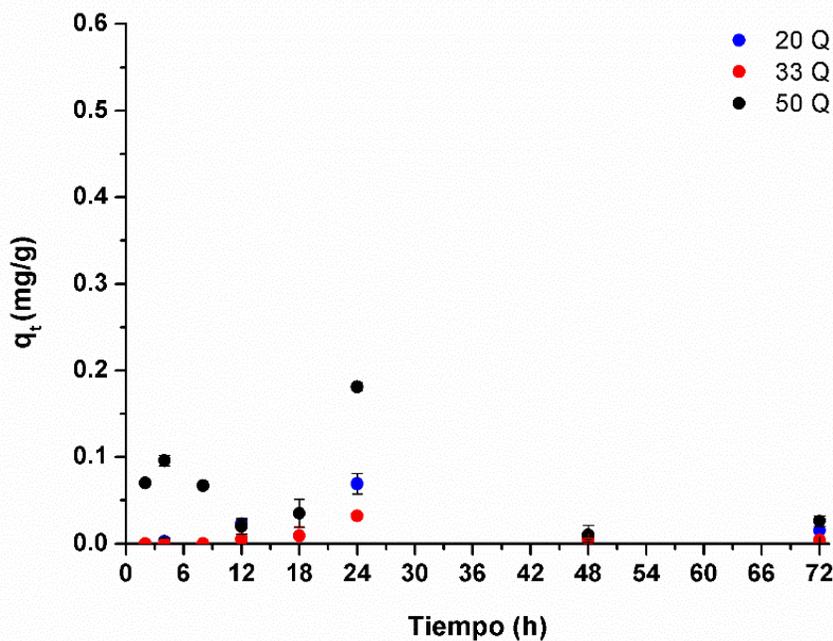
**Tabla 3.7.** Uso de arcillas para la remoción de colorantes.

<b>Autor</b>	<b>Material</b>	<b>Colorante</b>	<b>Capacidad de remoción (mg/g)</b>
Nieto A. (2015)	Montmorillonita	Amarillo básico 13	25.29
Benhouria <i>et al.</i> (2015)	Bentonita	Azul de metileno	19.5
Hassani A. <i>et al.</i> (2014)	Montmorillonita	Rojo 46	35.33
El-Zahhar <i>et al.</i> (2014)	Caolinita	Azul de bromofenol	10.78
Li Z. <i>et al.</i> (2011)	Montmorillonita	Azul de metileno	0.92

De acuerdo con la información de la Tabla 3.7 se puede observar que las arcillas B y OB presentaron valores bajos de capacidad de adsorción, entre 0.4 y 0.55 mg/g como ya se mencionó anteriormente, comparados con los reportados por diferentes autores. Esta diferencia se puede atribuir a que ellos utilizan una mayor concentración de colorante y que en nuestro caso se utilizó un material de origen natural compuesto por diferentes minerales tales como cuarzo, feldespatos, y montmorillonita, como se comprobó con los resultados de DRX, ver Figura 3.3.

### **3.5.2. Remoción de colorante azul de bromofenol con los copolímeros 20Q, 33Q y 50Q sin ajuste inicial de pH**

En la Figura 3.23 se presenta la cinética de adsorción obtenida con los copolímeros sintetizados con las diferentes concentraciones de quitosano 20Q, 33Q y 50Q respectivamente, sin ajuste inicial de pH. Dichos materiales se pusieron en contacto con 10 mL de la disolución de colorante azul de bromofenol de concentración de 5 mg/L y con 100 mg de cada uno de los copolímeros sintetizados como materiales adsorbentes.



**Figura 3.23.** Cinética de adsorción de los copolímeros 20Q (●),33Q (●) y 50Q (●), en contacto con una disolución de azul de bromofenol de concentración de 5 mg/L, sin ajuste inicial de pH.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las cinéticas se observó que para los copolímeros 20Q y 33Q no se presentó el fenómeno de adsorción, a diferencia del copolímero 50Q que presenta una capacidad máxima de adsorción de 0.181 mg/g en un tiempo de 24 h. Sin embargo, después de este tiempo de contacto, la adsorción tiende a disminuir igualando a los copolímeros 20Q y 33Q, y como consecuencia el sistema no alcanzó el equilibrio.

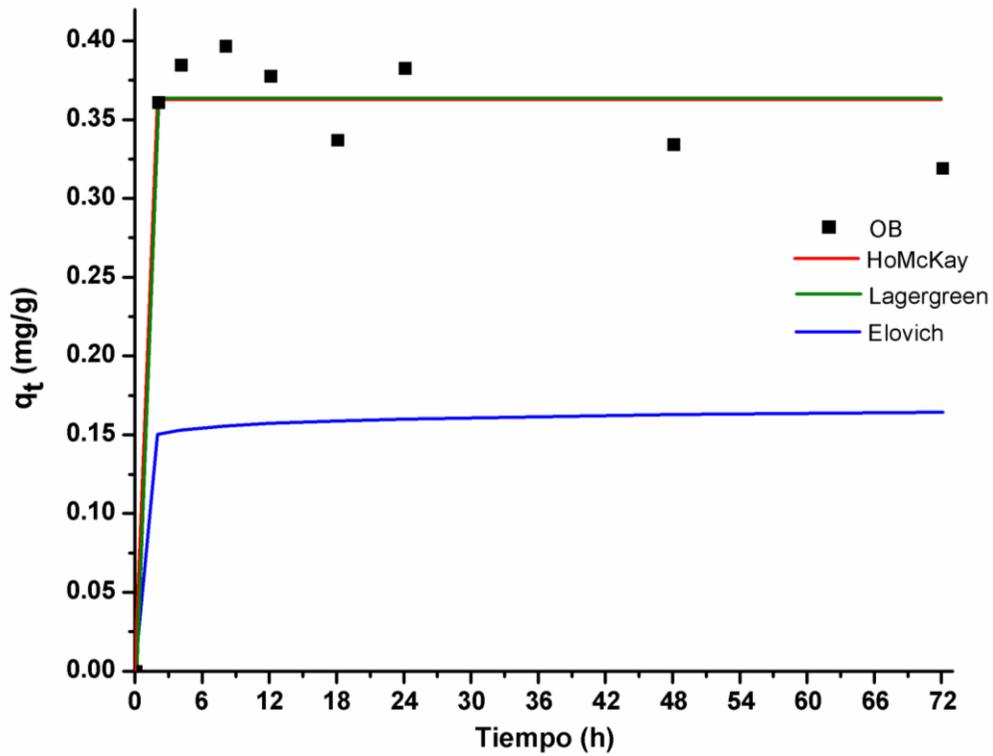
En la Tabla 3.8 se muestra el %r obtenido de la prueba de contacto a diferentes tiempos, en una disolución de colorante sin ajuste inicial de pH, para los copolímeros 20Q, 33Q y 50Q sintetizados. Como se puede observar, el copolímero 50Q presentó los mayores porcentajes de remoción del colorante azul de bromofenol lo cual es atribuido a que este copolímero tiene mayor cantidad de quitosano, que es la fracción del copolímero que contribuye en mayor medida en el proceso de adsorción.

**Tabla 3.8.** Porcentajes de remoción y pH a los diferentes tiempos de contacto

Tiempo (h)	Sin ajuste de pH					
	20Q		33Q		50Q	
	pH	%r	pH	%r	pH	%r
2	6.11	0	6.02	0	6.10	15
4	6.0	0.6	6.05	0	6.05	19
8	6.10	0	6.04	0	6.03	14
12	6.05	4	6.10	1	6.12	4
18	6.08	7	6.12	1	6.10	7
24	6.05	14	6.05	5	6.06	34
48	5.95	1	6.03	2	6.02	2
72	6.12	3	6.05	0.8	5.98	4

De acuerdo con los resultados obtenidos en las diferentes pruebas de contacto se observa que hubo variaciones poco significativas en los valores de pH para los copolímeros sintetizados; por otra parte, se puede observar que los mayores porcentajes de remoción (%r) se obtuvieron, como ya se mencionó, con el copolímero 50Q, cuyos valores fueron de hasta un 34%. Por esto se asume que este copolímero es el que presenta mejores comportamientos en el proceso de adsorción del colorante azul de bromofenol.

En la Figura 3.24 se muestran las gráficas obtenidas de los ajustes de los datos experimentales de la adsorción del colorante azul de bromofenol con la arcilla OB con los modelos cinéticos mencionados en el apartado 1.5 (Lagergren, Elovich y Ho-McKay).



**Figura 3. 24** Modelos cinéticos aplicados al proceso de adsorción del colorante azul de bromofenol con la arcilla OB.

En la Tabla 3.9 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los ajustes con los modelos cinéticos mencionados para la adsorción del colorante azul de bromofenol con la arcilla OB.

**Tabla 3.9** Parámetros cinéticos determinados para la adsorción del colorante azul de bromofenol con la arcilla OB.

Material	Lagergren			Elovich			Ho-McKay			q <sub>exp</sub>
	q <sub>e</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	a	b	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	K <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	
OB	0.364	10.424	0.952	7572609	62	0.893	0.364	1911400	0.952	0.386

Donde:

q<sub>e</sub>: mg/g      k<sub>L</sub>: h<sup>-1</sup>      a: mg/g·h      b: g/mg      k<sup>2</sup>: mg/g·h

En la Figura 3.24 se puede observar que los datos experimentales de adsorción con la arcilla OB tuvieron un ajuste a los modelos cinéticos de Lagergren y Ho Mckay. De acuerdo con la Tabla 3.9, ambos modelos presentaron un coeficiente de determinación de 0.952; además, los valores de las  $q_e$  calculadas son muy parecidos a los de la  $q_e$  experimental, que fueron de 0.364 y 0.386, respectivamente, lo cual indica que los materiales se ajustan a estos modelos. Asimismo, y de acuerdo a la literatura, se ha reportado que el mecanismo predominante de adsorción de colorantes con bentonitas modificadas con HDTMA se describe mejor con el modelo de Ho-McKay, el cual explica un proceso donde predomina la quimisorción (Díaz Nava *et al.*, 2012 y Senturk *et al.*, 2009), debido a esto y a lo observado en la Figura 3.24 y en la Tabla 3.9 se asume que en la adsorción del colorante azul de bromofenol con la arcilla OB predomina el mecanismo de quimisorción. Más aún, con el modelo de Elovich se obtuvo un valor de la constante de adsorción mayor al de la constante de desorción, con lo cual se confirma que el proceso predominante fue el de quimisorción.

A continuación, se presentan en la Tabla 3.10 algunas referencias de trabajos realizados con copolímeros de la misma naturaleza a los sintetizados en esta investigación.

**Tabla 3.10.** Uso de biopolímeros para la remoción de colorantes.

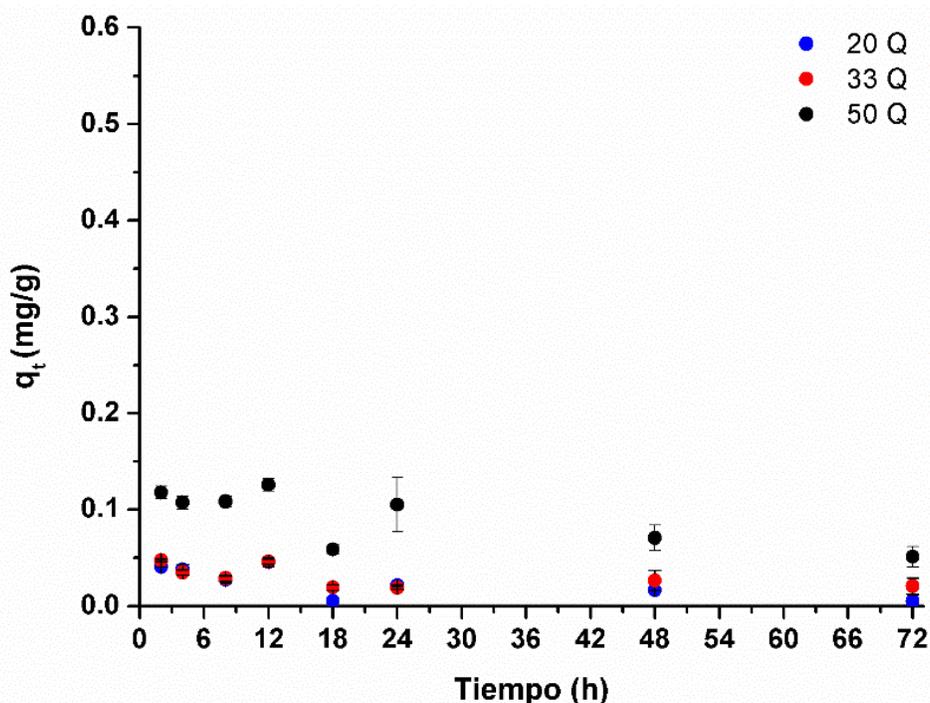
<b>Autor</b>	<b>Material</b>	<b>Colorante</b>	<b>Concentración inicial</b>	<b><math>q_t</math> (mg/g)</b>
Verduzco N. <i>et al.</i> (2016)	alginato/ quitosano	Rojo 40	300 mg/L 300 mg/L	pH 5, 1.351 pH 3, 1.663
Dhananasekaran S. <i>et al.</i> (2015)	quitosano	Azul de metileno Azul de bromofenol	15 mg/L	9.434 24.390
Gallardo E. (2014)	quitosano	Azul de metileno	5 mg/L	9.68

En la Tabla 3.10 se puede observar que de las diferentes investigaciones se obtuvieron valores altos de  $q_t$  comparados con los copolímeros sintetizados en

esta investigación, lo cual puede ser atribuido a que los autores utilizan en su proceso de adsorción una mayor concentración de colorante, además de las variaciones en los valores de pH, por lo que se propuso utilizar la disolución de colorante de azul de bromofenol ajustada a un valor inicial de pH=3.

### 3.5.3. Remoción de colorante azul de bromofenol con los copolímeros 20Q, 33Q y 50Q con ajuste inicial a pH 3.

En la Figura 3.25 se presenta la cinética de adsorción del colorante azul de bromofenol ajustando el valor de pH inicial de la solución a un valor de 3, y que fue puesto en contacto con los copolímeros sintetizados a diferentes concentraciones de quitosano 20Q, 33Q y 50Q, respectivamente.



**Figura 3.25.** Cinéticas de adsorción de los copolímeros 20Q (●), 33Q (●) y 50Q (●) realizadas con una disolución de azul de bromofenol de concentración de 5 mg/L, con ajuste inicial a un valor de pH=3.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Figura 3.25, se observó que los copolímeros 20Q y 33Q incrementaron su capacidad de adsorción hasta 0.047 mg/g, además de que el copolímero 50Q mantuvo un comportamiento estable durante todos los tiempos evaluados. Esta modificación de pH en el sistema fue satisfactoria ya que se logró un aumento en la  $q_t$ , consiguiendo que el sistema alcance las condiciones de equilibrio a partir de las 24 h.

En la Tabla 3.11 se muestran los %r obtenidos de la prueba de contacto a diferentes tiempos, para los copolímeros 20Q, 33Q y 50Q en una solución de colorante con ajuste inicial a pH 3. Como se puede observar los valores de %r del azul de bromofenol aumentaron en comparación con los obtenidos sin ajuste inicial, lo cual es atribuido a que, a valores de pH ácidos, los grupos amino del quitosano están protonados durante el proceso de adsorción y los grupos sulfonato del colorante quedaron cargados negativamente, por lo que probablemente ocurrió una atracción electrostática entre ambos grupos.

**Tabla 3.11.** Porcentajes de remoción y valores de pH para los diferentes tiempos de contacto de los copolímeros sintetizados.

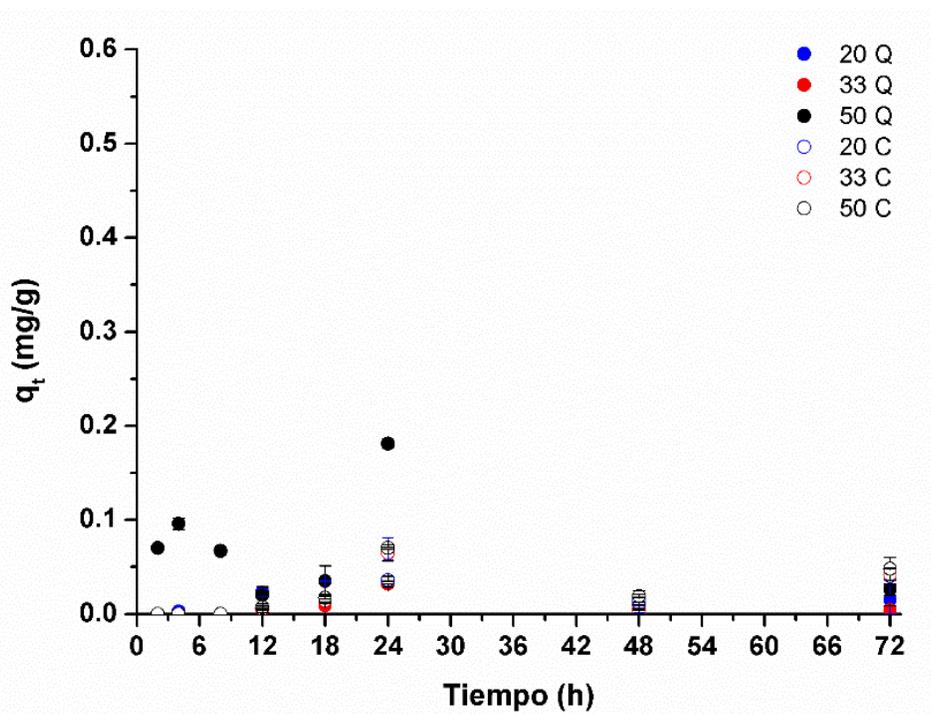
Tiempo (h)	Con ajuste a pH 3					
	20Q		33Q		50Q	
	pH	%r	pH	%r	pH	%r
2	3.12	8	3.10	10	3.05	25
4	3.10	7	3.12	7	3.08	24
8	3.20	6	3.17	6	3.10	24
12	3.11	10	3.15	10	3.21	28
18	3.12	3	3.10	4	3.12	14
24	3.15	5	3.08	4	3.08	24
48	3.12	3	3.13	6	3.08	18
72	3.08	1	3.08	5	3.20	13

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 3.11 para las pruebas de contacto a diferentes tiempos se observa que hubo cambios poco significativos en

los valores de pH para los copolímeros sintetizados, con respecto a los valores de pH iniciales de las disoluciones que se prepararon. Por otra parte, se puede observar que los mayores porcentajes de remoción se consiguieron con el copolímero 50Q alcanzando valores de hasta un 28%, por lo que se asume que este copolímero fue con el que mejores resultados se tuvieron para el proceso de adsorción del colorante azul de bromofenol, con ajuste inicial de pH=3.

### 3.5.4. Remoción de colorante azul de bromofenol con los copolímeros y compositos 20C, 33C y 50C sin ajuste inicial de pH

En la Figura 3.26 se presenta la cinética de adsorción sin ajuste inicial de pH de la disolución del colorante azul de bromofenol para los copolímeros 20Q, 33Q, 50Q y para los compositos 20C, 33C y 50C.



**Figura 3.26.** Cinéticas de adsorción de los copolímeros 20Q (●), 33Q (●) y 50Q (●) y los compositos 20C (○), 33C (○), 50C (○), realizadas con una disolución de azul de bromofenol de concentración de 5mg/L, sin ajuste inicial de pH.

De acuerdo con la Figura 3.26, se aprecia que para el caso de los copolímeros la capacidad máxima de adsorción la presentó el copolímero 50Q llegando a un valor de 0.181 mg/g en un tiempo de 24 h, y esta capacidad va disminuyendo gradualmente hasta las 72 h en que finalizó el experimento. Para el caso de los compositos se observó que no hubo remoción en las primeras 12 h; no obstante, para el composito 50C, su capacidad de adsorción se incrementó a las 18 h alcanzando un valor de capacidad máxima de remoción de 0.07 mg/g. Con estos resultados, los sistemas fueron sometidos a una nueva prueba, ajustando el pH de la disolución azul de bromofenol a un valor inicial de pH 3.

En la Tabla 3.12 se muestra el %r obtenido en la prueba de contacto a diferentes tiempos, para los compositos 20C, 33C y 50C en una solución de colorante sin ajuste inicial de pH. En este caso los porcentajes de remoción son bajos para todos los materiales debido a que no haya sucedido una atracción electrostática entre el adsorbato y el adsorbente por lo que se decidió realizar la prueba con la modificación a un valor de pH=3.

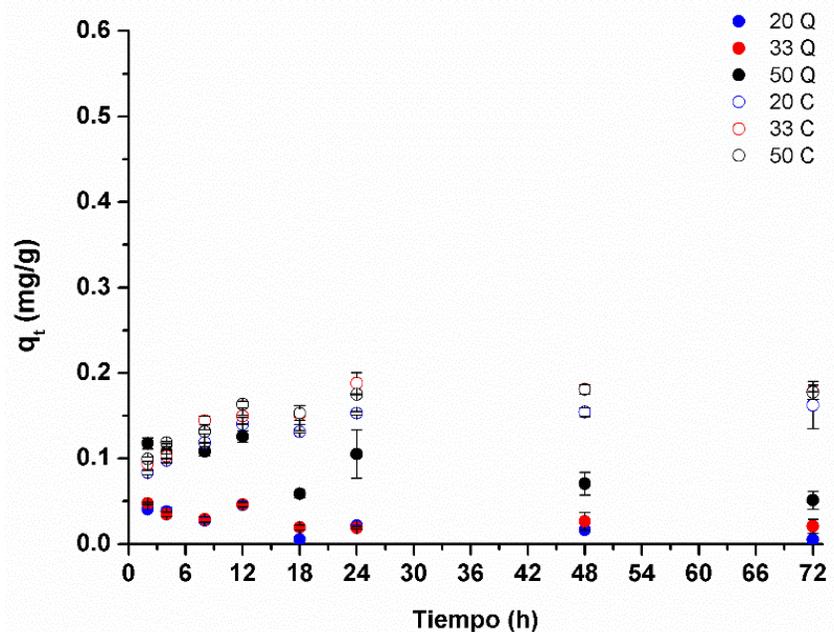
**Tabla 3.12.** Porcentajes de remoción y valores de pH para los diferentes tiempos de contacto de los compositos sintetizados.

Tiempo (h)	Sin ajuste de pH					
	20C		33C		50C	
	pH	%r	pH	%r	pH	%r
2	6.08	0	6.15	0	6.11	0
4	6.12	0	6.12	0	6.12	0
8	6.13	0	6.05	0	6.05	0
12	6.25	1	6.11	1	6.08	1
18	6.20	3	6.05	3	6.02	4
24	6.11	7	6.11	12	6.11	13
48	6.12	3	6.13	1	6.02	4
72	6.15	7	6.15	7	6.11	10

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 3.12 se observa que en las diferentes pruebas de contacto hubo cambios poco significativos en los valores de pH para los copolímeros sintetizados. Asimismo, se puede deducir que los valores de los porcentajes de remoción resultaron bajos para los copolímeros 20Q y 33Q; no obstante, para el copolímero 50Q éstos fueron mayores, consiguiendo hasta un 13% de remoción, por lo que este copolímero fue el que mejores resultados presentó para el proceso de adsorción del azul de bromofenol.

### 3.3.5. Remoción de colorante azul de bromofenol con los copolímeros y compositos 20C, 33C y 50C con ajuste inicial a pH 3

En la Figura 3.27 se presenta la cinética de adsorción con ajuste inicial a un valor de pH 3 de la disolución de azul de bromofenol, para los copolímeros 20Q, 33Q, 50Q y para los compositos 20C, 33C y 50C.



**Figura 3.27.** Cinéticas de adsorción de los copolímeros 20Q (●), 33Q (●) y 50Q (●) y compositos 20C (○), 33C (○), 50C (○) realizadas con una disolución de azul de bromofenol de concentración de 5mg/L, con ajuste inicial de pH 3.

De los resultados obtenidos para las cinéticas de adsorción de los copolímeros y los compositos, para el caso de los copolímeros 20Q y 33Q se nota un incremento en la capacidad de adsorción, alcanzando valores hasta 0.04 mg/g. Para el caso de los compositos se observó un incremento en su capacidad de adsorción hasta 0.18 mg/g, respecto a los analizados sin ajuste de pH, llegando a un equilibrio en el sistema a partir de las 24 h. Por último, con el incremento de las capacidades de adsorción, se observó que la modificación del pH en el sistema fue satisfactoria para la adsorción del azul de bromofenol con los compositos.

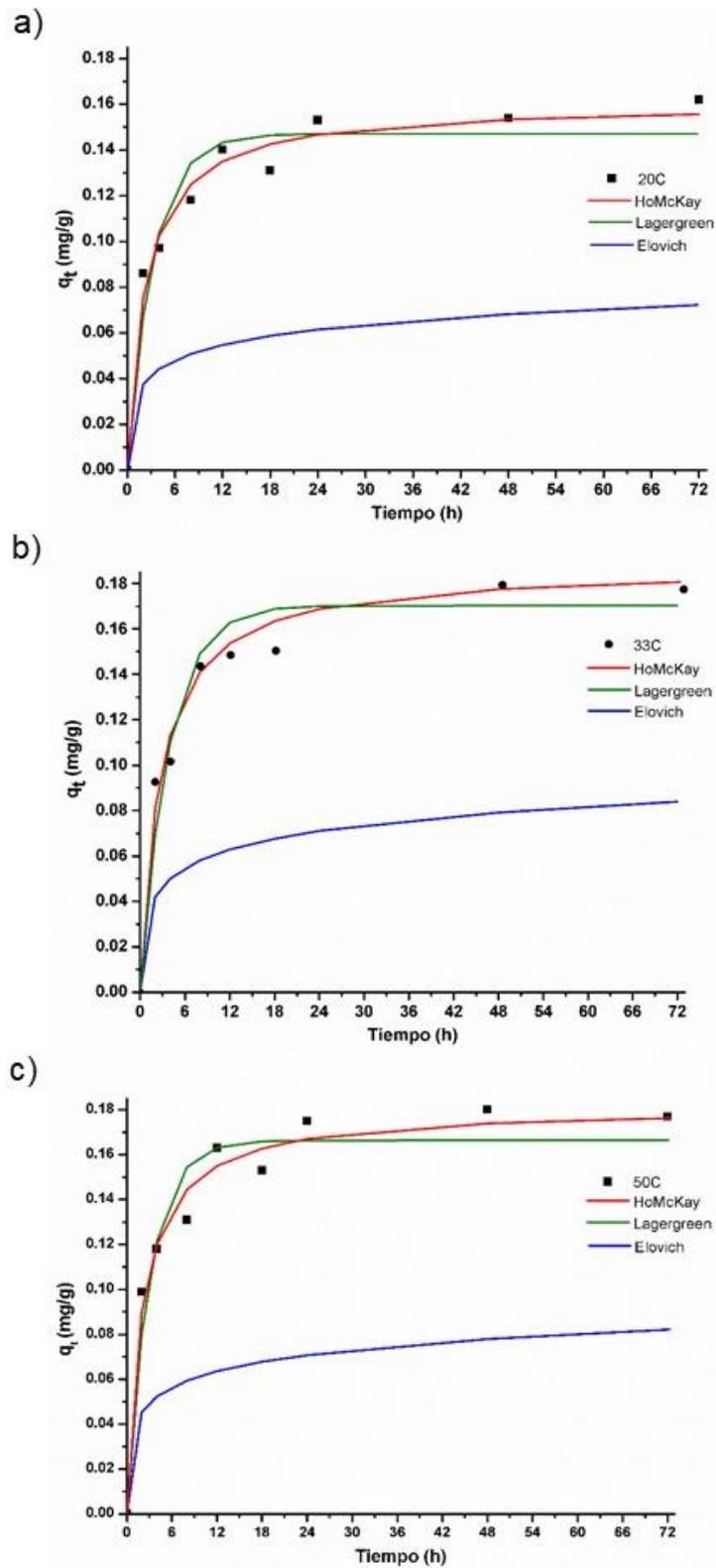
En la Tabla 3.13 se puede observar que el porcentaje de remoción aumentó con la modificación a un valor de pH=3, lo cual se atribuyó a la presencia de los grupos amino en el quitosano y que se estaban protonados durante el proceso de adsorción, así como también a los grupos sulfonato del colorante que quedaron cargados negativamente, por lo que muy probablemente ocurrió una atracción electrostática entre ambos grupos que tenían diferentes cargas.

**Tabla 3.13.** Porcentajes de remoción y valores de pH para los diferentes tiempos de contacto de los compositos sintetizados.

Tiempo (h)	Con ajuste a pH 3					
	20C		33C		50C	
	pH	%r	pH	%r	pH	%r
2	3.12	18	3.10	20	3.19	21
4	3.05	20	3.07	22	3.18	25
8	3.21	27	3.08	32	3.05	28
12	3.12	32	3.05	34	3.08	36
18	3.10	33	3.10	40	3.05	40
24	3.12	36	3.05	46	3.02	43
48	3.11	41	3.08	47	3.11	48
72	3.10	36	3.10	46	3.08	48

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 3.13 se puede observar que en las pruebas a diferentes tiempos de contacto no hubo cambios significativos en los valores de pH para ninguno de los compositos sintetizados. Por otro lado, se observó que los valores de porcentaje de remoción incrementaron con la modificación del valor inicial del pH a 3, siendo el composito 50C el que presentó el mayor porcentaje de remoción, 48%, por lo que este copolímero fue el que mejores resultados presentó para el proceso de adsorción del azul de bromofenol.

En la Figura 3.28 se muestran las gráficas obtenidas de los ajustes de los datos experimentales de la adsorción del colorante azul de bromofenol con los compositos a) 20C, b) 33C y c) 50C, con los modelos cinéticos mencionados en el apartado 1 (Lagergren, Elovich y Ho-McKay).



**Figura 3.28** Modelos cinéticos aplicados al proceso de adsorción del colorante azul de bromofenol con los compositos a) 20C, b) 33C y c) 50C.

En la Tabla 3.14 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los ajustes realizados con los modelos mencionados para la adsorción del colorante azul de bromofenol con los compositos sintetizados.

**Tabla 3.14.** Parámetros cinéticos determinados para la adsorción del colorante azul de bromofenol con los compositos 20C, 33C y 50C.

Material	Lagergren			Elovich			Ho-McKay			q <sub>exp</sub>
	q <sub>e</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	a	b	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	K <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	
20C	0.146	0.304	0.938	0.570	45.016	0.980	0.160	2.761	0.978	0.15
33C	0.171	0.260	0.940	0.461	36.760	0.923	0.187	2.037	0.952	0.18
50C	0.167	0.328	0.942	0.937	42.039	0.974	0.182	2.701	0.978	0.17

Donde:

$$q_e: \text{mg/g} \quad k_L: \text{h}^{-1} \quad a: \text{mg/g}\cdot\text{h} \quad b: \text{g/mg} \quad k^2: \text{mg/g}\cdot\text{h}$$

Finalmente, en la Figura 3.28 se puede observar que los datos experimentales de adsorción con los compositos 20C, 33C y 50C tuvieron un mejor ajuste al modelo cinético de Ho-McKay. También, de acuerdo a la Tabla 3.14, los compositos 20C, 33C y 50C presentaron un coeficiente de determinación de 0.978, 0.952 y 0.978, respectivamente; además, los valores de las q<sub>e</sub> calculadas, 0.160, 0.87 y 0.182 para cada caso, son muy parecidos a los de la q<sub>e</sub> experimental, 0.150, 0.180 y 0.170, respectivamente, lo cual indica que los materiales se ajustan a este modelo. De acuerdo a la literatura, se ha reportado que el mecanismo predominante de adsorción de colorantes con compositos polímero-arcillosos (alginato-quitosano-arcilla OB) se describe mejor con el modelo de Ho-McKay, el cual explica un proceso donde predomina la quimisorción (Balleno *et al.* 2016 y Verduzco *et al.* 2016).

## CONCLUSIONES

De acuerdo a la modificación del mineral arcilloso, a la síntesis y caracterización de los copolímeros y compositos polímero-arcillosos, y a las pruebas de adsorción que se realizaron con cada uno de los materiales obtenidos, se puede concluir lo siguiente:

Al analizar la arcilla B por medio de difracción de rayos X se confirmó la presencia de arcilla montmorillonita, además de que se encontraron otros minerales tales como cuarzo y feldespato; y con la modificación con el surfactante catiónico se observó un aumento en la intensidad del pico de difracción correspondiente a la montmorillonita.

Después de haber llevado a cabo la organo-modificación de la arcilla B, el espectro infrarrojo de la arcilla OB confirmó la presencia del HDTMA en su estructura, ya que se pudieron observar tanto las bandas características de los silicatos presentes en la arcilla como las de la molécula del surfactante catiónico.

El manejo del material adsorbente se facilitó al soportar la arcilla en una matriz polimérica, debido a que la arcilla por si sola presenta dispersión dentro del sistema por lo que dificulta su separación de los sobrenadantes.

Se sintetizaron los copolímeros con diferentes proporciones de alginato-quitosano, y el copolímero 50Q fue el que mostró la mejor estabilidad mecánica al momento de ser entrecruzado con la disolución gelificante. Asimismo, los compositos polímero-arcillosos OB no se disgregaron y mantuvieron su estructura física al momento de ser sintetizados y durante las pruebas de contacto.

Con respecto al análisis termogravimétrico, se comprobó que el composito polímero-arcilloso tuvo una mejor estabilidad térmica, ya que presentó una pérdida de material del 10% a una temperatura de 238 °C, comparado con el de la

matriz que fue de 157 °C y que se encontraba en un evidente proceso de degradación.

Para el caso de las pruebas de adsorción, la modificación de la arcilla OB con el surfactante catiónico HDTMA resultó satisfactoria ya que los resultados para las cinéticas obtuvieron un porcentaje de remoción entre el 80 y 100% para las disoluciones del azul de bromofenol de una concentración de 5 mg/L, mientras que en el caso de la arcilla natural B no hubo remoción de este colorante.

Para el caso de los compositos, alginato-arcilla OB y quitosano-arcilla OB, no se obtuvieron resultados satisfactorios de adsorción, puesto que en las perlas de alginato-arcilla OB no se obtuvo remoción del colorante y en el caso de las perlas de quitosano-arcilla OB no se logró una reticulación adecuada ya que se disgregaron rápidamente.

En los procesos de adsorción del colorante azul de bromofenol con la arcilla modificada y los compositos polímero arcillosos, el fenómeno de quimisorción fue el que predominó, ya que los resultados presentaron un mejor ajuste con el modelo de Ho-McKay.

Por último, los resultados obtenidos de las pruebas de adsorción indicaron que este proceso fue favorecido a un valor de pH 3, atribuyendo este fenómeno a que a valores de pH ácidos los grupos amino del quitosano están protonados durante el proceso de adsorción. Además de que los grupos sulfonato del colorante quedaron cargados negativamente, por lo que el fenómeno de adsorción ocurrió probablemente debido a una fuerte atracción electrostática entre ambos grupos.

#### 4. REFERENCIAS

Anadão, P. (2012), Polymer/Clay *“Nanocomposites: concepts, researches, applications and trends for the future”*, INTECH, Cap. 1: 1-16

Anthony J., Bideaux R., Kenneth W. y Monte C., (1995), *“Handbook of Mineralogy”* Volumen II, Estados Unidos, p. 446.

Areizaga J., Cortázar M. Elorza J., Iruin J., (2002), *“Polímeros”*, Editorial Síntesis, España, p. 19.

Bajpai S., Tankhiwale R., (2005), *“Investigation of wáter uptake behavior and stability of calcium alginate/chitosan bi-polymeric beads: part-1”*, India, p. 645

Balleno A., Rios N., Arnada F., Morales J., Mendizabal E. y Katime I., (2016) *“Hidrogeles de alginato–quitosano y alginato–sulfato de quitosano para la remoción de iones cobre”* México, p. 255

Barbero E. J. Ed., (2011), *“Introduction to composite materials design “*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA. 2ª edición, p. 58.

Baysal K., Aroguzc A., Adiguzela Z., Bahattin M., (2013), *“Chitosan/alginate crosslinked hydrogels: Preparation, characterization and application for cell growth purposes”* Turkey, p. 646

Bekin S., Sarmad S., Gürkan K., Keceli G. y Gürda G., (2014), *“Synthesis, characterization and bending behavior of electroresponsive sodium alginate/poly(acrylic acid) interpenetrating network films under an electric field stimulus”*, Sensors and Actuators, Estambul, p. 879.

Bello J., Jacinto C., Maza I., Jahuiria M., Pando., Mayta H. y Valderrama A., (2016) “*Desarrollo de micropartículas de quitosano cuaternizado y entrecruzado para la adsorción de ácido desoxirribonucleico (ADN)*”., Perú, p. 467

Benhouria A., Azharul M., Zaghouane H., Boutahala M. y Hameed B., (2015), “*Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue*”, Malasia, p.621.

Blanquicet R., (2015) “*Síntesis y propiedades de filmes basados en quitosano/lactosuero*”, Colombia, p. 58

Busca G., Berardinelli S., Resini C. y Arrighi L., (2008), “Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments”, Italia, p. 265.

Callister, W., (2007), “*Introducción e ingeniería de los materiales*”, Ed. Reverte, p. 22.

Crini, G. (2006), “*Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Bioresource Technology*”, Francia, p. 1061.

Cubero N., Monferrer A. y Villalta J., (2002), “*Aditivos alimentarios*” Edición Mundi-Prensa, España, p. 21.

Dąbrowski, A.; (2001), “*Adsorption-from theory to practice*”, Advances in Colloid and Interface Science, Polonia, p.135.

Dąbrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z. y Barczak M. (2005), “*Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review*”, Polonia, p. 1049.

Deer W., Howie R. y Zussman J., (1997), "*Double-Chain Silicates*" Volumen 2B, Ed.2<sup>a</sup>

De la Paz N., Fernández M., Darío O., (2012), "*Optimización del proceso de obtención de quitosano derivada de la quitina de langosta*", Cuba, p. 103.

Dhananasekaran S., Palanivel R. y Pappu S. (2015) "Adsorption of methylene blue, bromophenol blue and coomassie brilliant blue by  $\alpha$ -chitin nanoparticles", Egipto, p. 113.

Díaz M. C., Olgúin M., Solache M., Alarcón T. y Aguilar A., (2002), "*Caracterización de minerales arcillosos*" México, p. 55.

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

Díaz Nava, M. C.; Olgúin, M. y Solache Ríos, M., (2012), "Adsorption of phenol onto surfactants modified bentonite. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry" México, p. 67.

El-Zahhar A., Nasser S., Awwad y Emad E., (2013), "*Removal of bromophenol dye from industrial wastewater by synthesizing polymer-clay composite*", Arabia Saudita, p. 455.

Fernández-d'Arlas, B., Castro, C. y Eceiza, A. (2015), "Obtención de fibras de alginato mediante hilado por coagulación con sulfatos de metales multivalentes", Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 35 (2): 189-200.

Franco-Urquiza, A. y Maspocho-Rulduá, L., (2009), "*Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos*". Centre

Catalá del Plástico, Universidad Politécnica de Catalunya (UPC). Vol. XII No. 44, p. 35.

Gavira J. e Iriarte M., (2013), "*Azul de bromofenol: amarillo, verde, azul e incoloro*", España.

Gupta V. y Suhas F., (2009), "*Application of low-cost adsorbents for dye removal, A review*". Journal of environmental Management, p. 2313.

Gutiérrez E., Solache M. y Colín A., (2009), "*Sorption of indigo carmine by a Fe-Zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge*" Journal of Hazardous Materials, p. 1227.

Harris D., (2007), "Análisis químico cuantitativo", California, Edit. Reverté, 3ª edición, p. 413

Hassani A., Cheshmeh D., Karaca S. y Khataee A., (2014), "*Preparation of montmorillonite-alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: Isotherm, kinetic and experimental design approaches*" Journal of Industrial and Engineering Chemistry, p. 1.

Hernández E. M., López G. y. García P.A., (2005), "*Evaluación de derivados carboximetilados del alginato de sodio como superabsorbente*" Revista Cubana de Química Vol XVII.

Hernández A., (2016), "Síntesis de nanocompositos polimero/arcillosos para la remoción de compuestos fenólicos", México, p. 15

Ho Y., y McKay G., (2000), "*Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. Separation and Purification Methods*", China, p. 189.

Ho Y. and McKay G., (1998), "*A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents*" Vol. 76 Part B, p. 332.

(Treybal, 1988).

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

Kemmer F. y Mc Callion J., (1997). "*Manual del Agua Su Naturaleza, Tratamiento y aplicaciones*" Mc Graw Hill, p. 1.

Kumar R., Kasoju N. y Bora U., (2009), "*Encapsulation of curcumin in alginate-chitosan-pluronic composite nanoparticles for delivery to cancer cells*", India, p.154.

Lázaro, D. (2009), "*Estado del arte, análisis térmico de la fase sólida*", España, p. 5

Lazo, J.C., Navarro, A.E., Sun-Kou, M.R. y Llanos, B.P. (2008), "Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol", *Revista de la Sociedad Química del Perú*, p 3-19.

Le M., Krizanec B., Vajnhandl S. y Volmajer V., (2012), "*Textile finishing industry as an important source of organic pollutants*", Organic pollutants ten years after the Stockholm convention, p. 29.

Li, Z., Jiang, W-T. y Hong, H. (2008), "An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite". *Spectrochimica Acta*, 71, Part A: 1525-1534.

Madejova J., Janek M., Komadel P., Herbert H. y Moog H., (2002), "*FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution system*", Germany.

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

Mohammadzadeh A., Ramezani M. y Ghaedi A., (2016), "*Synthesis and characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / carbon nanocomposite and its application to removal of bromophenol blue dye using ultrasonic assisted method: Optimization by response surface methodology and genetic algorithm*", Iran, p. 275.

Muñoz M., (2017), "*Servicios técnicos de investigación*", Universidad de Alicante España, <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>.

Nnamonu L., Rufus S. y Ikenna O. (2012), "*Alginate reinforced chitosan and starch beads in slow release formulation of imazaqui herbicide-preparation and characterization*", Nigeria, p., 568

Odian G., (2004), "*Principles of polymerization*", Ed. 4<sup>a</sup>, Canada, p. 1.

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

Pavko A., (2011), "*Fungal decolouration and degradation of synthetic dyes some chemical engineering aspects*" Wastewater-Treatment and reutilization. Editor: Garcia Einchlag Fernando Sebastian, p. 64.

Pinedo S., Díaz M. y Solache M., (2011), "*Sorption behavior of brilliant blue FCF by a Fe-zeolitic tuff water air soil pollut*", México, p. 467.

Pinedo S., (2010), "*Remoción de colorante azul 1 de soluciones acuosas utilizando zeolita férrica*". Instituto Tecnológico de Toluca, Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico, México.

Quintana D., Gortáres P., Droguí P., Estrada M. y Villa M., (2010), "*Tecnologías electroquímicas como alternativas en el tratamiento de aguas contaminadas: sorción por carbón activado*", México, p. 570.

Ray S. y Okamoto M. (2003), "*Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*", Japón, p. 1539.

Ríos N., Carranza R., García R., Blanco A., García B., Mendizábal E., (2013), "*Eliminación de colorantes de disoluciones acuosas utilizando sulfato de quitosano*" Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 14(5).

Rodríguez E., Villega E., (2012), "*Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico*" Universidad de Costa Rica, Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales, San José, Costa Rica, p. 25.

Rossi M., (2010), "*Oportunidades de mejoras ambientales por el tratamiento de aguas residuales en el Perú*". Septiembre 2016, de Fondo Nacional de Ambiente, Perú Sitio web: [http://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4\\_uibd.nsf/0605A78F2E41896205257DC800592EF0/\\$FILE/Oportunidades Mejoras Ambientales.pdf](http://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4_uibd.nsf/0605A78F2E41896205257DC800592EF0/$FILE/Oportunidades_Mejoras_Ambientales.pdf)

Rubinos D., (2007), "*Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos*", Universidad de Santiago de Compostela, Tesis de doctorado, España, p. 789.

Sagar P. y Singh B., (2007), "*Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR*". India, p. 235

Xu Y., (2004), "*Chitosan-starch composite film: preparation and characterization*" U.S.A.

Salinas C., (2011), "*Evaluación de la sorción de los colorantes rojo 5 y amarillo 6 con un material zeolítico acondicionado con cloruro de hierro*" Instituto Tecnológico de Toluca, tesis para obtener el título de Ingeniero Químico, México.

Sandoval A., Rodríguez E. y Fernández A., (2004), "*Aplicación del análisis por calorimetría diferencial de barrido para la caracterización de las modificaciones del almidón*", Medellín, p. 46

Sanjuán C., (2017), "*La microscopia electrónica de barrido SEM conceptos y usos*" Sevilla, España.

SEMARNAT-IMTA (2013), "*Evaluación de diferentes procesos de tratamiento para la remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil*" México, p. 2.

Sette R., (2003), "*Tratamiento de aguas residuales*" Editorial Reverté, España

Shokrollahi A. y Zare E., (2016), "*Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results*", Iran, p. 1.

Skoog D., Holler F. y Crouch S., (2008), "*Principios de análisis instrumental*", Ed. 6ª, México, p. 164.

Solache M., Villalva R. y Díaz M., (2010), "*Sorption and Desorption of Remazol Yellow by a Fe-Zeolitic Tuff*" Journal of the Mexican Chemical Society, p. 59.

Sun Kou, M. R., Volzone, C., (2004), "*Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*" Capítulo 10, Las arcillas y sus diferentes aplicaciones en

solución. Red Iberoamericana de Adsorbentes para la Protección Ambiental, Ed. CYTED, p.167.

Treybal R., (1988), "*Operaciones de transferencia de masa*" 2ª edición, McGraw-Hill, México, p 626.

Triana L., (2017), "*Espectroscopia de Infrarrojo/ATR*", Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Laboratorio de espectroscopia, México D.F.

Valero H., (2009), "*Prototipo para la producción de partículas esféricas por extrusión*" Instituto Tecnológico de Durango, México, p. 10.

Weber, W. J. (1979), "Control de la calidad del agua, Procesos fisicoquímicos", Editorial Reverté, España, p. 211, 225.

Worch E. (2012) "*Adsorption Technology in Water Treatment, Fundamentals, Processes and Modeling*", Berlin/Boston, p.127.

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

Yabur R., Hernández G. y Bashan Y., (2007), "*Alginate from the macroalgae Sargassum Sinicola as a novel source for microbial immobilization material in wastewater treatment and plant growth promotion.*" México, p. 43.

Yagub M., Kanti T., Afroze S., Ang H. (2014), "*Dye and its removal from aqueous solution by adsorption*" Advances in colloid and interface science, Australia, p. 2.

Yukselen, Y. y Kaya, A., (2008) "*Suitability of the Methylene Blue Test for Surface Area, Cation Exchange Capacity and Swell Potential Determination of Clayey Soils*" Turkey, p. 102.

Zadaka, D., Nir, S., Radian, A. y Mishael, A., (2009), "*Atrazine removal from water by polycation–clay composites: Effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon*", Israel, p. 677.

Zhang, L.; Zhang, B.; Wu, T.; Sun, D. y Li, Y. (2015), "Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution", p. 118.



**Removal of bromophenol blue dye from aqueous solutions through the synthesis and characterization of a polymer-clay composite**

Journal:	<i>MRS Advances</i>
Manuscript ID	MRSAdv-2018-0103.R1
Manuscript Type:	Regular Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Remigio Reyes, Gabriela ; Instituto Tecnológico de Toluca, Division de Estudios de Posgrado e Investigación Illescas, Javier; Instituto Tecnológico de Toluca, Division de Estudios de Posgrado e Investigación Díaz-Nava, María del Carmen; Instituto Tecnológico de Toluca, Division de Estudios de Posgrado e Investigación
Keywords:	composite, biomaterial, adsorption, infrared (IR) spectroscopy



## Removal of bromophenol blue dye from aqueous solutions through the synthesis and characterization of a polymer-clay composite

Gabriela D. Remigio-Reyes, Javier Illescas\* and María del Carmen Díaz-Nava

*TecNM/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N, Ex Rancho la Virgen, CP 52149, Metepec, Estado de México, México.*

### ABSTRACT

*In this study, the synthesis of a clay-polymer composite was carried out by the in-situ polymerization method of two biopolymers, Alginate-Chitosan (Alg-Chit), with the intercalation of an organo-modified clay, for the removal of bromophenol blue dye (BP-Dye). For this purpose, a natural Montmorillonite clay from Mexico was modified with a cationic surfactant, in order to exchange the cations of the clay galleries with those of the surfactant, and to change its nature from hydrophilic to hydrophobic. Moreover, the synthesis of the copolymer was carried out using different ratios between both biopolymers. Once the copolymer was obtained, it was characterized through FTIR technique. On the other hand, the modified clay was used to obtain the polymer-clay composites using a ratio of 2%-wt of the homopolymer, and the obtained material was characterized with the same technique. Finally, a contact test was carried out by preparing a solution of BP-Dye at a concentration of 5 mg/L, with and without initial pH adjustment, for 1 h, in a bath at controlled room temperature and constant stirring (100 rpm). After this time, phases were separated, and the quantification of the dye was carried out by UV-Vis spectroscopy.*

### INTRODUCTION

Water is essential for life, its pollution is due to the incorporation of different types of matter, such as biological, physical and chemical pollutants, rendering it useless for its employment [1]. Currently, wastewater must receive a priority treatment before being discharged into the environment. It is important to note that some pollutants are very stable compounds, and difficult to oxidize by biological processes. One example of this kind of pollutants is synthetic dyes, which are soluble compounds in water, very resistant to degradation, and disrupting agents in the processes of aquatic life, mainly

because they inhibit the photosynthesis process that affects the biological activity of water bodies [2]. Specifically, BP-Dye (3,3,5,5-tetrabromophenol sulfonphthalein) is an acid dye derived from phthalein; in its acidic form, it has a yellow color and in its basic form is purple. It is widely used in the manufacture of cosmetics, textiles, as a lab indicator and in colorimetric and spectrophotometric tests [3]. The quantification of the BP-Dye is determined by UV-Vis spectroscopy, which is based on the measurement of the transmittance or absorbance, making it possible to determine the concentration of the dye in solution [4]. Therefore, in this study, a clay-polymer composite was synthesized by the *in-situ* copolymerization method of two biopolymers, Alginate and Chitosan, with the intercalation of an organo-modified clay, with the purpose to remove BP-Dye from aqueous solutions.

## EXPERIMENTAL

### Synthesis of the polymer matrix

The synthesis of the polymer matrix was carried out preparing a gelling solution, with different concentrations of chitosan (Table 1), which was dissolved in a solution of acetic acid 1%-wt and 4 g of  $\text{CaCl}_2$  at 40 °C and constant stirring for each concentration. On the other hand, a solution of alginate 2% w/v was dissolved in distilled water at 40 °C and 250 rpm. Subsequently, this solution was added dropwise in the gelling solution under gentle conditions of constant stirring and room temperature [5]; the obtained beads were left in agitation for a day to improve their crosslinking process. Finally, beads underwent a drying and grinding processes to be analyzed in an infrared absorption spectrophotometer with Fourier transform FTIR, Varian 640-IR

Table 1 Concentrations used for the synthesis of the copolymer

Sample	Alginate (w/v)	Chitosan (w/v)
1	2	0
2	2	0.5
3	2	1.0
4	2	2
5	2	2.5

### Synthesis of the composite

Composites were prepared according to the reported procedure [6], the modified clay was put in contact with deionized water by placing it in an ultrasonic bath for its exfoliation and dispersion for 3 h; then it was dripped to the alginate solution and after to the gelling solution. Synthesized beads were left for 2 h under continuous stirring; and finally, they were put at 4 °C for 24 h to guarantee their complete crosslinking process.

### Contact test

Afterwards, the contact test was carried out with the synthesized composites by preparing one BP-dye solution at 5 mg/L without initial adjustment of pH, and a second solution that was adjusted to a pH value of 3. The test was performed in duplicate for each solution, for 1 h in a bath at a controlled room temperature and constant stirring

(100 rpm). After this period of time, phases were separated, and dye concentration in the supernatant solution was quantified by means of the UV-Vis spectroscopy technique.

## RESULTS AND DISCUSSION

### FTIR characterization

Table 2 shows the most representative adsorption bands obtained from the FTIR characterization, which confirms the presence of both biopolymers.

Table 2 Wavenumber values for some of the most representative functionals groups in the copolymer matrix [7]

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Functional Group
3295 (s)	OH
1595(s)	COO
1413 (s)	COO
1030 (s)	C-O
818 (s)	Na-O

From these spectra, it was observed that the absorption band at 3295 cm<sup>-1</sup> increased in intensity when chitosan concentration was augmented, indicated by the stretching of the O-H bond. In addition, spectra also show some characteristic bands of alginate, one of them corresponding to the Na-O bond at 818 cm<sup>-1</sup>. Moreover, a band at 1595 cm<sup>-1</sup>, which resembles to the symmetric stretching vibrations of the COO<sup>-</sup> bond of the carboxylate group, which is in concordance to the literature [7], and the band at 1413 cm<sup>-1</sup> that is in correspondence to the symmetric stretching of the same group [8]. Finally, a band at 1030 cm<sup>-1</sup> was also observed, due to the symmetric stretching of the C-O bond of the pyranose ring [9, 10].

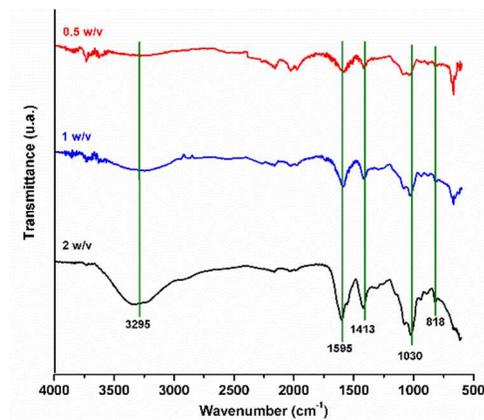


Figure 1 Infrared spectra of the Alg-Chit copolymer with different Chit concentrations: 0.5, 1 and 2 w/v

Table 3 shows the adsorption bands obtained from FTIR characterization for the polymer matrix with different Chitosan concentrations.

Table 3 Identification for functionals groups [7, 8]

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Functional Group
3400 (s)	O-H
1605(s) and 1414 (s)	COO-
1032(s)	C-O
1007 and 772 (s)	Si-O-Si

From Figure 2, it can be observed that the absorption band at 3400 cm<sup>-1</sup> indicates the stretching vibration of the O-H bond; besides, characteristic bands of sodium alginate at 1605 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the asymmetric stretching vibrations of the carboxylate group (-COO-), and also at 1414 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the symmetric stretching of this same group, were detected. It is noteworthy that these bands were also present in the spectrum of the composite. Finally, a band was observed at 1007 cm<sup>-1</sup> which corresponds to the stretching of the C-O bond of the pyranose ring [9,10].

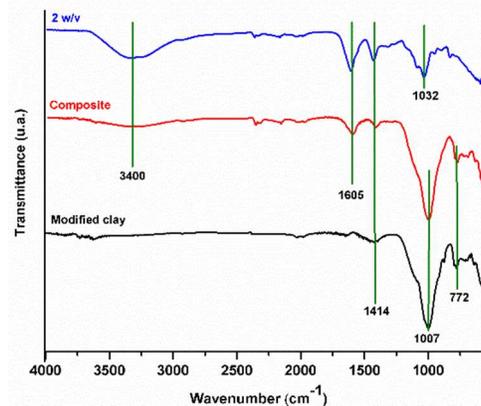


Figure 2 Comparison between FTIR spectra of the copolymer matrix, the composite and the organo-modified clay

### UV-Vis SPECTRA OF BP-DYE WITH AND WITHOUT pH ADJUSTMENT

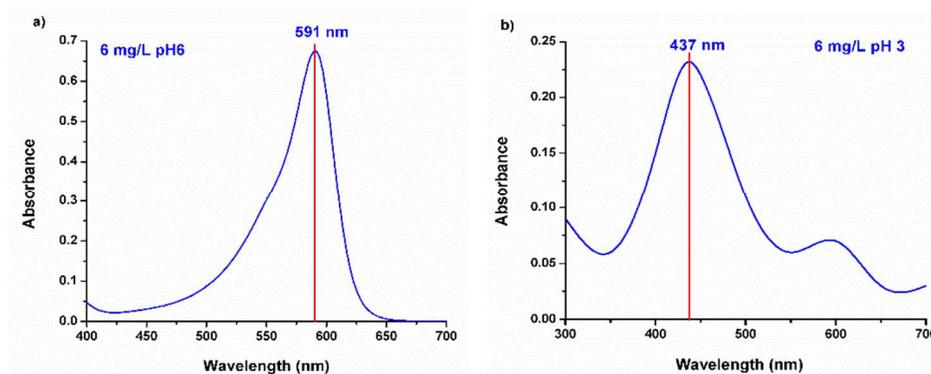


Figure 3 UV-Vis absorption spectra for BP-dye solution: a) without initial pH adjustment, and b) with pH adjustment

Table 4 shows some results corresponding to the BP-Dye contact test at 1 h, with and without pH adjustment.

In the case of the contact test for both, the composite and the copolymer matrix, it was observed that removal percentages were lower compared to the performed test without pH adjustment. In the case of the contact test with the organo-modified clay, it presented a dye removal capacity of 86% without pH adjustment of the solution, and 100% removal capacity with pH adjustment of the solution. This phenomenon could be attributed to the greatest number of protonated functional groups, which probably interacted with the sulfonic groups in the BP-Dye.

Table 4 BP-dye removal percentage from solutions with and without pH adjustment

Material	Removal percentage without initial pH adjustment (%)	Removal percentage with initial pH adjustment, pH = 3 (%)
Modified clay	86.58	100
Copolymer	5.02	46.37
Composite	0.02	52.23

## CONCLUSIONS

The synthesis of the composite was successfully achieved using the Alg-Chit copolymer with 2:2 %-w/v. By supporting an organo-modified clay in a copolymer matrix, the handle of the adsorbent material was easier, particularly in the case of the separation of the supernatants. The obtained results from the contact test indicated that this process is favored at a pH value of 3, due to the greatest number of protonated functional groups in the BP-Dye structure. From FTIR spectroscopy analysis, it was confirmed that the incorporation of the organo-modified clay into the polymer matrix was successfully achieved, since the characteristic bands of the clay and both biopolymers were present in the spectrum of the composite.

## ACKNOWLEDGMENTS

Gabriela D. Remigio Reyes is grateful to CONACyT for scholarship. We are also thankful to COMECyT for grants, to CONACyT for project “Cátedras CONACyT-3056”, and to Tecnológico Nacional de México (TecNM) for project 6592.18-P, for their financial support.

## REFERENCES

- [1] F. Kemmer and J. McCallion, *Manual del agua: su naturaleza, tratamiento y aplicaciones*, **1**, (1997).
- [2] N. Ríos, R. Carranza, R. García, A. Blanco, B. García and E. Mendizábal, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **14**, 5 (2013).
- [3] A. Shokrollahi and E. Zare, *Journal of Molecular Liquids*, **219**, 1165-1171 (2016).
- [4] D. Skoog, F. Holler and T. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, **12-13**, 303-366, (2001).
- [5] S. Bajpai and R. Tankhivale, *Reactive and functional polymers*, **66**, 645-658 (2005).
- [6] M. Diaz-Nava, M. Olguín and M. Solache-Ríos, *J. Incl Phenom Macrocycl Chem.*, **74**, 67-75 (2012).
- [7] M. Patel, M. AbouGhaly, J. Schryer-Praga and K. Chadwick, *Carbohydrate Polymers*, **155**, 362-371 (2017).
- [8] K. Baysal, A. Aroguz, Z. Adiguzel and B. Baysal, *International Journal of Biological Macromolecules*, **59**, 342-38 (2013).
- [9] R. Blanquicet, C. Flores, Y. González, E. Meza and J. Rodríguez, *Polímeros Ciencia y Tecnología*, **25**, 58-69 (2015).
- [10] N. de la Paz, M. Fernández, O. López, A. Noriega, C. García, D. Pérez, J. Tobella, Y. Montes de Oca and D. Díaz, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **13**(3), 103-116 (2012).

## ANEXOS



The Organizing Committee  
Acknowledges the Participation of

**Gabriela Diana Remigio Reyes**

in the XXVII International Materials Research Congress

  
Claudia Gutiérrez-Wing  
President (2017-2018)

 Sociedad Mexicana  
de Materiales A.C.

 MATERIALS RESEARCH SOCIETY®  
Advancing Materials. Improving the Quality of Life.