

S.E.P.

S.E.S.

Tec.N.M.

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA

**“MATERIALES ARCILLOSOS Y COMPOSITOS
(POLÍMERO-ARCILLOSOS) PARA LA REMOCIÓN
DEL COLORANTE ROJO 40”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:
M.C.A. ERIKA SAAVEDRA LABASTIDA
No. CONTROL: 0328D0607**

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

**CO-DIRECTOR:
DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ**

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, AGOSTO 2019.



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

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

Metepec, Méx., 02/julio/2019

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-755/2019

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 "Materiales arcillosos y compositos (polímero-arcillosos) para la remoción del colorante rojo 40", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctora en Ciencias Ambientales presenta la C. ERIKA SAAVEDRA LABASTIDA, con número de control 0328D0607 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad necesario para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DRA. MARÍA DEL CARMEN DÍAZ NAVA
DIRECTORA DE TESIS

DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS
MARTÍNEZ
CO DIRECTOR DE TESIS



DRA. CLAUDIA ROSARIO MURO URISTA

REVISORA

DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ
GALLEGOS
REVISORA

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

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DR. GUILLERMO CARBAJAL FRANCO

REVISOR

DR. GERARDO ZARAGOZA GALÁN
REVISOR

JLGR/magj



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





SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

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

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

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN

DEPI-395-791/2019

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. ERIKA SAAVEDRA LABASTIDA
CANDIDATA AL GRADO DE DOCTORA
EN CIENCIAS AMBIENTALES
P R E S E N T E.

De acuerdo con el Reglamento de Titulación del Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica de la Subsecretaría de Educación Superior de la Secretaría de Educación Pública y habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado "MATERIALES ARCILLOSOS Y COMPOSITOS (POLÍMERO - ARCILLOSOS) PARA LA REMOCIÓN DEL COLORANTE ROJO 40" la División de Estudios de Posgrado e Investigación concede autorización para que proceda a la impresión digital del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

"Educación, integridad y ciencia"

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



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN

JLGR/magj



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



DEDICATORIAS

A Dios, por permitirme alcanzar una meta más.

A mi hijo, por tu amor, por ser mi mayor motivación y por el valioso tiempo que sacrificamos para que pudiera lograr esta meta.

A mi esposo, por motivarme y apoyarme siempre, además de respetarme y hacerme sentir especial cada día, gracias por tu amor.

A mi familia, quienes han estado presentes en cada aspecto de mi vida, gracias por su amor y apoyo incondicional.

A mis amigos de posgrado, les agradezco su confianza, compañerismo y entusiasmo, han hecho inolvidable mi estadía de doctorado.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Investigación en Ingeniería Ambiental (LIIA) del Instituto Tecnológico de Toluca, por sus facilidades brindadas e infraestructura que hicieron posible la realización de esta investigación, así como al TecNM por el financiamiento a través del proyecto 6592.18-P.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo otorgado para realizar mis estudios de doctorado a través de la beca No. 248509, y al Proyecto 3056 de Cátedras CONACYT.

Especial agradecimiento a la Dra. María del Carmen Díaz Nava y al Dr. Francisco Javier Illescas Martínez, por permitirme ser parte de su equipo de trabajo, además de su dirección, apoyo y sus valiosos consejos para que este trabajo culminara exitosamente, pero sobre todo por su amistad.

Agradezco a la UNAM, en especial al Dr. Ernesto Rivera, por su valioso apoyo, también al Dr. Omar Novelo y al Fis. Josué Romero por su asistencia en las micrografías del MEB. Así mismo, a la Dra. Eriseth Reyes por su asistentecia en los análisis termogravimétricos.

Del ININ, al Dr. Marcos Solache por su asistencia y discusión en los difractogramas, pero también por sus asesorías y consejos de adsorción.

A mis revisores, la Dra. Claudia Muro Urista, Dr. Guillermo Carbajal Franco, Dra. María Sonia Mireya Marartínez Gallegos, Dr. Gerardo Zaragoza Galán, por sus observaciones y aportaciones.

RESUMEN

Diferentes industrias utilizan una gran cantidad de colorantes sintéticos, de los cuales una parte está presente en los efluentes de descarga. Éstos son persistentes aún después de un tratamiento convencional, por esta razón se vierten directamente a los cuerpos de agua sin recibir un tratamiento, generando un grave problema ambiental. Existen varias tecnologías de tratamiento para su remoción, entre las que destaca la adsorción porque es una técnica eficiente y de bajo costo debido a que emplea diferentes materiales adsorbentes, tales como las organo-arcillas las cuales han presentado buenas características como adsorbentes de distintos contaminantes orgánicos; sin embargo, la desventaja que presentan es su tamaño coloidal, lo que afecta su aplicación a nivel industrial, por esta razón se han buscado nuevos materiales que aprovechen e incrementen las ventajas de las organo-arcillas, tal es el caso de los compositos polímero-arcillosos, los cuales consisten en partículas de arcilla dispersas en una matriz polimérica. Dichos materiales han generado gran interés por su capacidad para remover diferentes contaminantes orgánicos, así como resistencia mecánica a los fluidos.

Con el propósito de ofrecer una alternativa para la remoción de colorantes azoicos, los cuales son los más empleados entre los colorantes sintéticos, este estudio se enfoca en evaluar el proceso de adsorción de un colorante azoico, Rojo No. 40 (R40), en solución acuosa con dos materiales arcillosos y con sus compositos. Para este propósito, a una bentonita natural se le calculó su capacidad de intercambio catiónico (CIC) y se modificó con el tensoactivo catiónico bromuro de hexadeciltrimetilamonio, dicha organo-bentonita se identificó como OB. Además, se empleó una organo-montmorillonita comercial, la cual está modificada con un surfactante catiónico de una sal de dimetil dialquil (C_{14} - C_{18}) amina, la cual se identificó como OM. Estas arcillas, modificadas orgánicamente, también se utilizaron para la síntesis de dos series de compositos, empleando como matriz al biopolímero alginato, los compositos de la organo-bentonita se identificaron como COB y los compositos sintetizados con la organo-montmorillonita se identificaron

como COM; asimismo, se obtuvieron compositos húmedos (H) y secos (S). Los materiales adsorbentes se caracterizaron por medio de Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (IRTF), análisis termogravimétrico (ATG), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EED). Posteriormente, se realizaron estudios de cinética e isothermas en sistemas discontinuos, con soluciones del colorante a diferentes concentraciones, sin ajuste de pH. Se evaluaron algunos parámetros, como la variación del valor de pH de la solución y la concentración del colorante con los compositos. La quimisorción fue considerada como el principal mecanismo que sigue los procesos de adsorción del colorante R40. Los resultados demostraron que el modelo cinético que mejor describe el proceso de adsorción del colorante fue el de pseudo-segundo orden, con las organo-arcillas y también con sus compositos húmedos y secos. Finalmente, las isothermas de Freundlich y Langmuir-Freundlich fueron los modelos de isothermas que mejor describieron el comportamiento de los compositos tanto húmedos como secos.

ABSTRACT

Different industries use a great amount of synthetic dyes; from them, a part is present in the discharge effluents. Those are persistent pollutants even after a conventional treatment; for this reason, they are poured directly into the bodies of water without any further treatment, generating a serious environmental problem. There are several treatment technologies for their removal; from them, adsorption is one of the most employed, since it is an efficient and low-cost technique because it uses different adsorbent materials, such as organo-clays, which have presented good characteristics as adsorbents of different organic pollutants. Nevertheless, their disadvantage is their colloidal size, which affects their application at industrial level; for this reason, there is a constant search for new materials that take advantage from benefits of organo-clays. One of these examples are polymer composites, which consists of clay particles dispersed in a polymer matrix. These materials have generated great interest for their ability to remove different organic pollutants, and also because of their mechanical resistance to a great amount of different environments.

For this purpose, this study has focused on the evaluation of the adsorption process of an azo dye, namely Allura Red, also called Red No. 40 (R40), in aqueous solution with two different clay materials and their composites. Firstly, a natural bentonite was employed and its cation exchange capacity (CEC) was calculated; afterwards, it was modified with the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br), and the obtained material was identified as organo-bentonite (OB). In addition, a commercial organo-montmorillonite was also used, which was modified with a dimethyldialkylamine salt, and it was identified as OM. These organically-modified clays were also used for the synthesis of two series of clay polymer composites, employing alginate as the biopolymer matrix. These organo-bentonite composites were identified as COB, and the synthesized composites with the organo-montmorillonite were identified as COM.

It is important to mention that both types of composites, wet (H) and dry (S), were obtained. The adsorbent materials were characterized by means of Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and X-rays energy dispersive spectroscopy (EDS). Subsequently, kinetics and isothermal studies were performed in discontinuous systems, with dye solutions at different concentrations without pH adjustment. After, some parameters were evaluated, such as the variation of the pH value of the solution and the concentration of the dye with the organo-clays and their composites. From these set of results, chemisorption was considered as the main mechanism that follows the adsorption processes of the R40 dye. Also, results showed that the kinetics model that best described the adsorption process of the dye was the pseudo-second-order, in the case of the organo-clays, and also for their wet and dry composites. Finally, the Freundlich and Langmuir-Freundlich isotherms were the models that best described the behavior of wet and dry composites.

ÍNDICE

	Pág.
Introducción.....	1
1. Fundamentos.....	4
1.1 Colorantes.....	4
1.2 Clasificación de los colorantes sintéticos.....	4
1.2.1 Colorantes azoicos.....	5
1.2.2 Colorante Rojo No. 40 (R40).....	6
1.3 Problemática ambiental causada por colorantes.....	8
1.4 Métodos para remover colorantes de efluentes residuales.....	9
1.5 Adsorción.....	13
1.6 Arcillas.....	15
1.7 Compositos.....	28
1.7.1 Fase dispersa.....	28
1.7.2 Fase continua (matrices poliméricas).....	29
1.7.2.1 Alginato.....	29
1.8 Cinética de adsorción.....	35
1.8.1 Modelo de pseudo-primer orden (Lagergren).....	35
1.8.2 Modelo de segundo orden (Elovich).....	36
1.8.3 Modelo de pseudo-segundo orden (Ho-McKay).....	37
1.8.4 Modelo de difusión intrapartícula.....	37
1.9 Isotermas de adsorción.....	38
1.9.1 Isoterma de Langmuir.....	39
1.9.2 Isoterma de Freundlich.....	40
1.9.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich.....	41
1.10 Cuantificación del colorante por espectroscopia UV-Vis.....	41
1.11 Técnicas de caracterización.....	42
1.11.1 Difracción de rayos X (DRX).....	42
1.11.2 Espectroscopia Infrarroja (IRTF).....	42
1.11.3 Análisis termogravimétrico (ATG).....	43
1.11.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	44
1.11.5 Espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EED).....	44
1.11.6 Punto de carga cero (pH_{Pzc}).....	45
2. Método.....	46
2.1 Arcilla tipo bentonita.....	47
2.2 Capacidad de intercambio catiónico de la arcilla natural.....	47
2.3 Obtención de la organo-bentonita (OB).....	47
2.4 Síntesis de los compositos polímero-arcillosos.....	48
2.4.1 Compositos húmedos.....	48
2.4.2 Compositos secos.....	49
2.5 Caracterización de los materiales adsorbentes.....	49
2.5.1 Difracción de rayos X (DRX).....	49
2.5.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF).....	49
2.5.3 Análisis termogravimétrico (ATG).....	49
2.5.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EED).....	50

2.5.5	Punto de carga cero (pH_{Pzc}).....	50
2.6	Cuantificación del colorante R40 por UV-Vis.....	51
2.7	Experimentos de adsorción en sistema en lotes del colorante R40.....	51
2.7.1	Cinética de adsorción de R40.....	51
2.7.2	Modelos cinéticos.....	52
2.7.3	Isotermas de adsorción.....	52
2.7.4	Modelos de isotermas de adsorción.....	53
2.8	Efecto del pH en la remoción del colorante R40.....	53
3.	Resultados.....	54
3.1	Arcilla tipo bentonita.....	54
3.2	Capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	54
3.3	Obtención de la organo-bentonita (OB).....	55
3.4	Síntesis de los compositos polímero-arcillosos.....	56
3.5	Caracterización de los materiales adsorbentes.....	58
3.5.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	58
3.5.2	Análisis de espectroscopia infrarroja de transformada de fourier (IRTF).....	59
3.5.3	Análisis termogravimétrico (ATG).....	63
3.5.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	67
3.5.5	Espectroscopia de rayos x de energía dispersa (EED).....	72
3.5.6	Punto de carga cero (pH_{Pzc}).....	74
3.5.7	Cuantificación del colorante R40 por UV-Vis.....	76
3.6	Cinéticas de adsorción.....	78
3.6.1	Remoción del colorante R40 con las organo-arcillas.....	78
3.6.2	Remoción del colorante R40 con los compositos húmedos y secos.....	80
3.7	Modelos cinéticos de adsorción.....	82
3.8	Isotermas de adsorción con las organo-arcillas y los compositos húmedos y secos.....	85
3.9	Modelos de isotermas.....	87
3.10	Efecto del pH en la remoción del colorante R40.....	88
	Conclusiones.....	93
	Referencias.....	96
	Anexo I. Artículo publicado.....	109
	Anexo II. Polymat contributions 2017.....	110
	Anexo III. Constancia congreso ININ 2016.....	111
	Anexo IV. Constancia Congreso Polymat 2017.....	112

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1 Clasificación de colorantes según la estructura química, adaptada de Yagub <i>et al.</i> , 2014.....	5
Tabla 1.2 Propiedades del colorante Rojo No. 40 (R40).....	7
Tabla 1.3 Ventajas y desventajas de métodos para remover colorantes (Salleh <i>et al.</i> , 2011; Yagub <i>et al.</i> , 2014; Ngulube <i>et al.</i> , 2017).....	12
Tabla 1.4 Aplicación de arcillas para la remoción de colorantes.....	25
Tabla 1.5 Remoción de colorantes de soluciones acuosas con compositos..	34
Tabla 2.1 Materiales adsorbentes.....	52
Tabla 3.1 Comparación de la CIC de diferentes minerales arcillosos.....	55
Tabla 3.2 Análisis de EDS de la bentonita natural (BN), organo-bentonita (OB) y organo-montmorillonita (OM).....	73
Tabla 3.3 Análisis de EDS de los compositos polímero-arcillosos.....	74
Tabla 3.4 Punto de carga cero de algunos materiales informados.....	75
Tabla 3.5 Parámetros de adsorción de los modelos cinéticos para la adsorción de colorante R40	83
Tabla 3.6 Constantes calculadas de Langmuir, Freundlich y L-F de la adsorción de colorante R40.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Estructura química del colorante Rojo No. 40 (R40).....	6
Figura 1.2 Estructura T:O:T de una arcilla tipo bentonita (Tuesta <i>et al.</i> , 2005).....	16
Figura 1.3 Clasificación de las arcillas naturales (Kotal y Bhowmick, 2015).....	23
Figura 1.4 Estructura del surfactante catiónico de bromuro de hexadeciltrimetilamonio, HDTMA-Br (Park <i>et al.</i> , 2011).....	26
Figura 1.5 Representaciones a escala de (a) monocapa, (b) bicapa y (c) los arreglos interlaminares tipo parafina del HDTMA en arcillas (Slade y Gates, 2004).....	27
Figura 1.6 Estructura molecular del alginato de sodio (Liu <i>et al.</i> , 2009).....	30
Figura 1.7 a) Representación esquemática de la asociación de las secuencias poligulurónicas por calcio, b) arreglo tipo caja de huevo (Zia <i>et al.</i> , 2015).....	30
Figura 1.8 Tipos de compositos poliméricos (Zafar <i>et al.</i> , 2016).....	32
Figura 1.9 Proceso de formación del composito (Kotal y Bhowmick, 2015).....	33
Figura 2.1 Método experimental.....	46
Figura 3.1 a) Bentonita natural (BN) y b) Organo-montmorillonita (OM).....	54
Figura 3.2 Organo-bentonita (OB).....	56
Figura 3.3 Compositos sintetizados: a) COB _H , b) COM _H , d) COB _S , e) COM _S , y las perlas de alginato de sodio c) PAS _H y f) PAS _S	56
Figura 3.4 Patrones de DRX de la bentonita natural (BN), organo-bentonita (OB) y de la organo-montmorillonita (OM).....	58
Figura 3.5 Espectros IRTF de bentonita natural (BN), organo-bentonita (OB) y el surfactante catiónico HDTMA-Br.....	60
Figura 3.6 Espectros IRTF de los compositos de organo-bentonita (COB), compositos de organo-montmorillonita (COM) y de alginato de sodio (AS).....	61
Figura 3.7 Espectros IRTF de los minerales de arcilla organo-modificadas. a) organo-bentonita (OB) y b) organo-montmorillonita (OM), antes y después de la adsorción de colorante R40.....	62
Figura 3.8 Espectros IRTF de los compositos sintetizados. a) Composito de organo-bentonita (COB) y composito de organo-montmorillonita (COM), antes y después de la adsorción de colorante R40 (COB-R40) y (COM-R40).....	63
Figura 3.9 Análisis ATG de la bentonita natural (BN), de la organo-bentonita OB) y de la organo-montmorillonita (OM).....	64
Figura 3.10 Análisis ATG de los compositos de la organo-bentonita (COB), de la organo-montmorillonita (COM) y de las perlas de alginato (PA).....	67
Figura 3.11 Imágenes MEB de la BN tomadas a: a) 100X y c) 500X, y de la OB tomadas a b)100X y d) 500X.....	68
Figura 3.12 Imágenes MEB de la OB después de la adsorción de colorante R40, tomadas a: a) 100X, b) 500X, c)1000X y d) 2500X	69

Figura 3.13	Imágenes MEB de la OM antes de la adsorción de colorante R40 tomadas a: a) 100X c) 500X y e) 2500X, y de la OM después de la adsorción del colorante R40 tomadas a: b)100X, d) 500X y f) 2500X.....	70
Figura 3.14	Imágenes MEB de la perla de AS tomadas a: a) 50X y d) 2500X, y de los COB tomadas a: b) 100X e) 2500X, y COM a c) 100X y f) 2500X.....	71
Figura 3.15	Imágenes MEB después de la adsorción de colorante R40 del composito de COB tomadas a: a) 70X y c) 2500X, y de los COM tomadas a: b) 70X y d) 2500X	72
Figura 3.16	Punto de carga cero (pH_{Pzc}) de las organo-arcillas, de los compositos y de las perlas de alginato.....	75
Figura 3.17	Espectros de absorción para bajas concentraciones de colorante R40.....	76
Figura 3.18	Espectros de absorción para altas concentraciones de colorante R40.....	77
Figura 3.19	Curva de calibración con concentraciones de 2 a 10 (mg/L) de colorante R40.....	77
Figura 3.20	Curva de calibración con concentraciones de 10 a 100 (mg/L) de colorante R40.....	78
Figura 3.21	Cinética de adsorción para el colorante R40 con la bentonita natural (BN), organo-bentonita (OB) y la organo-montmorillonita comercial (OM).....	80
Figura 3.22	Cinética de adsorción para el colorante R40 en solución con los compositos de COB _H , COM _H , COB _S y COM _S	81
Figura 3.23	Vista transversal de a) COM _H (4X), b) COM _S (10X), c) COB _H (4X) y d) COB _S (10X).....	84
Figura 3.24	Modelo cinético de difusión intrapartícula ajustada a los datos experimentales de las organo-arcillas y a los compositos polímero-arcillosos.....	85
Figura 3.25	Isotermas de adsorción del colorante R40 con las organo-arcillas y con los compositos polímero-arcillosos.....	87
Figura 3.26	Efecto del pH en la remoción del colorante R40 con los diferentes materiales adsorbentes.....	89
Figura 3.27	Estructuras más estables del colorante R40 a diferentes valores de pH (Bevziuk <i>et al.</i> , 2017).....	90
Figura 3.28	Soluciones acuosas de colorante R40 (10 mg/L) a pH a) 2, b) 3, c) 5, d) 7, e) 9, f) 10 y g) 12.....	90
Figura 3.29	Espectros de absorción del colorante R40 (10 mg/L) a diferentes valores de pH.....	91

INTRODUCCIÓN

El aumento de la población y el crecimiento industrial ha tenido como consecuencia las descargas de diferentes contaminantes en el medio ambiente (Barreca *et al.*, 2014). Entre estos se encuentran los colorantes sintéticos, los cuales han generado un problema mundial de contaminación (Ghaedi y Vafaei, 2017), ya que no se tiene control sobre las concentraciones máximas permitidas, por lo que las descargas de aguas residuales con colorantes sintéticos devalúan la naturaleza estética de los cuerpos de agua, dando lugar a variaciones anormales en el medio acuático (Oladipo y Gazi, 2014; Belhouchat *et al.*, 2017).

Existen varios métodos de tratamiento de aguas residuales que se han aplicado para la eliminación de colorante en soluciones acuosas, entre los que destaca la adsorción, debido a que es uno de los métodos más simples, efectivos y económicos (Yagub *et al.*, 2014). La eficacia del proceso de adsorción para la remoción de colorantes depende en gran medida del adsorbente utilizado. Varios adsorbentes disponibles comercialmente tienen una alta capacidad de adsorción (Tabla 1.1); no obstante, para ser industrialmente aceptables deben ser eficientes y ecológicos, pero además abundantemente disponibles (Belhouchat *et al.*, 2017). Una opción prometedora es el uso de arcillas naturales, debido a su relativa abundancia y su bajo costo; además, tienen la posibilidad de modificar sus superficies para aumentar su afinidad por adsorbatos específicos potencializando su capacidad de adsorción (Lezehari *et al.*, 2010). Sin embargo, la recuperación y la regeneración de estos adsorbentes a base de arcilla puede resultar difícil debido a sus dimensiones coloidales, disminuyendo su uso industrial, ya que el tamaño de partícula adecuado de los materiales adsorbentes es una variable importante para su aplicación a gran escala. Una alternativa efectiva es la encapsulación de partículas de arcilla en una matriz polimérica para obtener materiales compuestos, también conocidos como composites, los cuales son de bajo costo, presentan dimensiones adecuadas y tienen capacidades efectivas de adsorción (Zafar *et al.*, 2016).

Dichos materiales han ganado gran interés debido a su potencial aplicación en el tratamiento de aguas residuales. Existe una gran variedad de composites, incluyendo los composites polímero-arcillosos, los cuales han exhibido capacidades de adsorción para algunos colorantes (Abou Taleb *et al.*, 2012). Entre los polímeros que se han empleado en la síntesis de estos materiales se encuentra el alginato, el cual, al ser combinado con una arcilla, brinda estabilidad térmica y mecánica, además de simplificar el proceso de separación en comparación con las arcillas (Djebri *et al.*, 2016). Asimismo, modificar la arcilla con un surfactante aumenta la actividad antimicrobiana cuando se compara con la de los componentes individuales (Han *et al.* 2010), además de incrementar las capacidades de adsorción de compuestos orgánicos (Belhouchat *et al.*, 2017).

Dado lo anterior, el objetivo general de este trabajo fue modificar una arcilla tipo bentonita con una sal cuaternaria de amonio, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br), y sintetizar composites polímero-arcillosos a partir del biopolímero de alginato con la bentonita modificada y con una organo-montmorillonita comercial modificada con una sal de dimetildialquilamonio para la evaluación de sus propiedades adsorbentes mediante un estudio sistemático que permitió determinar el comportamiento de adsorción en condiciones controladas de agitación y temperatura (sistema en lote) del colorante azoico Rojo No. 40 (R40) presente en medio acuoso.

Para cumplir este objetivo se planteó la siguiente hipótesis:

“Las arcillas modificadas con diferentes surfactantes, cuando se encuentran soportadas en una matriz polimérica biodegradable, presentan mejores propiedades de adsorción del colorante R40 presente en solución acuosa, con respecto a las propiedades de adsorción que presentan las organo-arcillas que se ponen en contacto directamente con soluciones acuosas del colorante R40”.

De tal modo, que el método utilizado en este trabajo se enfocó en obtener arcillas modificadas y sus compositos polímero-arcillosos en fase húmeda y seca, así como de perlas de alginato también en ambas fases; además, se analizó el punto de carga cero para cada material y se evaluó el efecto del pH en la remoción del colorante sintético R40, en condiciones controladas de agitación y temperatura (sistema en lote). Cabe destacar que la remoción de este colorante no ha sido reportada en la literatura con estos materiales.

El presente trabajo se encuentra estructurado con los siguientes apartados:

En el apartado 1 se citan aspectos generales de la contaminación del agua por colorantes, así como las principales técnicas de tratamiento para su eliminación; se describen las características de las organo-arcillas y de los compositos, así como su aplicación como un material adsorbente. También, se dan los fundamentos de las técnicas de caracterización (CIC, DRX, IRTF, ATG, MEB-EED y pH_{PZC}). Se aborda de manera integral el proceso de adsorción, incluyendo los fundamentos de los modelos matemáticos que se emplean para evaluar dicho proceso. En el apartado 2 se detallan las etapas experimentales realizadas, así como las técnicas analíticas e instrumentos utilizados en la realización de los experimentos. En el apartado 3 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales en estudio; asimismo, su evaluación en la adsorción del colorante R40, y finalmente el efecto del pH de la solución del colorante en la adsorción. En el apartado 4, se presentan las conclusiones y finalmente las referencias consultadas (apartado 5) y los anexos.

1. FUNDAMENTOS

1.1 Colorantes

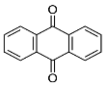
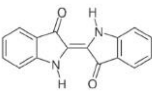
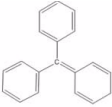
Los colorantes son compuestos químicos que dan color a diferentes superficies o tejidos (Yagub *et al.*, 2014), éstos son ampliamente utilizados en distintas aplicaciones industriales, debido a que adicionan valor a diferentes productos y al mismo tiempo los hacen más atractivos para los consumidores (Umer Abdullah *et al.*, 2008; Wan Ngah *et al.*, 2011).

Los colorantes pueden ser de origen natural o sintético. Los colorantes naturales tienen menor fuerza de tinción que los sintéticos, existen en menor número de matices y presentan una menor estabilidad. Los colorantes sintéticos son sustancias obtenidas mediante una síntesis química, cuya estructura no corresponde con ninguna sustancia presente en la naturaleza de forma natural. Generalmente están conformados por moléculas orgánicas complejas que presentan en su estructura grupos cromóforos que le confieren una determinada coloración ya que hacen que la molécula absorba en la región visible del espectro electromagnético, debido a la secuencias de átomos unidos por los dobles enlaces ya sea en cadenas o anillos acoplados con una cadena lateral para que haya resonancia y así se pueda impartir color (Gutiérrez *et al.*, 2011). También se encuentran los grupos auxocromos los cuales determinan la intensidad del colorante (Moussavi y Mahmoudi, 2009).

1.2 Clasificación de los colorantes sintéticos

Hay varias maneras de clasificar a los colorantes comerciales, algunas son por su estructura, color y métodos de aplicación (Clarke y Anliker, 1980). En la Tabla 1.1 se presenta la clasificación basada en la estructura química de las clases comunes de los colorantes.

Tabla 1.1 Clasificación de colorantes según la estructura química, adaptada de Yagub *et al.* (2014).

Colorante	Grupo cromóforo
Azo	-N=N-
Antraquinona	
Indigoides	
Nitroso	-N=O
Nitro	
Triarilmetano	

De los colorantes sintéticos, el grupo más comercializado son los de tipo azoico, por sus características de estabilidad, sus tonos brillantes, relativo bajo costo y son de simple fabricación (Singh *et al.*, 2015).

1.2.1 Colorantes azoicos

Los colorantes azoicos contienen al menos un doble enlace nitrógeno-nitrógeno (N=N) como grupo cromóforo. Los colorantes monoazoicos tienen sólo un doble enlace (N=N), mientras que los colorantes diazo y triazo contienen dos y tres dobles enlaces (N=N), respectivamente, que están generalmente unidos a anillos de benceno y/o anillos de naftaleno, pero también pueden estar unidos a heterociclos aromáticos o grupos alifáticos enolizables con grupos laterales -OH y -SO₃H que aumentan su solubilidad en agua (Solís *et al.*, 2012) y otros disolventes polares (Edison *et al.*, 2016). Los cambios de color son causados por el cambio en el grado de deslocalización de los electrones. Una mayor deslocalización desplaza la

absorción máxima a longitudes de onda más largas y hace que la luz se absorba en el intervalo del color rojo (desplazamiento batocrómico), mientras que menos deslocalización desplaza la absorción máxima a longitudes de onda más cortas. Debido a la diversidad de componentes disponibles para su síntesis, existe un gran número de colorantes azoicos estructuralmente diferentes (Al-Rubaie y Mhessn, 2012). Se utilizan especialmente como indicadores ácido-base, también utilizados en cepas biológicas y colorantes comerciales para industrias de textiles, de papel, de curtido de cuero, en el procesamiento de alimentos, de plásticos, de cosméticos, de caucho, de impresión y de tintura, entre otras (Yagub *et al.*, 2014). En la industria de cosméticos, farmacéutica y alimentaria, uno de los colorantes azoicos más utilizado es el colorante rojo No. 40, ya que el color crea expectativas de sabor y calidad en sus productos (Ensuncho *et al.*, 2012).

1.2.2 Colorante Rojo No. 40 (R40)

El colorante rojo No. 40 (R40) o aditivo alimentario E129 (Figura 1.1) es un colorante monoazoico, éste proporciona un color rojo característico a varios tipos de alimentos (bebidas frías, coberturas de dulces, helados y dulces), tabletas farmacéuticas, cosméticos (Al-Shabib *et al.*, 2018).

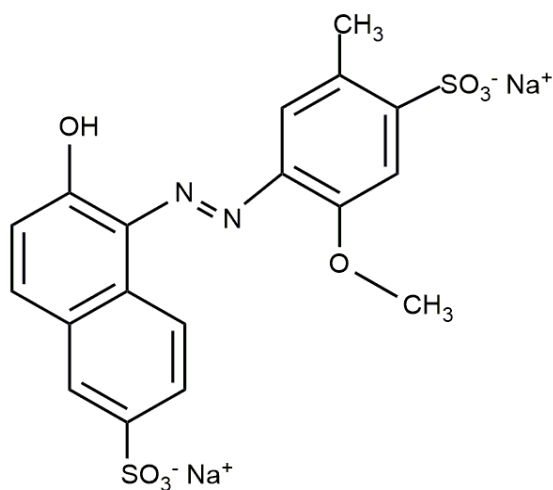


Figura 1.1 Estructura química del colorante Rojo No. 40 (R40).

El R40 es estable en medios ácidos tales como el cítrico, el acético, el málico y el tartárico; también es estable en medios básicos, entre otros el bicarbonato de sodio, el carbonato de sodio y el hidróxido de amonio, con excepción del hidróxido de sodio en donde presenta una decoloración considerable (Tecno Productos, 2014), algunas de sus propiedades se presentan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Propiedades del colorante Rojo No. 40 (R40).

Propiedades	
Nombre técnico Nombre común	Colorante orgánico-sintético Rojo No. 40 Rojo Allura AC
Nombre químico (IUPAC)	6-hidroxi-5-[(2-metoxi-5-metil-4-sulfofenil)azo]-2-naftalensulfonato disódico
Sinónimos	CI Food Red 17, Rojo AC, Allura Red AC
Fórmula molecular	$C_{18}H_{14}N_2O_8S_2Na_2$
Nombre químico	Sal disódica del ácido 6-hidroxi-5-[(2-metoxi-5-metil-4-sulfofenil)azo]-2-naftalen sulfónico
Punto de fusión	Superior a los 300 °C
Valor máximo de absorbancia	Alrededor de 500 nm
Estado físico	Polvo fino homogéneo de color rojo amarillento a café rojizo, inodoro, muy higroscópico, libre de materia extraña
Origen	Compuesto derivado del carbono, obtenido por síntesis química y que se emplea como aditivo de color (NOM-038-SSA1-1993)
Color INDEX (C.I.)	16035
No. CAS	25956-17-6
Número E (CEE)	E129
Peso molecular	496.43 g/mol
Solubilidad en agua	muy soluble en agua (22 g / 100 mL)

1.3 Problemática ambiental causada por colorantes

Los colorantes sintéticos de tipo azoico se encuentran entre los contaminantes más problemáticos, ya que éstos sobrepasaron el papel de los colorantes naturales, debido a su bajo costo de producción y a la mejora en sus características, lo que ha ocasionado un mayor consumo de éstos sobre colorantes naturales para la mayoría de las aplicaciones industriales (Wan Ngah *et al.*, 2011; Hameed e Ismail., 2018).

Se estima que en la producción mundial de colorantes orgánicos, 50,000 toneladas se pierden en los efluentes durante la aplicación y la fabricación (Al-Rubaie y Mhessn, 2012). Su presencia en los cuerpos de agua, incluso en concentraciones mínimas, como por ejemplo 1 mg/L, no sólo provoca daños estéticos desagradables (Crini y Badot, 2008; Thiam *et al.*, 2015), también reducen la penetración de la luz solar y alteran los metabolitos biológicos que causan la destrucción de las comunidades acuáticas presentes en el ecosistema (Gupta y Suhas, 2009; Rafatullah *et al.*, 2010).

Esto ocurre porque los colorantes tienen estructuras moleculares complejas que los hace más estables a la luz, al calor, a los agentes oxidantes y difíciles de biodegradar; por lo tanto, se acumulan en la naturaleza presentando toxicidad y potencial carcinogénico provocando una alteración en los procesos de los metabolismos biológicos, causando la destrucción de las comunidades acuáticas presentes en los ecosistemas (Gupta y Suhas, 2009; Dinu *et al.*, 2017). Debido a que los colorantes sintéticos son altamente recalcitrantes a los métodos convencionales biológicos y fisicoquímicos en las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales (Hunger, 2003), se requieren métodos de tratamientos más eficientes para su eliminación de los efluentes industriales antes de ser descargados a los cuerpos de agua (Thiam *et al.*, 2015).

1.4 Métodos para remover colorantes de efluentes residuales

Existen numerosos métodos para eliminar los colorantes de los efluentes de aguas residuales, los cuales varían en efectividad, costo e impacto ambiental indeseable (Chatterjee *et al.*, 2009; Belhouchat *et al.*, 2017). Además, cada uno de estos métodos tiene limitaciones inherentes (Zhou *et al.*, 2014). Los métodos pueden dividirse en tres tipos de tratamiento: físicos, químicos y biológicos (Ghoreishi y Haghighi, 2003). La Tabla 1.3 muestra algunos de los tratamientos más estudiados, así como sus ventajas y desventajas en la eliminación de colorantes.

Entre los métodos más utilizados en la remediación ambiental para la eliminación de colorantes, en especial aquellos que persisten a los tratamientos biológicos convencionales, la adsorción es preferida con respecto a otras técnicas en términos de flexibilidad y simplicidad de diseño, de costo inicial y de facilidad de operación (Crini y Badot, 2008; Dąbrowski *et al.*, 2005). Además, es uno de los procesos de tratamiento más efectivos que hoy en día las industrias utilizan para la reducción de contaminantes orgánicos e inorgánicos de sus efluentes (Kant, 2012; Li *et al.*, 2013).

Tabla 1.3 Ventajas y desventajas de los métodos para remover colorantes (Salleh *et al.*, 2011; Yagub *et al.*, 2014; Ngulube *et al.*, 2017).

Tratamientos	Método	Ventajas	Desventajas
Químicos	Proceso oxidativo H_2O_2 + sales de Fe (II) (reactivo de Fenton)	Simplicidad de aplicación El reactivo de Fenton es un medio químico adecuado	(H_2O) necesita ser activado por algunos medios
	Ozonización	El ozono puede ser aplicado en su estado gaseoso y no aumenta el volumen de aguas residuales y lodos	Generación de lodos Vida media corta (20 min)
	Fotoquímico El hipoclorito de sodio (NaOCl) Destrucción electroquímica	No se producen lodos y se reducen en gran medida los malos olores Inicia y acelera la escisión azo-enlace Ningún consumo de productos químicos ni acumulación de lodo	Formación de subproductos Liberación de aminas aromáticas Relativamente altos caudales causan una disminución directa en la eliminación de colorantes
Biológicos	Decoloración por hongos de la pudrición blanca	Los hongos de la pudrición blanca son capaces de degradar colorantes usando enzimas	La producción de enzimas también ha demostrado ser poco fiable
	Otros cultivos microbianos (bacterias mixtas)	Decolorado en 24-30 h	En condiciones aerobias, los colorantes azo no se metabolizan fácilmente
	Adsorción por biomasa microbiana viva / muerta	Ciertos colorantes tienen una afinidad particular para la unión con especies microbianas	No es eficaz para todos los colorantes
	Sistemas anaerobios de biorremediación colorante-textil	Permite que los colorantes azo y otros, solubles en agua, sean decolorados	La degradación anaeróbica produce metano y sulfuro de hidrógeno
Fisicoquímicos	Adsorción por carbón activado	Buena eliminación de una gran variedad de colorantes	Muy caro
	Filtración de membrana	Elimina todos los tipos de colorantes	Producción concentrada de lodos
	Intercambio iónico	Regeneración: sin pérdida de adsorbente	No es eficaz para todos los colorantes
	Irradiación	Oxidación efectiva a escala de laboratorio	Requiere una gran cantidad de O_2 disuelto
	Coagulación electrocinética	Económicamente factible	Alta producción de lodos

1.5 Adsorción

El concepto de adsorción se refiere a la acumulación de una sustancia en la interfase líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido o líquido-sólido, siendo el último caso el del tratamiento de aguas. La sustancia acumulada en la interfase se denomina adsorbato y la fase a la que se adhiere se denomina adsorbente (Weber, 1979; Maron y Prutton, 2008; Dabrowski *et al.*, 2005).

Dependiendo del tipo de atracciones entre el adsorbato y el adsorbente, la adsorción se puede dividir en dos tipos: la primera es la adsorción física también conocida como fisisorción, la cual se caracteriza por fuerzas intermoleculares tipo Van der Waals entre el adsorbato y adsorbente, en la mayoría de los casos éste fenómeno es reversible (Allen y Koumanova, 2005). La segunda es la adsorción química o quimisorción, la cual se caracteriza por la formación de enlaces químicos entre moléculas o iones del adsorbato y la superficie del adsorbente debido a enlaces covalentes, alta energía de activación y generalmente es no reversible.

El proceso de adsorción líquido-sólido se describe mediante 4 pasos consecutivos (Ho *et al.*, 2000):

1. Transporte del adsorbato de la fase líquida hacia la partículas de adsorbente.
2. Difusión de película o difusión externa: se lleva a cabo a través de la película líquida que rodea las partículas de adsorbente.
3. Difusión intrapartícula: es la difusión del adsorbato en el líquido al interior del material adsorbente en los poros (difusión de 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 mediante la interacción energética entre las moléculas del adsorbato y los sitios de adsorción final del adsorbente.

Algunos factores que influyen en la eficiencia del proceso de adsorción son la interacción adsorbato-adsorbente, área específica del adsorbente, relación del adsorbente respecto al adsorbato, tamaño de partícula del adsorbente, temperatura, pH y tiempo de contacto, entre otros (Weber, 1979; Allen y Koumanova, 2005).

Por tal motivo es importante la selección del material adsorbente, el cual va a depender no sólo por la eficiencia en la remoción del contaminante sino también por el aspecto económico. La posibilidad de reutilización, la accesibilidad del material y su uso como material natural o modificado está relacionado con el costo final del producto (Kyzas y Kostoglou, 2014; Gupta y Suhas, 2009). Uno de los materiales adsorbentes más comunes es el carbón activado, que ostenta una alta eficiencia de remoción para contaminantes orgánicos (Tao y Fletcher, 2013). Sin embargo, su aplicación práctica se ve restringida debido a sus desventajas que incluyen su baja fuerza mecánica, dificultad para la desorción, baja capacidad de reúso y altos costos de regeneración. Es importante mencionar que el costo es un parámetro importante para comparar los materiales adsorbentes. En general, se puede suponer que un adsorbente es de "bajo costo" si requiere poco procesamiento y es de naturaleza abundante, o es un material de desecho de otra industria, que ha perdido su valor económico o es un producto derivado de procesamiento adicionales (Yagub *et al.*, 2014). Asimismo, otros parámetros importantes que se deben tomar en cuenta para la selección del adsorbente son: la capacidad de adsorción, su afinidad hacia ciertos adsorbatos, su facilidad de regeneración, la cinética de adsorción, sus propiedades mecánicas y sus aplicaciones en aguas residuales reales (Kausar *et al.*, 2018). Así se abre paso al uso de materiales de bajo costo que brindan un tratamiento efectivo y de fácil manejo como son las arcillas, las cuales son uno de los materiales naturales más abundantes y económicos (Pandey, 2017), que se usan en diferentes campos tales como: industriales, de ingeniería y científicos (Kotal y Bhowmick, 2015).

1.6 Arcillas

Las arcillas se definen como minerales de grano fino ($< 2 \mu\text{m}$) que se forman a partir de la erosión de minerales primarios como rocas o cuarzo. Se denominan filoaluminosilicatos porque tienen estructura laminar, su unidad estructural fundamental es el ion silicato (SiO_4), que forma tetraedros. Otra unidad fundamental en las arcillas es el octaedro de AlO_6 (aluminato) que forma parte de la capa octaédrica laminar.

Tanto las hojas tetraédricas como las octaédricas se encuentran descompensadas eléctricamente, generando una deficiencia de carga positiva o un exceso de carga negativa, las cuáles surgen debido a la sustitución isomorfa de Si^{4+} por otro de menor carga como el Al^{3+} en las hojas tetraédricas y Al^{3+} por Mg^{2+} en la hoja octaédrica. Éstas cargas negativas se compensan con la presencia de cationes intercambiables como Na^+ , K^+ , y Ca^{2+} , entre otros (Jović *et al.*, 2010).

Al unirse las hojas tetraédricas y octaédricas dan origen a diferentes tipos de arcillas. Por ejemplo, si la estructura está conformada por dos capas, una tetraédrica (T) y otra octaédrica (O), se le denomina T:O, también conocida como estructura 1:1.

Por otro lado, si se añade una capa tetraédrica formando una estructura tipo sándwich, donde una capa octaédrica se encuentra entre dos capas tetraédricas se formaría una estructura T:O:T denominada estructura 2:1 (Franco y Maspocho, 2009). En la Figura 1.2 se muestra la estructura de una arcilla tipo T:O:T.

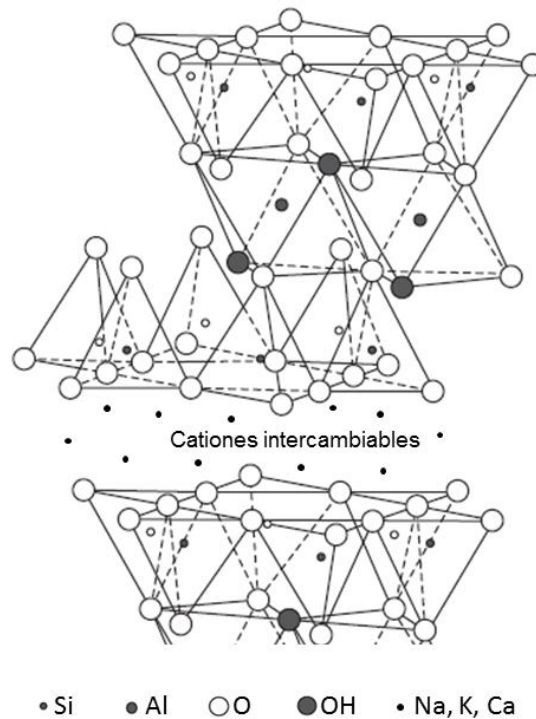


Figura 1.2 Estructura T:O:T de una arcilla tipo bentonita (Tuesta *et al.*, 2005).

Este mecanismo permite a los silicatos tener propiedades superficiales únicas como el intercambio iónico (Ismađji *et al.*, 2015). La superficie específica es de aproximadamente 150-800 m²/g, lo que resulta muy importante en el proceso de adsorción, ya que la interacción sólido-líquido depende directamente de esta propiedad (Secretaría de Economía, 2013). La clasificación de los materiales arcillosos naturales resulta difícil por las infinitas formas que toman. Sin embargo, se les puede clasificar por sus principales características: tamaño coloidal o semicoloidal y su composición química, ya que principalmente son silicatos de aluminio hidratados y en menor proporción mezclas de minerales arcillosos y material orgánico (Theng, 2012). Las arcillas tipo bentonita han sido muy estudiadas como materiales de adsorción, éstas consisten predominantemente de minerales de esmectita (Jović *et al.*, 2010), y en particular por la montmorillonita Figura 1.3 (Ismađji *et al.*, 2015).

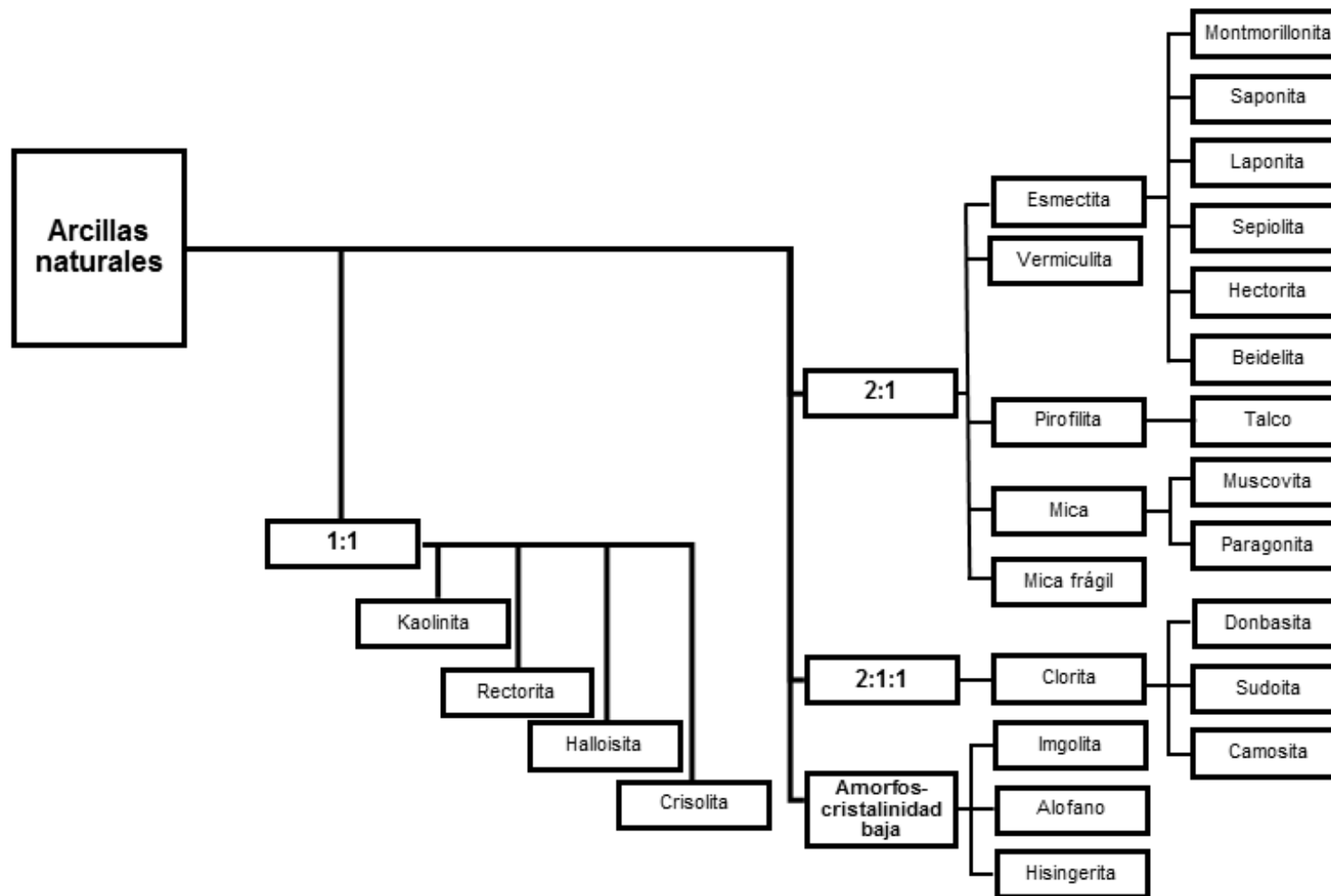


Figura 1.3 Clasificación de las arcillas naturales (Kotal y Bhowmick, 2015).

Las arcillas pueden ser modificadas con cationes orgánicos para obtener organo-arcillas, las cuales han sido ampliamente utilizadas como adsorbentes para la depuración de aguas (Theng, 2012). Se han reportado diferentes tipos de modificaciones o acondicionamientos de los minerales arcillosos, como el pilareado, los tratamientos térmicos o los tratamientos químicos para obtener superficies ácidas; no obstante, cada tratamiento se va a elegir en función del contaminante a remover. En particular para colorantes sintéticos se han empleado algunas de estas arcillas como se muestra en la Tabla 1.4, en la cual se puede observar que se ve favorecida la capacidad de remoción de los colorantes cuando se emplean arcillas modificadas con surfactantes. Entre las razones más importantes por las cuales se modifica el material arcilloso están: el aumento de la capacidad de adsorción, la eliminación de impurezas, mejorar el nivel de acidez y modificar la naturaleza de la superficie para cambiarla de hidrofílica a hidrofóbica y así incrementar su eficiencia en la remoción de contaminantes.

Tabla 1.4 Aplicación de arcillas para la remoción de colorantes.

Adsorbente	Modificación	Colorante	Remoción	Referencia
Bentonita	Cloruro de hexadeciltrimetilamonio	Azul de metileno	399.74 $\mu\text{mol/g}$	(Anirudhan y Ramachandran, 2015)
Montmorillonita	Tensoactivos Gemini	Anaranjado de metilo	271.74 mg/g	(Luo <i>et al.</i> , 2015)
Bentonita	Cationes bis-imidazolio (orto, meta y para)	Telon-naranja	108.3 mg/g	(Makhoukhi <i>et al.</i> , 2015)
Bentonita	Cloruro de hexadeciltrimetilamonio	Rojo ácido	140.84 $\mu\text{mol/g}$	(Mullassery <i>et al.</i> , 2015)
Arcilla íltica mineral natural	-	Azul de metileno	24.87 mg/g	(Ozdes <i>et al.</i> , 2014)
Montmorillonita	Dodecil sulfobetaína	Azul de metileno	150.2 mg/g	(Fan <i>et al.</i> , 2014)
Arcilla	Activada	Anaranjado de metilo	16.779 mg/g	(Ma <i>et al.</i> , 2013)
Bentonita	Cloruro de hierro	Azul brillante FCF	14.22 mg/g	(Hernández-Hernández <i>et al.</i> , 2013)
Bentonita	Modificado por activación térmica y ácida	Rojo congo	75.75 mg/L	(Toor y Jin, 2012)
Bentonita	Surfactante catiónico	Rojo ácido 151	357.14 mg/g	(Baskaralingam <i>et al.</i> , 2006)
Bentonita	Bromuro de dodeciltrimetilamonio	Azul ácido 193	740.5 mg/g	(Özcan <i>et al.</i> , 2004)
Arcilla Atapulgita	Sonicación-surfactante	Rojo MF-3B	85.47 mg/g	(Huang <i>et al.</i> , 2007)
Arcilla natural Marroquí	-	Rojo básico 46	54 mg/g	(Karim <i>et al.</i> , 2009)

Las arcillas tipo montmorillonita son de carácter hidrofílico, cuando se tratan con un surfactante se transforman en organofílicas, lo cual les confiere propiedades muy importantes, ya que en la interfase orgánica que se genera en la superficie de la organo-arcilla se logra desarrollar la capacidad de retener moléculas orgánicas de gran interés ambiental consideradas como contaminantes del agua.

Los cationes presentes en la superficie externa de las arcillas naturales, principalmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , pueden ser reemplazados por distintos

surfactantes, entre los cuales se encuentran los catiónicos, tales como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br), el cual consiste en un ion amonio tetrasustituido con nitrógeno pentavalente y una larga cadena alquílica (C_{16}) que le proporciona un alto grado de hidrofobicidad (Figura 1.4).

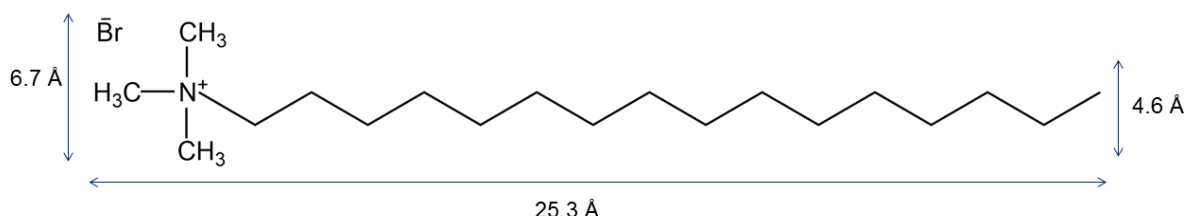


Figura 1.4 Estructura del surfactante catiónico de bromuro de hexadeciltrimetilamonio, HDTMA-Br (Park *et al.*, 2011).

Estos surfactantes catiónicos, o sales cuaternarias de amonio, se intercambian cuantitativamente con los cationes inorgánicos de las superficies externas de las arcillas, pero son demasiado grandes para penetrar en la estructura interna del mineral. Debido a esto, los sitios internos de intercambio de las arcillas permanecen potencialmente disponibles para cationes inorgánicos más pequeños. El intercambio superficial de los surfactantes catiónicos altera la química de la superficie externa de la arcilla, ya que ésta incrementa su cantidad de carbono orgánico, adquiere una carga positiva y afinidad por aniones y compuestos orgánicos no polares (Bowman *et al.*, 2000).

Un modelo general de adsorción de surfactantes catiónicos en una superficie sólida se explica mediante la formación de una monocapa en la interfase sólido-líquido vía un enlace iónico, en concentraciones de surfactante igual o por debajo de su concentración micelar crítica (CMC). A concentraciones más altas de la solución, las moléculas de surfactante se pueden sorber por interacciones con la cadena alquílica, formando una bicapa, como se muestra en la Figura 1.5.

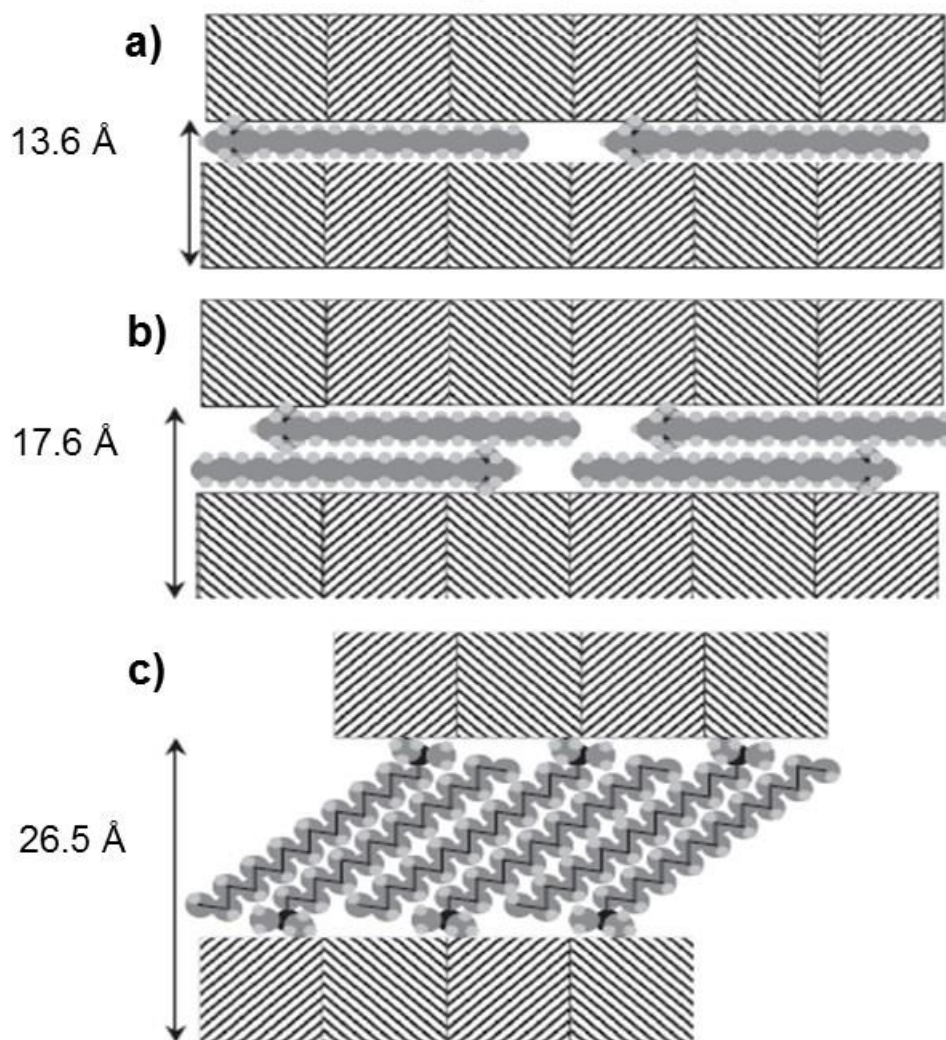


Figura 1.5 Representaciones a escala de (a) monocapa, (b) bicapa y (c) los arreglos interlaminares tipo parafina del HDTMA en arcillas (Slade y Gates, 2004).

A pesar de que las organo-arcillas son buenos materiales adsorbentes, una gran desventaja que presentan es su tamaño coloidal, lo que afecta su aplicación a nivel industrial, debido a que después del proceso de adsorción es difícil separarlas de la fase acuosa. Por esta razón se han estudiado una nueva clase de materiales llamados compositos con los cuales se puede superar esta desventaja.

1.7 Compositos

El término composito se refiere a un material sólido resultante de la combinación de dos o más materiales simples con distintas propiedades que se presentan en una fase continua o matriz y otra en una fase dispersa, dando como resultado un material con propiedades mejoradas con respecto a las de los componentes por separado (Santos *et al.*, 2011).

1.7.1 Fase dispersa

La fase dispersa puede utilizar tres tipos de partículas: esféricas, fibrosas y laminares, permitiendo que se mejoren las propiedades del material compuesto (Alexandre y Dubois, 2000). Tal es el caso de las arcillas que por su tamaño nanométrico, sus características y la alta área específica, están relacionadas con las mejoras en las propiedades físicas, tales como la resistencia a la tensión, la estabilidad mecánica, un menor coeficiente de expansión térmica y la homogeneidad óptica del material; además, simplifican el procedimiento de separación en un proceso de adsorción (Cavallaro *et al.*, 2013). Entre las arcillas, las más utilizadas son las del tipo esmectita, como por ejemplo la montmorillonita, la hectorita, la saponita y la vermiculita (Franco y MasPOCH, 2009), las cuales al ser modificadas con sales cuaternarias de amonio, como el agente organo modificador, son muy eficaces y tienen la capacidad de proporcionar compatibilidad mejorada con polímeros comunes en materiales compuestos.

Asimismo, incrementan notablemente la velocidad de polimerización debido a la interacción de la cadena con el grupo carbonilo del monómero, reduciendo la densidad electrónica del enlace conjugado $C=C$ e incrementando la reactividad del monómero. Por lo tanto, la modificación de la arcilla es de interés en la preparación de compositos polímero-arcillosos (Bhowmick *et al.*, 2011).

1.7.2 Fase continua (matrices poliméricas)

Las matrices poliméricas, en general, son compuestos orgánicos de elevado peso molecular, producto de reacciones de polimerización por adición o condensación de diferentes compuestos base, que influyen en las propiedades mecánicas y de fabricación en los composites. Las matrices pueden estar formadas por polímeros sintéticos y/o naturales; entre los polímeros naturales (biopolímeros) mayormente utilizados se encuentra el alginato, el cual es uno de los agentes biológicos más eficaces para la inmovilización de varios adsorbentes finos (Li *et al.*, 2013; Barreca *et al.*, 2014; Hassani *et al.*, 2015). Asimismo, la matriz formada por este biopolímero es altamente versátil, biodegradable, biocompatible, no presenta toxicidad en el ambiente acuoso y a microorganismos (Lee y Mooney, 2012; Edathil *et al.*, 2018).

1.7.2.1 Alginato

El alginato es un polisacárido lineal complejo (biopolímero) que se obtiene de las algas pardas, especialmente de las familias *Phaeophyceae* (feofitas) y *Rhodophyceae* (rodofitas) mediante una reacción alcalina y está constituido por dos unidades monoméricas: el ácido β -D-manurónico (M) y el ácido α -L-gulurónico (Ely *et al.*, 2011), unidas por enlaces glucosídicos $\beta(1-4)$ y secuencias GG, GM, unidas por enlaces glucosídicos $\alpha(1-4)$, ver la Figura 1.6. Las proporciones relativas de este tipo de secuencias o bloques varían con la fuente botánica, con el grado de madurez del alga y con su hábitat. La cadena polimérica constituyente del ácido algínico y sus sales se componen de tres tipos de bloques. Los bloques G que contienen sólo unidades derivadas del ácido L-gulurónico, los bloques M los cuales se componen de ácido D-manurónico y las regiones MG compuestas de unidades alternadas de ambos ácidos.

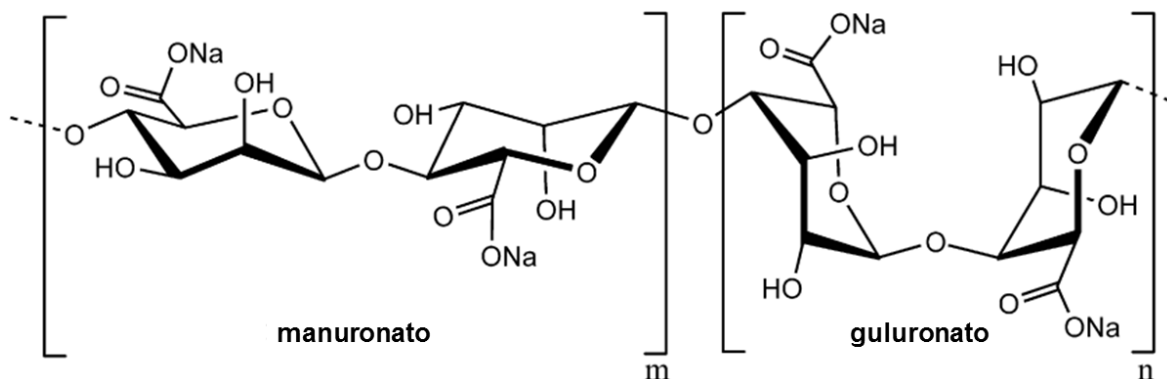


Figura 1.6 Estructura molecular del alginato de sodio (Liu *et al.*, 2009).

El alginato de sodio en solución, al reaccionar con el ión Ca^{2+} , produce un intercambio iónico con la correspondiente formación de la unidad dimérica entre los iones Ca^{2+} y las cadenas alineadas del polímero en forma de bucles (regiones de bloque GG), estas cadenas ricas en ácidos gulurónicos generan distancias entre los grupos carboxílicos e hidroxilos y permiten un alto grado de coordinación con los iones calcio formándose la estructura llamada “caja de huevo”, es decir, cambia la estructura original a un gel (Figura 1.7).

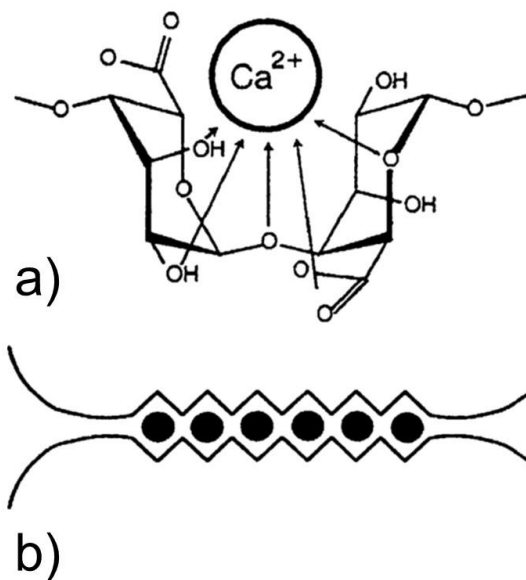


Figura 1.7 a) Representación esquemática de la asociación de las secuencias poligulurónicas por calcio, b) arreglo tipo caja de huevo (Zia *et al.*, 2015).

La preparación de los compositos de polímero / arcilla se puede lograr usando tres técnicas diferentes como se indica a continuación (Madhumitha *et al.*, 2018).

(a) Polimerización intercalada *in situ*: La polimerización se inicia mediante calentamiento, irradiación o con un catalizador y la arcilla se hincha por el monómero líquido o una solución de monómero en estudio.

(b) Intercalación del polímero: Depende del solvente en el cual las partículas de arcilla son dispersadas en un disolvente adecuado, en donde el polímero sea también soluble.

(c) Intercalación en fusión: Las partículas se adicionan comúnmente cuando el polímero se encuentra por arriba de su temperatura de fusión.

Dentro de este tipo de materiales es importante determinar el grado de dispersión de la arcilla en la matriz polimérica, siendo éste uno de los factores que más inciden en el mejoramiento de las propiedades del material, en comparación con el polímero puro o con las arcillas convencionales en escala micro y macro (Xie *et al.*, 2013).

Existen tres tipos de dispersión del material arcilloso en la matriz polimérica, los cuales dependen de las condiciones del proceso y de su afinidad (Figura 1.8):

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

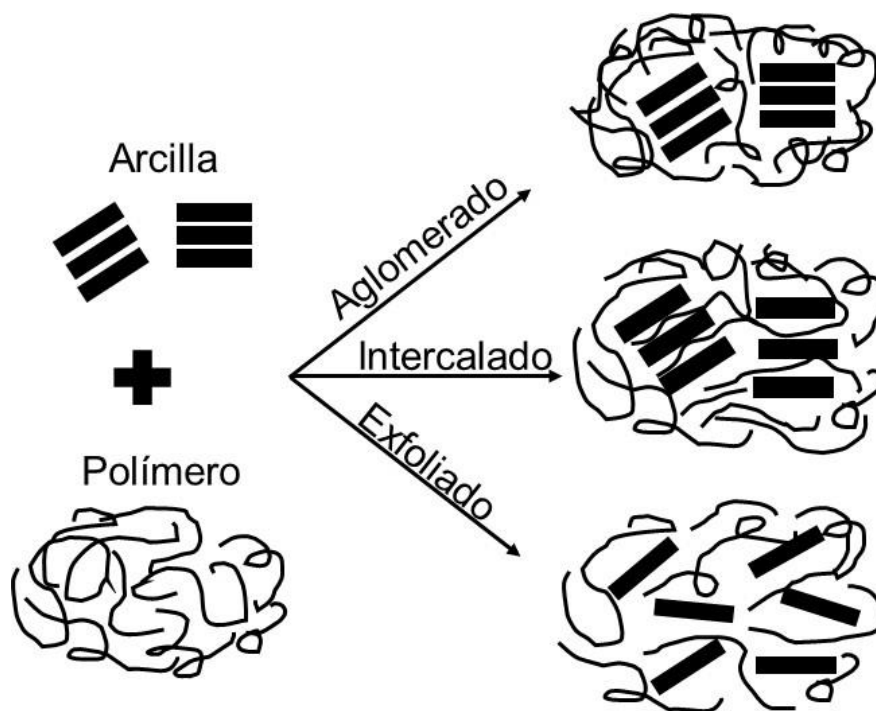


Figura 1.8 Tipos de compositos poliméricos (Zafar *et al.*, 2016).

Además, se han desarrollado otras técnicas para mejorar la dispersión de diferentes arcillas, entre las que se encuentra la modificación de ellas, ya que si se usan arcillas naturales, éstas permanecen inalteradas en el composito, dificultando su dispersión en una matriz polimérica durante la preparación del composito, debido a sus características de estratificación, que se caracterizan por fuertes enlaces covalentes dentro de las láminas individuales que la comprenden ocasionando una fuerza débil entre las moléculas adsorbidas y la arcilla, lo que representa una desventaja significativa (Okamoto, 2006). Por el contrario, la modificación de la arcilla también puede mejorar la dispersión de estos materiales en un disolvente, por intercalación con el polímero, debido al mayor número de grupos funcionales hidroxilo que participan en la reacción de reticulación entre las cadenas poliméricas, proporcionando una mejora de las propiedades físico-mecánicas y térmicas debido a una interacción más fuerte entre la carga y la matriz del composito (Zhang *et al.*, 2008), como se muestra en la Figura 1.9.

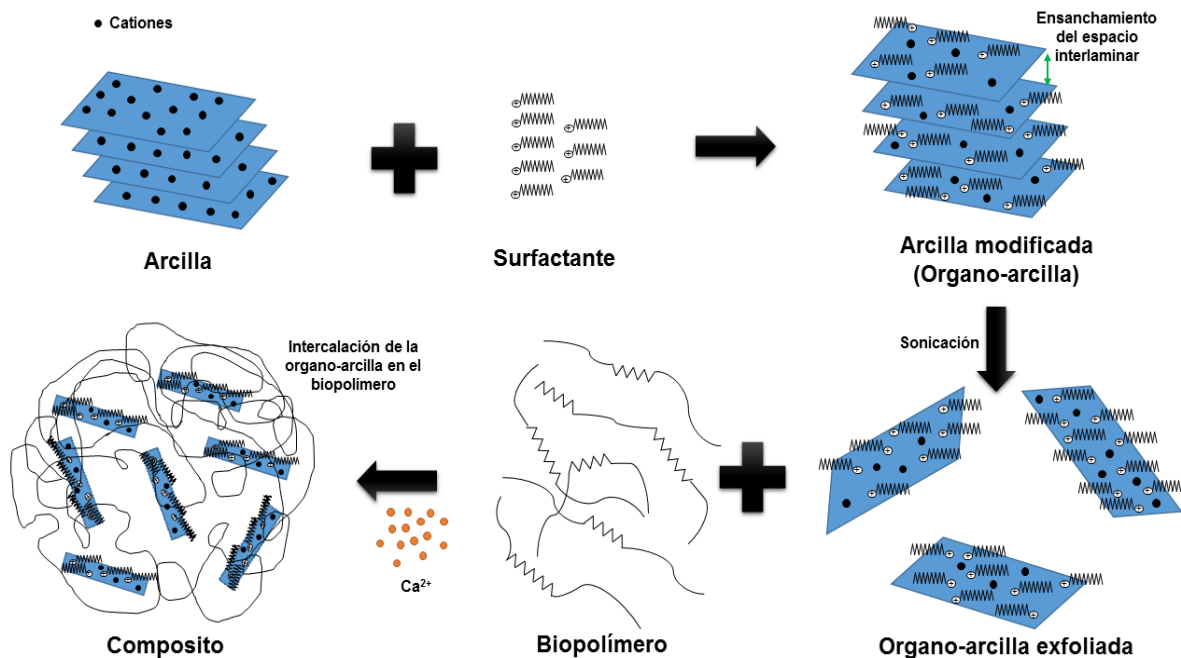


Figura 1.9 Proceso de formación del compuesto (Kotal y Bhowmick, 2015).

Tales características hacen que los compositos sean los candidatos ideales para una amplia gama de aplicaciones que van desde componentes de automotores resistentes al calor, hasta materiales de embalaje de alta barrera, dispositivos aeroespaciales, ópticos, electrónicos, médicos y de remediación ambiental. En la Tabla 1.5 se presentan algunos trabajos en donde se han empleado diferentes compositos para la remoción de colorantes en solución acuosa.

La evaluación de materiales adsorbentes se realiza mediante un sistema de adsorción sólido-líquido, que se basa generalmente en dos tipos de investigaciones: pruebas de adsorción por lotes (sistema batch) y estudios dinámicos de adsorción en flujo continuo. Los estudios en sistemas batch parten del hecho de que el fenómeno adsorción en la interfase sólido-líquido conduce a un cambio en la concentración de la solución.

Tabla 1.5 Remoción de colorantes de soluciones acuosas con compositos.

Adsorbato	Adsorbente	Masa (g)	Volumen (mL)	q_e (mg/g)	Remoción (%)	Tiempo (min)	q_t (mg/g)	C_i (mg/L)	Referencia
Azul de metileno	Composito magnético de quitosano / arcilla	-	-	-	50	13	82	-	(Bée <i>et al.</i> , 2017)
Rojo básico 46	Composito de montmorillonita de tamaño nanométrico (MMT) / Alginato de calcio (CA)	0.4	-	13.96	85.07	60	35	30	(Hassani <i>et al.</i> , 2015)
Azul de bromofenol	Composito de kaolinita y poli(acrilamida-co-ácido acrílico)	0.15	20	5.89	-	120	-	50	(El-Zahhar <i>et al.</i> , 2014)
Rojo ácido 18 y Amarillo ácido 23	Composito de bentonita modificada con LDH	-	-	-	-	1440	69.8 y 75.4	3000	(Qiao <i>et al.</i> , 2009)
Azul de metileno y Naranja de metilo	Composito de organo-bentonita / alginato de sodio	0.02	50	35.22 y 10.65	-	180 y 60	414 y 141	50	(Belhouchat <i>et al.</i> , 2017)
Azul de metileno	Compositos de arcilla modificada con RHC y LHC / alginato de sodio	0.2	-	-	-	720	58 y 223	30–300	(Auta y Hameed, 2013)

Por consiguiente, es importante determinar la cinética de adsorción la cual permite conocer el tiempo en que se realiza el proceso de adsorción y se realiza antes de la determinación de las isoterma de adsorción.

1.8 Cinética de adsorción

Consiste en determinar la cantidad del adsorbato en solución acuosa adsorbida en el material arcilloso natural y modificada en función del tiempo. La cinética de adsorción, es la velocidad de adsorción de un contaminante sobre la superficie activa, adsorbente. 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 retenida puede variar de un material a otro, hasta alcanzar el equilibrio cinético. Esto depende de variables tales como la temperatura, la concentración y el tipo de interacciones existentes entre el material adsorbente y las moléculas de contaminante adsorbidas (Weber, 1985, citado en Treviño, 2012). La velocidad de adsorción de una molécula sobre una superficie obedece a distintos mecanismos; para conocerlos, es posible aplicar modelos matemáticos que prueben el ajuste de datos experimentales. Dentro de los modelos matemáticos más empleados se encuentran el modelo cinético de primer orden (Lagergren), el modelo cinético de segundo orden (Elovich) y el modelo cinético de pseudo-segundo orden (Ho y McKay), los cuales se describen a continuación.

1.8.1 Modelo de pseudo-primer orden (Lagergren)

La ecuación de velocidad de Lagergren, ecuación 1, fue el primer modelo desarrollado para la adsorción en sistemas líquido-sólido, usualmente utilizado para materiales adsorbentes homogéneos y para procesos de fisisorción. 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, 2004):

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

Donde:

q_e : cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g).

q_t : cantidad de adsorbato adsorbido en el tiempo t (mg/g).

K_L : constante de velocidad en el equilibrio de adsorción de Lagergren (h^{-1}).

t : tiempo (h).

1.8.2 Modelo de segundo orden (Elovich)

Este modelo, representado a través de la ecuación 2, se ha utilizado generalmente para cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos; sin embargo, se ha aplicado a sistemas líquido-sólido con materiales altamente heterogéneos y se representa con la siguiente ecuación citada en Torres-Perez *et al.* (2008):

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (\text{ec. 2})$$

Donde:

q_t : cantidad de adsorbato removido en el tiempo t (mg/g).

a : constante de adsorción del adsorbato (mg/g).

b : constante de desorción del adsorbato (mg/g).

t : tiempo (h).

1.8.3 Modelo de pseudo-segundo orden (Ho-McKay)

Este modelo asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente; es decir, el paso limitante es la quimisorción, implicando fuerzas de valencia entre adsorbato y adsorbente. Este modelo se representa con la ecuación 3 (Ho, 2006):

$$q_t = \frac{(q_e)^2 K t}{1 + q_e K t} \quad (\text{ec. 3})$$

Donde:

K : constante de velocidad en el equilibrio de una adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg·h).

q_e : cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio (mg/g).

q_t : cantidad de adsorbato adsorbido en el tiempo t (mg/g).

t : tiempo (h).

1.8.4 Modelo de difusión intrapartícula

El modelo de difusión intrapartícula propuesto por (Weber y Morris, 1962). Es una relación empírica común en la mayoría de los procesos de adsorción, ya que ésta varía proporcionalmente con $t^{1/2}$ en lugar del tiempo de contacto t . De acuerdo con esta teoría se tiene la ecuación 4 (Belhouchat *et al.*, 2017):

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (\text{ec. 4})$$

Donde:

q_t : concentración del adsorbato removida por el adsorbente en el equilibrio (mg/g).

C: constante (mg/L), es el intercepto de la etapa i, dando una idea del grosor de la capa límite.

k_{id} : constante de velocidad de difusión intrapartícula ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$) parámetro de velocidad para cada etapa, se obtiene de la pendiente de la recta q_t vs $t^{1/2}$.

t: tiempo de contacto (h).

Si la difusión intrapartícula ocurre, entonces q_t vs $t^{1/2}$ será lineal; si la gráfica pasa por el origen, entonces el proceso que limita la velocidad sólo se debe a la difusión intrapartícula; de lo contrario, está involucrado otro mecanismo junto con la difusión intrapartícula. El proceso de adsorción global puede ser controlado por una o más etapas, tales como la difusión externa o por película, la difusión de poros, la difusión superficial y la adsorción sobre la superficie de poro, o por una combinación de más de una etapa (Bilgili, 2006; Murillo *et al.*, 2011).

1.9 Isotermas de adsorción

Se denomina isoterma de adsorción a la relación de equilibrio entre la concentración en la fase fluida y la concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada. La concentración para líquidos se expresa habitualmente en unidades de masa, tales como miligramos por litro. La concentración de adsorbato sobre el sólido viene dada como masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente original (McCabe, 1991, citado en Hernández, 2012). El estudio del equilibrio de adsorción y su modelación mediante las isotermas permite estimar las capacidades de adsorción, así como confirmar el mecanismo prevaleciente en la remoción. A la forma más usual de representar esta distribución se le conoce como isoterma de adsorción. Un adsorbente es eficiente de acuerdo con la cantidad de contaminante que pueda retener; un modo de evaluar la capacidad de adsorción es a través de la isoterma de adsorción, la cual define la distribución del contaminante en el equilibrio entre la fase líquida y la fase sólida. Para la adsorción del colorante R40, se estudiarán tres

principales tipos de isothermas: la de Langmuir, la de Freundlich y la de Langmuir-Freundlich, que se describen a continuación. Para los cálculos realizados se utilizó el software statistic (Statsoft, USA).

1.9.1 Isotherma de Langmuir

La ecuación 5, citada en el trabajo de Auta y Hameed (2013), representa la isoterma de Langmuir, la cual es, probablemente, el modelo mejor conocido y más ampliamente utilizado y se refiere al caso ideal de la adsorción de un gas sobre una superficie sólida homogénea (Langmuir, 1918) cuya deducción parte de los siguientes postulados:

- a) Las moléculas se adsorben sobre un número determinado de sitios localizados en posiciones fijas.
- b) Cada sitio de adsorción acepta solamente una molécula de adsorbato.
- c) Todos los sitios de adsorción son energéticamente equivalentes u homogéneos.
- d) Las moléculas adsorbidas no se desplazan sobre la superficie del adsorbente.
- e) La adsorción termina con la formación de la monocapa.
- f) En condiciones dadas de presión y temperatura se establece el equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en la fase líquida.

La forma general de la isoterma de Langmuir se puede escribir de la siguiente manera:

$$q_e = \frac{q_m k C_e}{1 + k C_e} \quad (\text{ec. 5})$$

Donde:

q_e : concentración del adsorbato removida por el adsorbente en el equilibrio (mg/g).

C_e : concentración del adsorbato en la solución en el equilibrio (mg/L).

q_m : cantidad máxima de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente necesario para formar una monocapa en la superficie (mg/g).

k : constante relacionada con la energía o la entalpía de adsorción (L/mg).

1.9.2 Isoterma de Freundlich

En 1906 Freundlich presentó una ecuación, ecuación 6, que demostró que la relación de la cantidad de soluto adsorbido sobre una masa dada de un adsorbente no era constante a diferentes concentraciones del soluto en disolución. Esta isoterma no predice ninguna saturación del adsorbente por el adsorbato. Este modelo empírico es aplicado a procesos de adsorción no lineales sobre superficies heterogéneas. Además, este modelo supone que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar, se ocupan las posiciones con mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto, por lo que se lleva a cabo la formación de múltiples capas de adsorbato en torno al adsorbente. La forma general del modelo de Freundlich puede escribirse con la siguiente ecuación citada por Bilgili (2006):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{ec. 6})$$

Donde:

q_e : concentración del adsorbato removida por el adsorbente en el equilibrio (mg/g).

C_e : concentración en el equilibrio del adsorbato en solución (mg/L).

K_F : constante de Freundlich relativa a la capacidad de adsorción $[\text{mg/g (L/mg)}^{1/n}]$.

n : constante de Freundlich (adimensional).

$1/n$: Coeficiente relacionado con la intensidad de la adsorción.

1.9.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

El modelo de Langmuir-Freundlich, representado en la ecuación 7, es de tipo empírico y consiste en una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich. Esta ecuación puede expresarse de la siguiente manera (Gerente *et al.*, 2007):

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + a_{LF} C_e^{1/n}} \quad (\text{ec. 7})$$

Donde:

q_e : concentración del adsorbato removida por el adsorbente en el equilibrio (mg/g).

C_e : concentración del adsorbato en la solución en el equilibrio (mg/L).

K_{LF} : es la constante relativa a la afinidad (L/mg)^{1/n}.

a_{LF} : constante empírica (adimensional).

n : es el exponente de Langmuir-Freundlich (adimensional), cuyo recíproco indica la intensidad del proceso de adsorción.

1.10 Cuantificación del colorante por espectroscopia UV-Vis

Esta técnica está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 780 y 160 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa 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 espectroscopia UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas.

1.11 Técnicas de caracterización

1.11.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) se utiliza para caracterizar materiales cristalinos; Es una técnica no destructiva y, por lo tanto, requiere una preparación mínima de la muestra, lo que minimiza los errores en el análisis. Además de ser una técnica rápida para la identificación y cuantificación con interpretación directa de los datos (Idris y El-Zahhar, 2019).

Esta técnica consiste en proyectar un haz de rayos X en la muestra, y la forma en que el haz dispersa los átomos en la ruta de los rayos X se analiza. Los rayos X dispersos interfieren entre sí, esta interferencia puede observarse utilizando la Ley de Bragg para determinar diferentes características del cristal o material policristalino. En general, las mediciones se realizan en Angstroms (1Angstrom = 0.1nm), por lo que la difracción de rayos X es una herramienta de caracterización primaria para obtener información acerca de características tales como la estructura del cristal, la identificación de la fase de la estructura del cristal, el tamaño del cristalito (información sobre las dimensiones de las celdas unitarias) y la deformación (Rajeshkumar *et al.*, 2019).

1.11.2 Espectroscopia Infrarroja (IRTF)

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) se basa en la espectroscopia vibracional y explora la relación entre la interacción de la luz con la materia (sólidos, líquidos o gases) (Bureau *et al.*, 2019), es muy útil para la caracterización química de las muestras, permite determinar qué grupos funcionales están presentes en la superficie. Cuando la radiación infrarroja pasa a través de una muestra, parte de la radiación es absorbida y otra pasa a través de ella produciendo

vibraciones. Dado que los niveles de energía vibracional son únicos para cada molécula, el espectro resultante significa la absorción y transmisión mediante la creación de una huella digital molecular característica que representa la identidad de la muestra (Rajeshkumar *et al.*, 2019).

La espectroscopia infrarroja (IR) se divide convencionalmente en tres regiones de longitud de onda: el infrarrojo cercano (IRC) ($14,000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ o $714\text{--}2500\text{ nm}$), el infrarrojo medio (IRM) ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ó $2500\text{--}25000\text{ nm}$) y la región del infrarrojo lejano ($400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ o $25,000\text{--}1 \times 10^6\text{ nm}$) (Bureau *et al.*, 2019). En principio, la región del IRC comienza desde donde el ojo humano no genera ninguna respuesta visual (longitudes de onda de 650 nm y superiores), por ello a menudo se incluye como parte de la región IRC (Lin *et al.*, 2009).

1.11.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

La termogravimetría (TG) es una técnica que permite determinar la estabilidad térmica de la muestra, en donde la masa de la muestra es monitoreada contra el tiempo o la temperatura, se realiza con un analizador termogravimétrico (ATG) o termobalanza (Groenewoud, 2001).

Las mediciones generalmente se hacen al aumentar la temperatura, pero también son posibles las mediciones isotérmicas o las mediciones realizadas con temperaturas decrecientes (Wunderlich, 2001). Una gráfica de masa en función del tiempo o la temperatura es el resultado de un experimento termogravimétrico.

1.11.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Es una técnica instrumental que se emplea para el estudio de las características morfológicas de una muestra. La MEB consiste en hacer un barrido de la superficie de la muestra con un haz de electrones de alta energía, la muestra puede ser recubierta con una película delgada de oro o platino para mejorar el contraste y la relación señal-ruido. A medida que el haz pasa a través de la superficie de la muestra, las interacciones entre la muestra y el haz de electrones dan como resultado diferentes tipos de señales de electrones (electrones secundarios, retrodispersados y rayos X) (Carter y Shieh, 2015). Cada señal transmite información diferente sobre la muestra y, por lo tanto, ofrece un mecanismo de contraste diferente. Por ejemplo, los electrones secundarios llevan información sobre la topología de la muestra (Kristo, 2012). Estas señales electrónicas se recopilan, procesan y finalmente se convierten en píxeles en un monitor para formar una imagen de la topografía de la superficie de la muestra que aparece en tres dimensiones.

1.11.5 Espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EED)

La espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EED), es una técnica analítica que se utiliza para la identificación de los elementos químicos que están presentes en una muestra (análisis cualitativo), y se puede usar para estimar su abundancia relativa (análisis cuantitativo). En el análisis cuantitativo, la concentración de un elemento específico presente en una muestra se mide por las intensidades de los picos. El análisis cualitativo se lleva a cabo en el espectro electromagnético, en donde se identifican los diferentes picos de rayos X con posiciones específicas, los cuales corresponden a los elementos presentes en la muestra, ya que cada elemento tiene una estructura atómica única (Nasrollahzadeh *et al.*, 2019).

El análisis se lleva a cabo cuando los átomos en la superficie de la muestra son excitados por el haz de electrones, emitiendo longitudes de onda específicas de los rayos X que son características de la estructura atómica de los elementos. Un detector de energía dispersiva (un dispositivo de estado sólido que discrimina entre las energías de rayos X) puede analizar estas emisiones de rayos X. Se asignan los elementos apropiados, que dan la composición de los átomos en la superficie de la muestra (Ebnesajjad, 2014).

1.11.6 Punto de carga cero (pH_{Pzc})

Es el valor de pH en el que la carga total de las partículas de la superficie de un adsorbente es igual a cero. Es importante determinarlo debido a que es un parámetro que indica la carga de los materiales a diferentes valores de pH, debido a los fenómenos de protonación y desprotonación que se presentan (Pawar *et al.*, 2018), esto permite determinar la interacción del adsorbente con el adsorbato, y de esta manera entender mejor el proceso de adsorción que se lleva a cabo.

2. MÉTODO

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

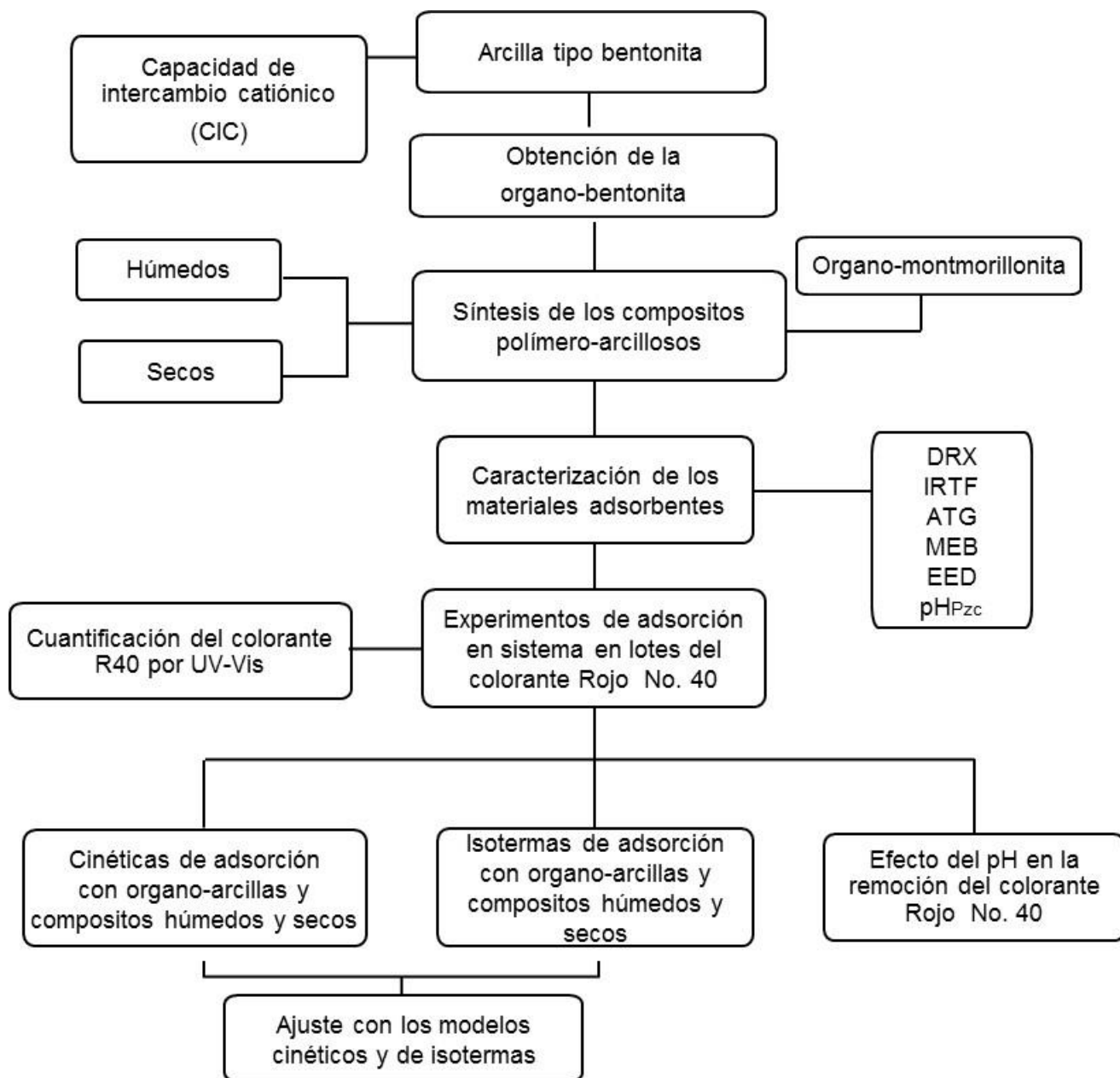


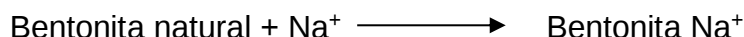
Figura 2.1 Método experimental.

2.1 Arcilla tipo bentonita

La bentonita natural “EXQU-1060” (BN) se obtuvo de un yacimiento ubicado entre Puebla y Tlaxcala, a la cual se le determinó su capacidad de intercambio catiónico (CIC), ya que este valor determina la cantidad de surfactante que se puede intercambiar por los cationes de la BN (He y Zhu, 2017).

2.2 Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico de la arcilla natural

El método que se utilizó para determinar la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la bentonita natural es una modificación del método reportado por Ming y colaboradores en 1991 (Díaz-Nava *et al.*, 2012), en el cual después de saturar la muestra de la bentonita natural con sodio (Na^+) se mide su efectividad de intercambio por potasio (K^+). El Na^+ se cuantificó con un espectrómetro de absorción atómica como referente para calcular la CIC, debido a que se pueden aprovechar las características propias del Na^+ ya que es fácilmente intercambiable gracias a su gran movilidad y pequeño potencial iónico.



2.3 Obtención de la organo-bentonita (OB)

La bentonita natural (BN) se modificó con el surfactante catiónico HDTMA-Br, para lo cual se agregaron 50 g de BN a 500 mL de la solución de surfactante, a una concentración equivalente a 2 veces la CIC de la BN; después, la mezcla se agitó

durante 48 h a 30 °C y 100 rpm. El sólido resultante, llamado organo-bentonita (OB), se separó y se lavó varias veces con agua destilada hasta que la solución sobrenadante estuvo libre de iones bromuro. A continuación, se secó a 70 °C durante 24 h; por último, la OB se molió y se pasó a través de un tamiz de malla 200 para obtener un tamaño de partícula de 75 µm.

2.4 Síntesis de los compositos polímero-arcillosos

Los materiales empleados para la síntesis de los compositos fueron los siguientes: el polisacárido, alginato de sodio puro, se adquirió de Reactivos Química Meyer; además, se utilizó agua desionizada para la preparación de los compositos. La organo-montmorillonita (OM), modificada con 35-45% en peso de una sal de dimetildialquilamonio (C₁₄, C₁₈), fue obtenida de Sigma Aldrich.

2.4.1 Compositos húmedos

Los compositos obtenidos con la organo-bentonita (OB) y la organo-montmorillonita (OM) con el alginato se prepararon usando la técnica de goteo de la solución concentrada, en una solución de CaCl₂ (0.1 M) con agitación a temperatura ambiente, con la ayuda de una bomba peristáltica y una punta con boquilla de 0.4 mm de diámetro. La distancia desde la boquilla a la superficie de la solución de CaCl₂ fue de 5 cm; como resultado, las cadenas del alginato dimerizaron y se formaron las perlas, las cuáles se mantuvieron en la solución de CaCl₂ durante 24 h en refrigeración. Posteriormente, se retiraron de la solución filtrándolas, y se lavaron con agua desionizada hasta que la prueba de iones cloruro resultó negativa. Se observó una mezcla homogénea de la arcilla (OB o OM) con el alginato, al ser goteada en la solución de CaCl₂, lo cual indica que la arcilla se incorporó totalmente en la estructura de las perlas.

2.4.2 Compositos secos

Para obtener las perlas secas, del total de perlas sintetizadas se separó la mitad y se colocaron en cajas Petri a 30 °C, por 48 h para utilizarlas después. La otra mitad de perlas húmedas se emplearon inmediatamente.

2.5 Caracterización de los materiales adsorbentes

2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizaron análisis a las muestras de BN, OB y OM, en un difractómetro de rayos X, marca Rigaku, modelo Ultima IV, por el método de polvos. Las muestras se corrieron de 1 a 70° en 2 θ , con un tamaño de paso de 0.020° y con una velocidad de 1.5 °/min.

2.5.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF)

Los análisis para las muestras de la BN, la OB y el HDTMA-Br se realizaron en un espectrómetro de absorción infrarroja con transformada de Fourier Varian (640-IR) con base de diamante y accesorio ATR (reflectancia total atenuada) en un intervalo entre 4000 y 500 cm⁻¹.

2.5.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

Los análisis para las muestras de BN, OB y de AS se realizaron en un analizador termogravimétrico, marca TA Instruments, modelo Q5000 TGA, bajo atmósfera inerte (N₂), de 25 a 700 °C, con una velocidad de calentamiento de 10°C·min⁻¹.

2.5.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EED)

La morfología y la composición elemental de la BN y de la OB, así como la de los compositos obtenidos (COB y COM) y la de las perlas de alginato, se analizaron mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL, modelo JSM-7600F.

2.5.5 Punto de carga cero (pH_{PZC})

Para estudiar el comportamiento de la carga superficial de todos los adsorbentes (bentonita modificada (OB), montmorillonita modificada (OM), alginato de sodio (AS) y sus respectivos compositos en fase húmeda (H) y fase seca (S), se analizaron los puntos de carga cero (pH_{PZC}).

El valor de pH_{PZC} se obtiene cuando los materiales adsorbentes tienen una carga neutra, a un pH de la solución inferior al pH_{PZC} del material. Dicho material tiene una carga positiva, mientras que a un pH superior a su pH_{PZC} el material posee una carga negativa. Para ello, se pusieron en contacto muestras de 0.2 g de adsorbente con una alícuota de 50 mL de solución de NaCl 0.01 N, después se ajustó el pH inicial de 2 a 12 agregando pequeñas cantidades de soluciones de NaOH o HCl 0.1 N (Fabryanty *et al.*, 2017). Las condiciones experimentales fueron 25 °C, 100 rpm y el tiempo de contacto fue de 48 h. El pH inicial (pH_0) y final (pH_F) de la solución se midió utilizando un potenciómetro digital, marca Hanna.

El pH_{PZC} se determinó trazando la gráfica pH_0 vs ΔpH ($\text{pH}_F - \text{pH}_0$). La intersección de las curvas con el eje de las abscisas igual a 0, donde $\text{pH}_F = \text{pH}_0$, proporciona el valor de pH correspondiente al punto de carga cero.

2.6 Cuantificación del colorante R40 por UV-Vis

En el espectrofotómetro UV-Vis Lambda XLS Perkin Elmer, se obtuvo el espectro de absorción del colorante R40 mediante barridos desde 700 a 190 nm con soluciones de diferente concentración inicial. De esta manera se estableció la máxima longitud de onda obtenida para realizar la curva de calibración empleada para la cuantificación del R40 en los sobrenadantes.

2.7 Experimentos de adsorción en sistema en lotes del colorante R40

2.7.1 Cinética de adsorción de R40

Para llevar a cabo las cinéticas, se prepararon varias series de viales, en los cuales se colocaron 100 mg de cada material adsorbente (ver Tabla 2.1), según sea el caso, con 10 mL de una solución de R40 (5 mg/L), a diferentes tiempos de contacto desde 0.25 hasta 72 h. Asimismo, se mantuvo en agitación en un baño maría a condiciones de temperatura y agitación controladas, 25 °C y 100 rpm, para evaluar el sistema en lote (batch) y establecer las condiciones de equilibrio del proceso de adsorción en función del tiempo.

Los experimentos se realizaron por duplicado, y transcurrido el tiempo establecido se separaron las fases. En la fase líquida se determinaron las concentraciones del colorante R40 por espectroscopia UV-Vis, para obtener el tiempo en el cual se alcanzó el equilibrio cinético.

Tabla 2.1 Materiales adsorbentes.

Material adsorbente	Identificación
Organo-bentonita	OB
Organo-montmorillonita comercial	OM
Composito de organo-bentonita húmedo	COB _H
Composito de organo-bentonita seco	COB _S
Composito de organo-montmorillonita húmedo	COM _H
Composito de organo-montmorillonita seco	COM _S
Perlas de alginato de sodio húmedas	PAS _H
Perlas de alginato seco	PAS _S

2.7.2 Modelos cinéticos

A partir de los datos experimentales obtenidos se ajustaron a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden de Lagergren, el modelo de segundo orden de Elovich y el modelo de pseudo-segundo orden de Ho-McKay. Además, los datos se ajustaron al modelo de difusión intrapartícula.

2.7.3 Isotermas de adsorción

Se prepararon soluciones de R40 a diferentes concentraciones desde 10 hasta 100 mg/L. Después, 10 mL de cada dilución se pusieron en contacto con 100 mg de cada material adsorbente (ver Tabla 2.1), según sea el caso, durante el tiempo de equilibrio determinado en la cinética de adsorción. Una vez transcurrido ese tiempo, se separaron las dos fases mediante centrifugación a 4,000 rpm por 4 min y a los sobrenadantes se les determinaron las concentraciones remanentes del colorante R40 por medio del espectrofotómetro UV-Vis.

2.7.4 Modelos de isothermas de adsorción

A partir de los datos experimentales obtenidos de las isothermas se aplicaron los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich.

2.8 Efecto del pH en la remoción del colorante Rojo No. 40

Con el fin de encontrar el valor de pH en el cual se tiene una mayor remoción del colorante, se realizó un experimento poniendo en contacto 100 mg de cada adsorbente con una alícuota de 10 mL de 50 mg/L de solución del colorante R40. Los valores de pH inicial de las soluciones fueron de 2, 3, 5, 7, 9, 10 y 12. Dichos valores se ajustaron añadiendo pequeñas cantidades de soluciones, de concentración 0.1 M, de hidróxido de sodio (NaOH) o de ácido clorhídrico (HCl), según el caso. Las condiciones experimentales fueron 30 °C, 100 rpm y tiempo de contacto de 24 h. El experimento se realizó por duplicado. Finalmente, las fases se separaron y se determinó la concentración del colorante en solución, por medio de espectrofotometría UV-Vis.

3. RESULTADOS

3.1 Obtención de la arcilla tipo bentonita

Después de moler y tamizar la arcilla EXQU-1060 se obtuvo un material homogéneo con un diámetro promedio de grano de 75 μm (malla 200). La Figura 3.1 muestra la bentonita natural (BN) y la organo-montmorillonita comercial de Sigma (OM).



Figura 3.1 a) Bentonita natural (BN) y b) Organo-montmorillonita (OM).

3.2 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

El resultado del cálculo de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) obtenida para la BN, con el método modificado de Ming y Dixon, fue de 47 meq/100 g. Este valor estuvo muy por debajo de los valores informados para las bentonitas, lo que puede atribuirse al hecho de que la BN no recibió un tratamiento previo como la homoinización o el tratamiento ácido, como algunas otras arcillas utilizadas en otros trabajos informados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Comparación de la CIC de diferentes minerales arcillosos.

Adsorbentes	CIC (meq/100 g)	Referencias
Bentonita	67	(Baskaralingam <i>et al.</i> , 2006)
Bentonita	108.4	(Zhu y Ma 2008)
Bentonita-Na ⁺	63.3	(Jović <i>et al.</i> , 2010)
Montmorillonita	56	(Chen <i>et al.</i> , 2011)
Montmorillonita	80	
Montmorillonita	99	
Montmorillonita	82	(Park <i>et al.</i> , 2011)
Kaolinita	6.1	
Illita	15	
Moscovita	21	
Sepiolita	5	
Atapulguita	27	(Gammoudi <i>et al.</i> , 2012)
Arcilla Natural	80	
Bentonita	78	(Díaz-Nava <i>et al.</i> , 2012)
Illita/esmectita	50	(Wang <i>et al.</i> , 2013)
Montmorillonita-Na ⁺	90	(Zaghouane-Boudiaf <i>et al.</i> , 2014)
Bentonita	90	(Djebri <i>et al.</i> , 2016)
Bentonita	109.2	(Huang <i>et al.</i> , 2017)
Bentonita	90	(Belhouchat <i>et al.</i> , 2017)
Bentonita natural	47	Este trabajo

3.3 Obtención de la organo-bentonita (OB)

En la Figura 3.2, se presenta la BN modificada con HDTMA, la cual se obtuvo en un tamaño de 75 μm .



Figura 3.2 Organo-bentonita (OB).

3.4 Síntesis de los compositos polímero-arcillosos

En la Figura 3.3, se presentan los compositos polímero-arcillosos COB y COM, en fase húmeda (H) y fase seca (S); asimismo, se presentan las perlas de alginato de sodio (PAS) en ambas fases.

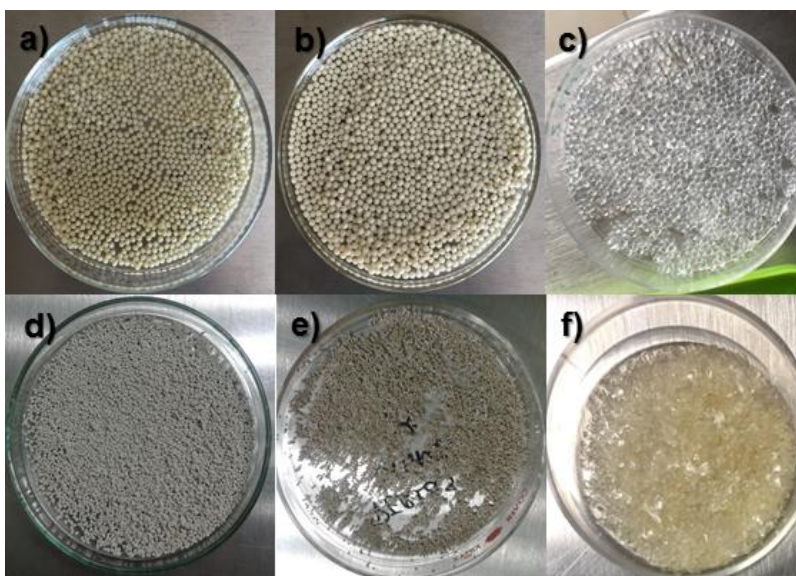


Figura 3.3 Compositos sintetizados: a) COB_H, b) COM_H, d) COB_S, e) COM_S, y las perlas de alginato de sodio c) PAS_H y f) PAS_S.

Los materiales húmedos son esféricos y de tamaño homogéneo con un diámetro promedio de 2 ± 0.2 mm, y en el caso de los compositos secos su diámetro promedio fue de 1 ± 0.1 mm. Respecto a su masa, el de los COM_H fue de aproximadamente 5 ± 0.1 mg y para los COB_H fue de 3 ± 0.1 mg; la masa de las PAS_H fue de 2 ± 0.1 mg. La masa de los COM_S fue de 0.5 ± 0.2 mg, para los COB_S fue de 0.9 ± 0.1 mg y para la PAS_S fue menor a 0.1 mg. Durante el proceso de secado, en los COB se eliminó el 70% de agua y en los COM el 90%, es posible que los COM perdieran mayor cantidad de agua en comparación con los COB debido a su mayor hidrofobicidad, atribuida al surfactante de doble cadena alquílica con que fue modificada la montmorillonita. Las PAS perdieron el 95% de agua, dando como resultado la disminución considerable del tamaño de las perlas.

Se observó que al incorporar las organo-arcillas en las perlas de alginato éstas presentaron mayor dureza en comparación con las perlas del biopolímero; entre las desventajas que presentaron las perlas húmedas en comparación con las perlas secas, estuvo su fragilidad, lo que dificultó su manipulación en grandes cantidades; además, a gran escala, éstas carecieron de la rigidez necesaria para soportar la presión en una columna de adsorción.

Respecto a las perlas secas, éstas fueron más resistentes al deterioro biológico por lo que son muy convenientes para su almacenamiento y transporte; más aún, los canales formados durante el proceso de secado mejoraron la permeabilidad del adsorbente, y por lo tanto presentaron una mayor capacidad de adsorción (Lagoa y Rodrigues, 2007). De igual manera, Ibáñez y Umetsu (2002), en su trabajo de adsorción de iones metálicos, mencionan el interés de utilizar perlas secas en lugar de gel, debido a que es más precisa la medición de masa a utilizar, presentan una mayor facilidad de manejo e incrementan su resistencia mecánica y rigidez.

3.5 Caracterización de los materiales adsorbentes

3.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 3.4 ilustra los patrones de DRX obtenidos a partir de la bentonita natural (BN), la bentonita natural modificada con HDTMA (OB) y la organo-montmorillonita comercial (OM). De acuerdo con los patrones de DRX, en la muestra de OM, los principales minerales identificados fueron: montmorillonita (M) (JCPDS 00-060-0315), albita (A) (JCPDS 00-010-0393) y cuarzo (C) (JCPDS 00-001-0649), lo que indica que a pesar de ser una montmorillonita comercial, no es pura debido a la presencia de otros minerales. En el caso de las muestras de la BN y la OB, los minerales identificados fueron: (M) montmorillonita (JCPDS 00-012-0219), caolinita-montmorillonita (K) (JCPDS 00-029-1490), illita-montmorillonita (I) (JCPDS 00-035-0652), albita (A) (JCPDS 00-010-0393) y cuarzo (C) (JCPDS 00-001-0649). También se puede observar que la OB no presentó un desplazamiento significativo de sus picos con respecto a la BN. Esto sugiere que la modificación con el surfactante HDTMA se llevó a cabo principalmente en la superficie de la bentonita, ya que ésta no presentó un cambio en su estructura.

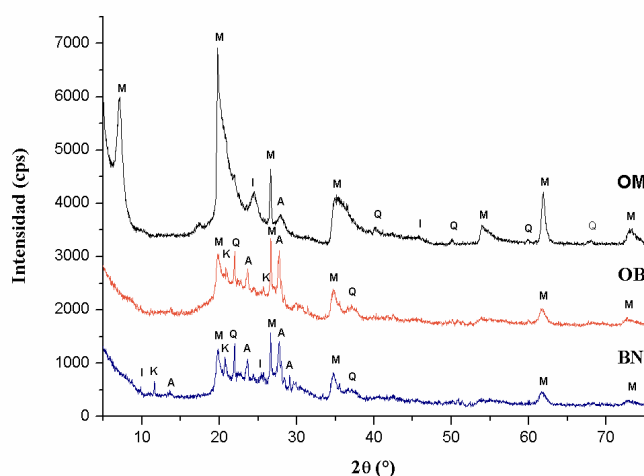


Figura 3.4 Patrones de DRX de la bentonita natural (BN), organo-bentonita (OB) y de la organo-montmorillonita (OM).

3.5.2 Análisis de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (IRTF)

Los espectros IRTF de la BN, la OB y el HDTMA-Br se muestran en la Figura 3.5. En el caso del espectro HDTMA-Br, hay una banda a 3012 cm^{-1} que probablemente se debió al estiramiento del enlace N-H (Asgari *et al.*, 2013). Las bandas características a 2915 y 2848 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los enlaces C-H de los grupos metilo y metileno de la cadena alifática del surfactante catiónico. Además, las vibraciones de flexión asimétricas y simétricas se pueden observar en 1485 y 1461 cm^{-1} , respectivamente (Gamoudi *et al.*, 2015; Gładysz-Płaska *et al.*, 2012).

Por otro lado, en el caso de los espectros correspondientes a la BN y a la OB, se encontraron bandas entre 1005 y 770 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento del enlace Si-O en la capa tetraédrica de arcilla (Gładysz-Płaska *et al.*, 2012); y las vibraciones asimétricas de flexión del Si-O de la capa octaédrica de la BN y de la OB se observaron a 421 y 452 cm^{-1} , respectivamente.

Por otro lado, en el espectro de la OB, se observaron bandas entre 2911 y 2815 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los enlaces C-H de los grupos metilo y metileno del surfactante. Asimismo, una banda ligeramente definida a 1460 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de flexión de este grupo en la estructura HDTMA (Hongping *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2008), confirmó la modificación orgánica de la bentonita.

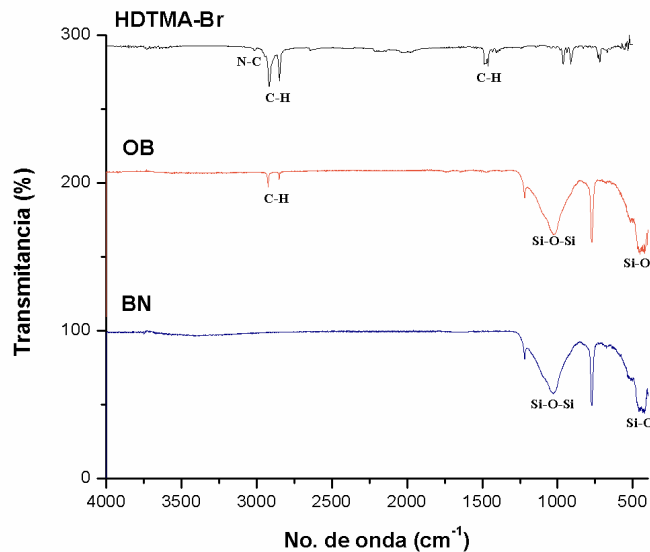


Figura 3.5 Espectros IRTF de bentonita natural (BN), organo-bentonita (OB) y el surfactante catiónico HDTMA-Br.

En la Figura 3.6 se observan los espectros FTIR de los compositos (COB y COM); la ancha banda a 3327 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento del enlace OH, típicas de la adsorción de agua (Belhouchat *et al.*, 2017; Jabli y Hassine, 2018). Además, dos bandas observadas a 2925 y 2923 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de los grupos metileno (CH_2) del surfactante HDTMA. Por su parte, la banda a 1018 cm^{-1} se debe a la vibración de estiramiento de la superficie del Si-O-Si, y la banda a 520 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de flexión de Si-O (Belhouchat *et al.*, 2017).

Estas bandas indican la presencia del mineral de arcilla organo-modificado en el composito (COB). Por otro lado, las bandas a 1605 , 1603 y 1415 cm^{-1} en los espectros de los COB y COM corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo carboxilato (COO^-), lo que confirma la presencia del grupo carbonilo del alginato (Abou Taleb *et al.*, 2012).

Mientras tanto, en el espectro del alginato (AS), estas bandas se pueden observar a 1594 y 1407 cm^{-1} debido a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo COO^- carboxilato (Cojocarú *et al.*, 2018; Pawar *et al.*, 2018). Finalmente, en el caso de la banda a 1031 cm^{-1} , ésta correspondió a las vibraciones de estiramiento del enlace C-O-C (Kong *et al.*, 2018). Estos resultados confirmaron que los compositos se sintetizaron exitosamente.

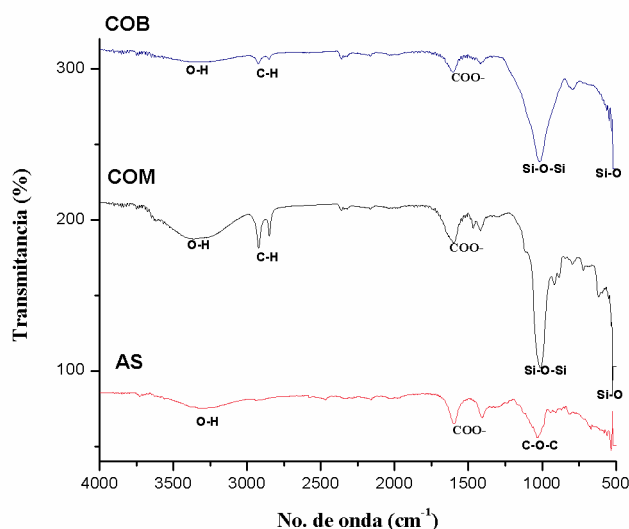


Figura 3.6 Espectros FTIR de los compositos de organo-bentonita (COB), compositos de organo-montmorillonita (COM) y del alginato de sodio (AS).

Los espectros FTIR que corresponden al organo-bentonita OB y la organo-montmorillonita OM, antes y después del proceso de adsorción del colorante R40, se muestran en la Figura 3.7a y la Figura 3.7b, respectivamente. En ambos casos, se observó la presencia de nuevas bandas; en el caso del OB-R40, después del proceso de adsorción, el pico a 1614 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace C=C en los anillos aromáticos. En el caso de la banda a 1482 cm^{-1} , esto podría deberse a las vibraciones de estiramiento del enlace N=N; mientras tanto, la banda a 1176 cm^{-1} corresponde a las vibraciones simétricas de estiramiento del enlace S-O; y

finalmente, la banda a 603 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión del enlace O-H, que no están presentes en el espectro de la OB antes del proceso de adsorción (Esmaeili *et al.*, 2016). En cuanto al espectro de OM-R40, es decir, después del proceso de adsorción, se observa una nueva banda a 1184 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de estiramiento simétricas del enlace S-O, que confirman la presencia de moléculas de colorante R40 en la superficie de la arcilla organo-modificada.

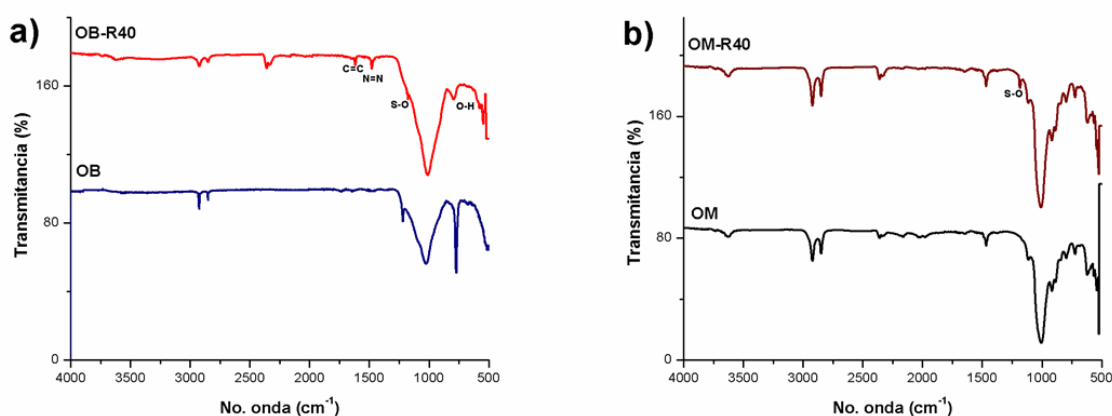


Figura 3.7 Espectros IRTF de los minerales de arcilla organo-modificadas. a) organo-bentonita (OB) y b) organo-montmorillonita (OM), antes y después de la adsorción de colorante R40

Por otro lado, las Figuras 3.8a y 3.8b muestran los espectros IRTF correspondientes a los composites COB y COM, antes y después del proceso de adsorción del colorante R40, respectivamente. De igual manera que en el caso de las organo-arcillas, en los espectros correspondientes a los composites después del proceso de adsorción, se detectaron nuevas señales. Para el compuesto COB-R40, después del proceso de adsorción, la banda de absorción ubicada a 1496 cm^{-1} se debe a las vibraciones de estiramiento del enlace N=N, y la de 656 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de flexión del enlace OH.

Finalmente, en el espectro del COM-R40, después del proceso de adsorción, se observan algunas señales nuevas: la primera a 1274 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace C-O, la segunda a 1184 cm^{-1} que se debe a la vibración de estiramiento simétrica del enlace S=O (Flores-Espinoza *et al.*, 2011), y a 654 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de flexión del enlace O-H (Esmaeili *et al.*, 2016). Estas bandas son una confirmación de la presencia de moléculas de colorante R40 en la superficie de los materiales adsorbentes.

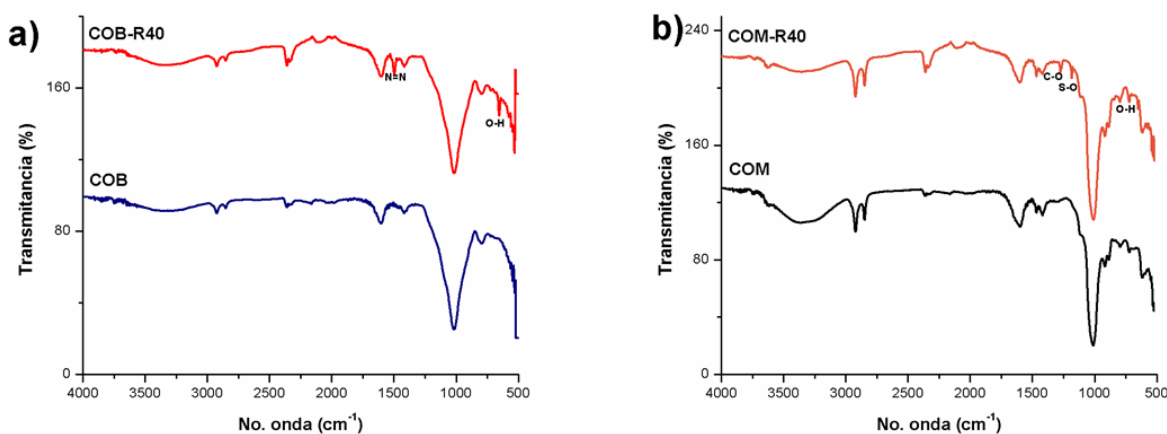


Figura 3.8 Espectros IRTF de los compositos sintetizados. a) Composito de organo-bentonita (COB) y composito de organo-montmorillonita (COM), antes y después de la adsorción de colorante R40 (COB-R40) y (COM-R40).

3.5.3 Análisis termogravimétrico (ATG)

La Figura 3.9 muestra el termograma ATG de los minerales de la BN, de la OB y de la OM, que representan la pérdida de peso en función de la temperatura. La BN mostró un valor de T_5 , temperatura que indica una pérdida de peso total de la muestra del 5%, a los $368\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el porcentaje en peso del residuo a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ fue del 91%, indicando que la BN presenta una buena estabilidad térmica. La primera pérdida de peso para la BN

fue del 3% en el intervalo de temperatura entre 25 y 100 °C. Esta pérdida se atribuye al agua fisisorbida que se encuentra entre las láminas y/o el agua de hidratación de los cationes intercambiables, es decir, “agua no estructural” (Lezehari *et al.*, 2010). La segunda pérdida de peso en el intervalo de temperatura de 100 a 420 °C fue de aproximadamente el 3%, la cual corresponde a la degradación de los grupos hidroxilo de los extremos de las láminas de la bentonita, que están asociados a la estructura interna de las láminas. Finalmente, en el rango de temperatura de 420 a 700 °C, se presentó la última pérdida de peso del 2%; esta pérdida correspondió a un proceso de deshidroxilación total de la estructura de la arcilla; mostrando el inicio de una posible reorientación de esta estructura que puede dar lugar a un colapso a temperaturas más altas (Belhouchat *et al.*, 2017).

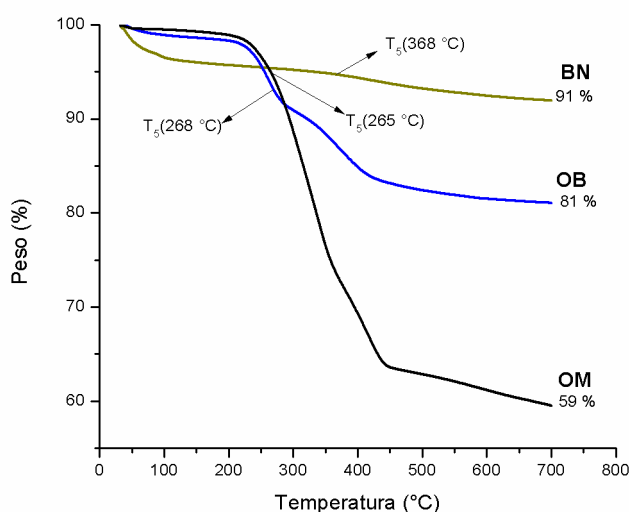


Figura 3.9 Análisis ATG de la bentonita natural (BN), de la ogano-bentonita OB) y de la organo-montmorillonita (OM).

Respecto a la OB, ésta presentó su valor de T_5 a los 268 °C, y su residuo a 700 °C fue del 81%, lo que indica que la presencia de HDTMA en la estructura de la bentonita modificó su proceso de degradación con respecto a la BN. La primera pérdida de peso para la OB fue del 1% en el intervalo de temperatura entre los 25 y 100 °C. Esta pérdida

se atribuye al agua fisisorbida que se encuentra en su estructura; por lo tanto, se puede determinar que la cantidad de agua adsorbida disminuyó cuando la bentonita se modificó con el surfactante orgánico (HDTMA), lo que indica que la naturaleza hidrofílica de la bentonita cambió y la naturaleza del nuevo adsorbente es hidrofóbica.

La segunda pérdida de peso en el intervalo de temperatura de 100 a 420 °C fue del 15% que corresponde a la descomposición de las cadenas alquílicas del HDTMA, mientras que en el rango de temperatura de 420 a 700 °C, se presentó la última pérdida de peso del 3%. Ésta correspondió a un proceso de deshidroxilación de los aluminosilicatos (Zaghouane-Boudiaf y Boutahala, 2011).

Finalmente, la OM presentó una T_5 de 265 °C, un valor muy cercano al de la OB que fue de 268 °C. Se observó que su primera pérdida de peso, a los 100 °C, fue del 0.5% correspondiente al agua fisisorbida en su estructura, esta cantidad es muy baja y se relaciona con la naturaleza hidrofóbica de esta organo-arcilla; además, presentó una pérdida de masa del 28.5% entre los 220 y 450 °C, debido a la degradación del surfactante catiónico de dimetil dialquil (C_{14} - C_{18}) amina. El residuo de ésta arcilla a 700 °C fue del 59%, lo que indica que la OM tiene una mayor pérdida de peso en comparación con la OB; ésta diferencia se puede atribuir a la naturaleza de los surfactantes, así como a una mayor cantidad del surfactante de dimetildialquil amonio en la montmorillonita.

En la Figura 3.10, se presenta el análisis termogravimétrico de las perlas de alginato (PA) y de los compositos. Las PAS presentaron cuatro regiones de pérdida de peso, la primera entre 30 y 200 °C con una pérdida de peso del 14%, la segunda pérdida de peso del 35% en el rango de temperatura de 200-315 °C, la tercera pérdida de peso del 14% en el rango de 315-511 °C y la cuarta pérdida de peso del 3% en el rango de 511-700 °C.

La primera región con una pérdida de peso estuvo presente por debajo de 200 °C y se debió a la pérdida de agua fisisorbida la cual se encontraba unida mediante interacciones por puentes de hidrógeno, la segunda perdida fue del agua unida más estrechamente a través de las interacciones polares con los grupos carboxilato (Vieira *et al.*, 2008; Lu *et al.*, 2015; da Silva Fernandes *et al.*, 2018; Lezehari *et al.*, 2010). Las otras dos regiones de temperatura corresponden a la división de la cadena principal del polímero y su descomposición final (Mandal y Ray, 2013; Ely *et al.*, 2009).

Para los compositos COB y COM, se observó una pérdida de peso del 5% a los 200 °C, que se atribuyó a la eliminación del agua adsorbida físicamente, y la pérdida de masa entre 200 y 400 °C se atribuye a la descomposición del surfactante catiónico con que fueron modificadas; la deshidroxilación de los aluminosilicatos ocurre entre 400 y 700 °C. La dispersión de la organo-arcilla con alginato da como resultado una menor pérdida de masa en los compositos que la observada en las perlas de alginato. Los valores de las temperaturas T_5 encontrados para los compositos COB, COM y para las PA, fueron a los 231, 182 y 70 °C, respectivamente; asimismo, los residuos a los 700 °C fueron del 72, 55 y 34%, respectivamente.

Finalmente, la mayor pérdida de peso en el composito COM se relaciona con una mayor cantidad de surfactante presente en la montmorillonita. Estos resultados indican que la incorporación de las organo-arcillas en el alginato dieron como resultado una mayor estabilidad térmica; además, se puede observar la influencia que tiene el tipo de mineral arcilloso y los surfactantes catiónicos en los perfiles de degradación presentados en el termograma de la Figura 3.10.

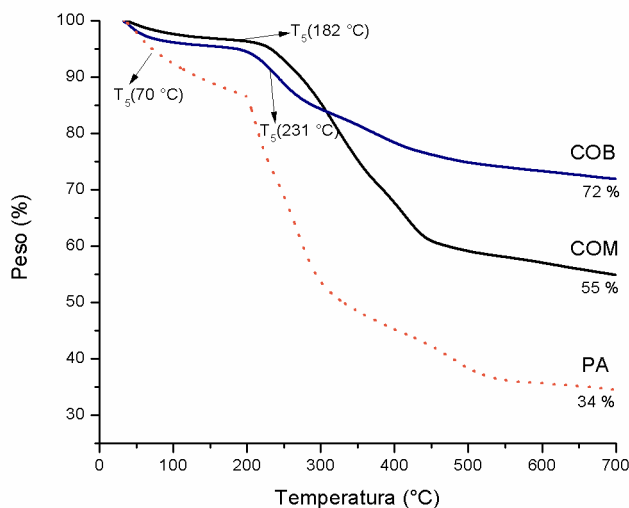


Figura 3.10 Análisis TGA de los composites de la ogano-bentonita (COB), de la ogano-montmorillonita (COM) y de las perlas de alginato (PA).

3.5.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las Figuras 3.11a y 3.11c muestran la morfología de la BN, mientras que las Figuras 3.11b y 3.11d muestran la morfología de la OB. Las micrografías se tomaron a 100X, en el caso de las Figuras 3.8a y 3.8b, y a 500X para las Figuras 3.8c y 3.8d. En la BN se observó una morfología heterogénea, en forma de hojuelas, con un tamaño no uniforme que es característico de los filosilicatos.

Por otro lado, la OB mostró cambios significativos en su morfología, ya que presentó fragmentos más compactados y pequeños. Estos resultados fueron muy similares a los obtenidos por Zhang *et al.*, (2015) y Anirudhan y Ramachandran (2015).

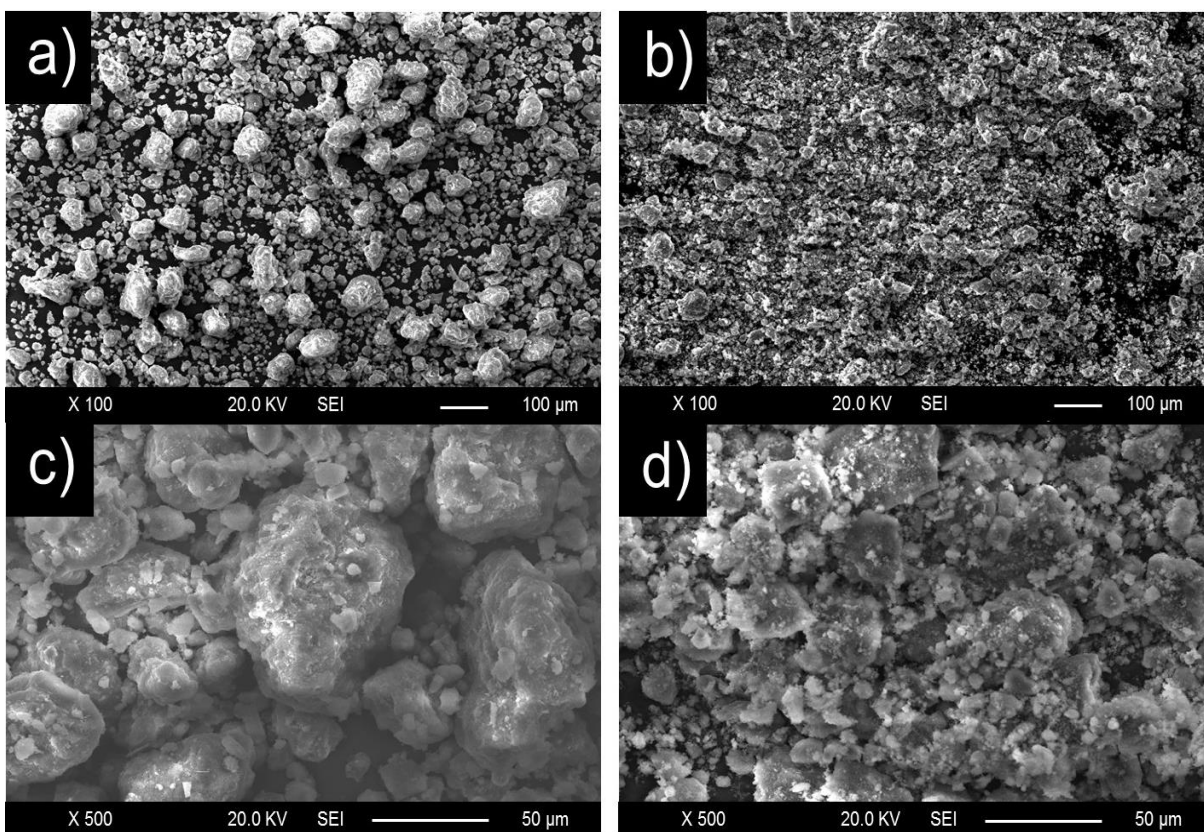


Figura. 3.11 Imágenes MEB de la BN tomadas a: a) 100X y c) 500X, y de la OB tomadas a: b)100X y d) 500X.

La Figura 3.12, corresponde a las micrografías de la organo-arcilla OB después de la adsorción de R40, se observaron cambios en la morfología de la OB debido a la presencia de nuevas partículas voluminosas irregulares en la superficie y una textura superficial más gruesa, lo que se atribuye al colorante adsorbido en esta organo-arcilla.

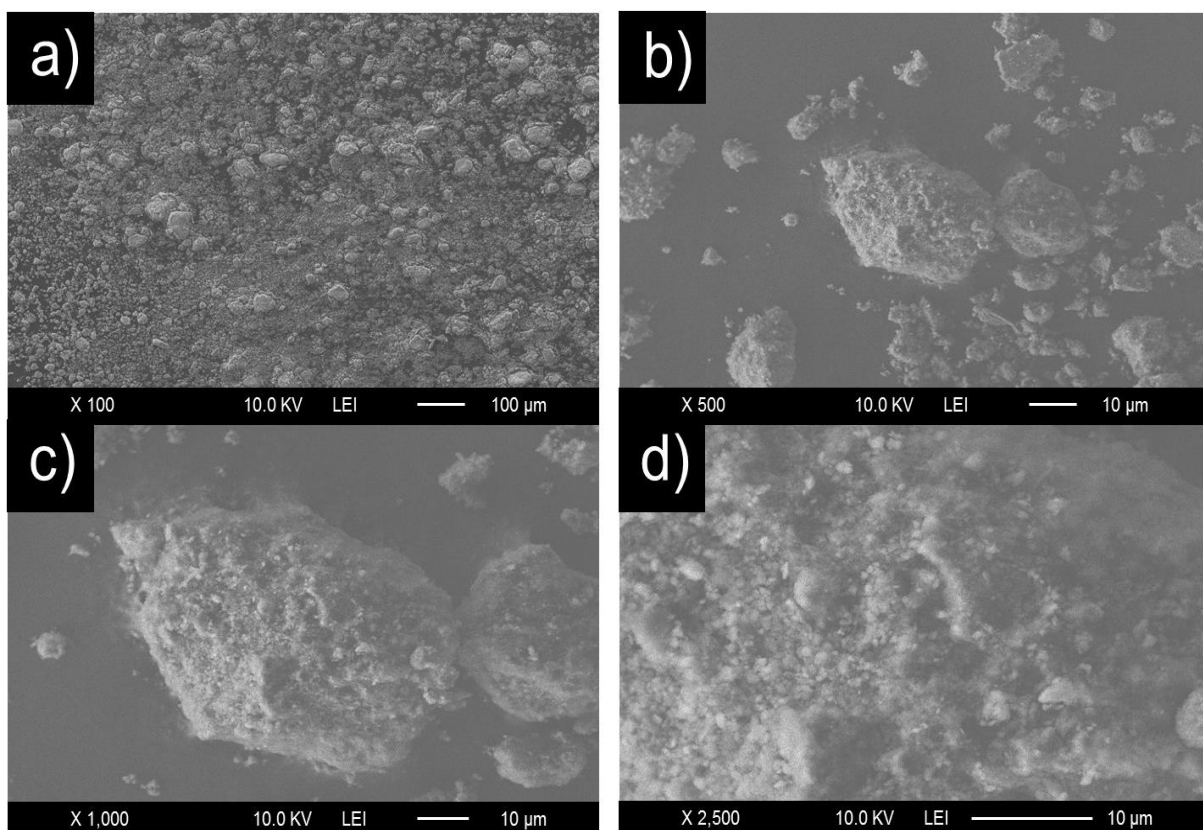


Figura. 3.12 Imágenes MEB de la OB después de la adsorción de colorante R40, tomadas a: a) 100X, b) 500X, c)1000X y d) 2500X

En la Figura 3.13 se presentan las imágenes MEB de la OM antes de la adsorción del R40, tomadas a diferentes aumentos: a) 100X, c) 500X, y e) 2500X, en donde se observa que presenta una morfología lisa, de agregados heterogéneos en forma de hojuelas. Por otra parte, las imágenes MEB de la OM después de la adsorción del colorante R40 tomadas a: b)100X, d) 500X, y f) 2500X indican que no hay una diferencia significativa; sin embargo, se observó una mayor compactación de los agregados respecto a la OM antes del proceso de adsorción.

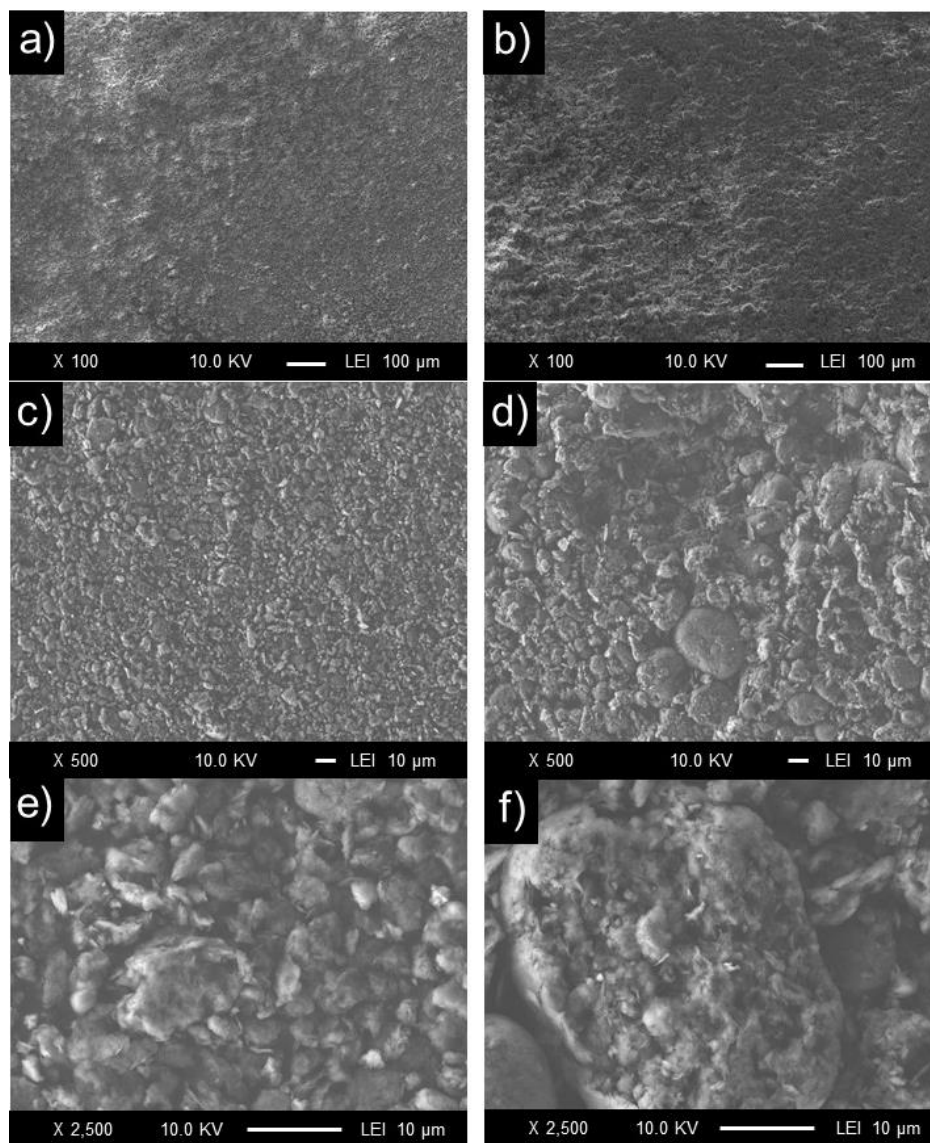


Figura. 3.13 Imágenes MEB de la OM, antes de la adsorción de colorante R40, tomadas a: a) 100X, c) 500X y e) 2500X, y de la OM, después de la adsorción de colorante R40, tomadas a: b)100X, d) 500X y f) 2500X.

La Figura 3.14 presenta micrografías MEB de las PASs y de los COBs y COMs, que se tomaron a 50, 100, 1000 y 2500X. Como se puede observar en la Figura 3.14a, después del secado, las PASs mantuvieron su forma esférica, la cual tiene una superficie lisa, poco porosa y con algunas grietas en su superficie debido a la

gelificación instantánea del alginato con los iones de calcio (Uyar *et al.*, 2016), los cuales también se han observado en estudios previos (Lezehari *et al.*, 2010). En el caso de las Figuras 3.14b y 3.14c, éstas muestran la morfología de los COBs y COMs, se observa que perdieron su forma esférica inicial y presentaron superficies rugosas causadas por agregados que muestran una superficie heterogénea. Esto podría atribuirse a la introducción de las arcillas orgánicamente modificadas (OB y OM), en la estructura del biopolímero, coincidiendo con lo observado por Singh *et al.* (2010).

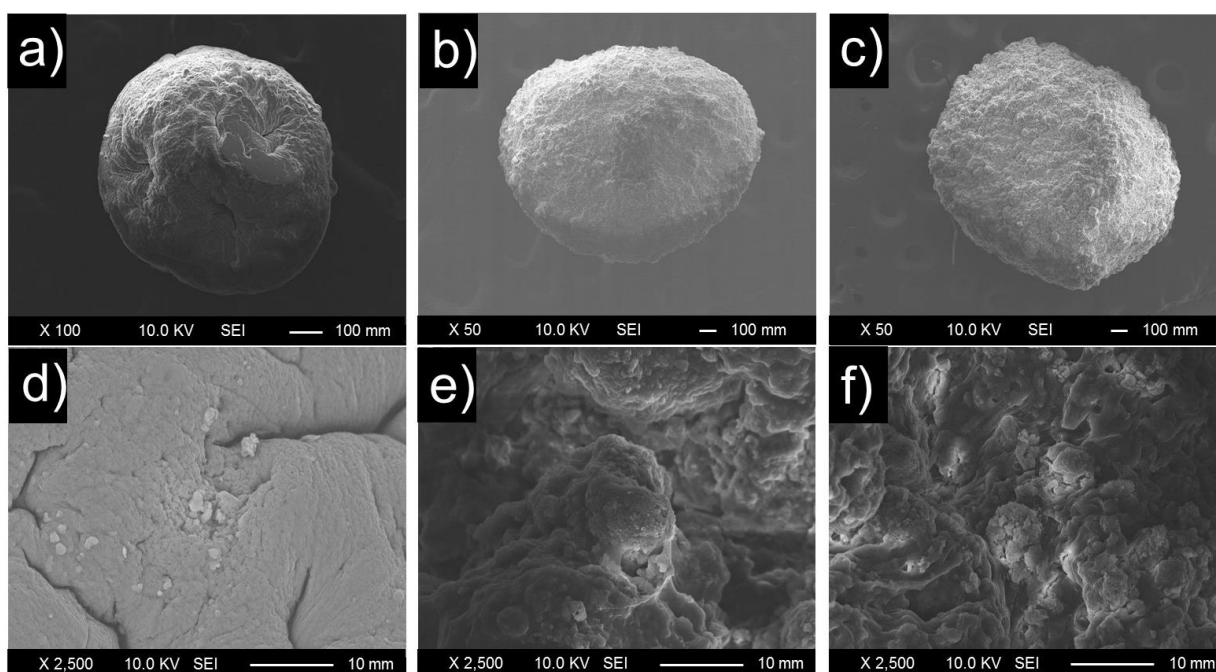


Figura 3.14 Imágenes MEB de la perla de AS tomadas a: a) 50X y d) 2500X, y de los COB tomadas a: b) 100X e) 2500X, y de los COM a: c) 100X y f) 2500X.

La Figura 3.15 muestra la morfología de los compositos COB y COM después del proceso de adsorción del colorante R40; sin embargo, no se observan cambios drásticos significativos en la superficie de estos materiales adsorbentes.

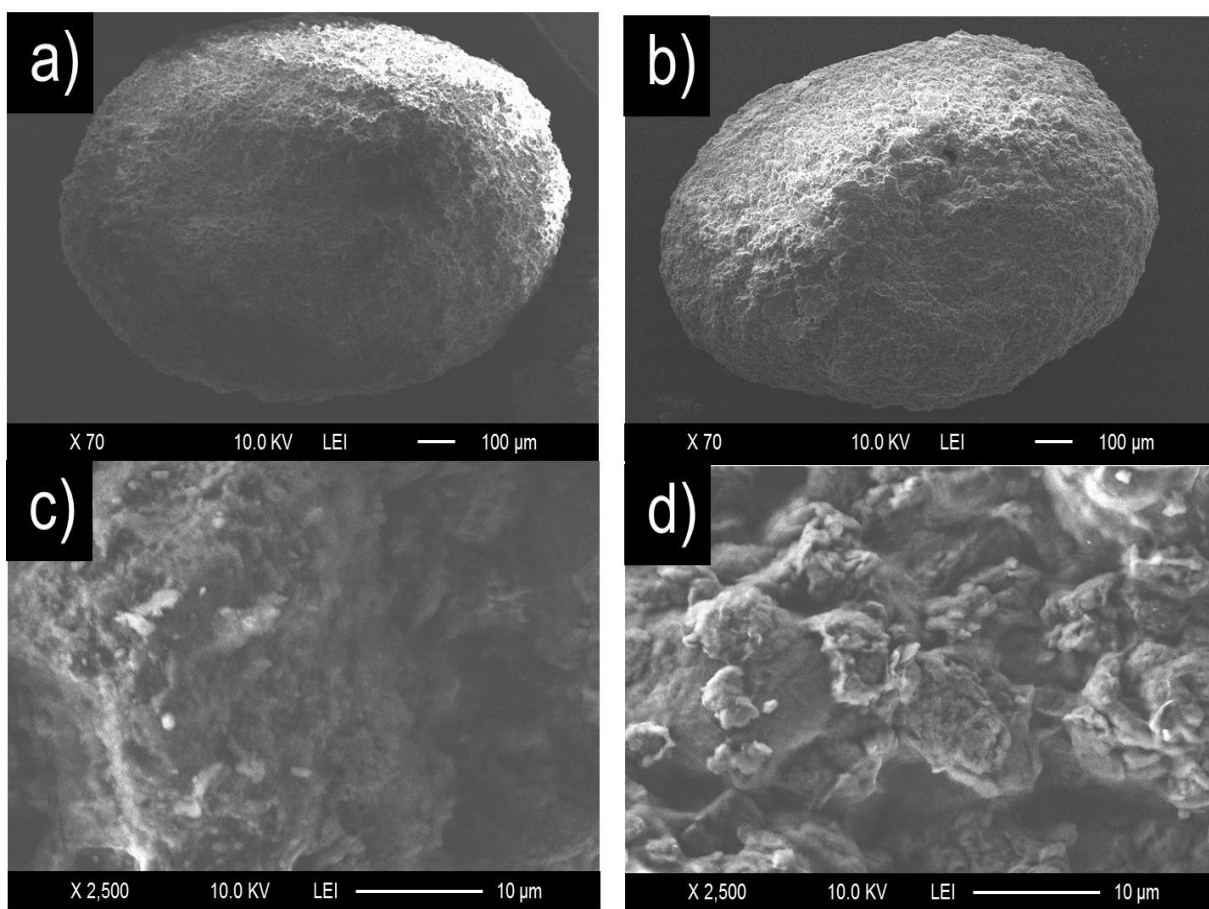


Figura 3.15 Imágenes MEB después de la adsorción de colorante R40 del compuesto de COB tomadas a: a) 70X y c) 2500X, y de los COM tomadas a: b) 70X y d) 2500X.

3.5.5 Espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EED)

El análisis EDS de la BN y de la OB se presenta en la Tabla 3.2. En la composición de la BN, se identificaron O y Si con el 63 y 26%, respectivamente, y en menor medida Na, Mg, Al, K, Ca y Fe. La relación entre Si y Al de la BN fue de 4.7, éste valor está en concordancia con lo reportado en la bibliografía para arcillas tipo bentonita el cual se encuentra en un rango de 4 a 6 (Tuesta *et al.*, 2005). En cuanto a la OB, también se identificaron O y Si en mayores cantidades, ya que están asociadas con las estructuras tetraédricas de la arcilla; también se encontraron otros elementos como el Na, Mg, Al,

K, Ca y Fe en porcentajes más bajos, que corresponden a los cationes de intercambio. Además, se detectó la presencia de C y N, que están presentes en la estructura de HDTMA y cuya presencia está asociada con la disminución de elementos como Na, K y Ca, lo que fue una indicación del exitoso proceso de intercambio. Por otro lado, para la OM, se identificó la presencia de silicio, oxígeno y aluminio, principales elementos que integran la estructura de la montmorillonita; asimismo, se observó un mayor valor de carbono en comparación con la OB, indicando una mayor presencia de surfactante en su superficie, ya que el análisis EDS es una técnica puntual y sólo permite conocer la composición de la superficie externa de las muestras.

Tabla 3.2 Análisis de EDS de la bentonita natural (BN), organo-bentonita (OB) y organo-montmorillonita (OM).

Elementos	BN	OB	OM
	(Peso, %)		
C	–	10.8 ± 7.78	25.48 ± 0.95
N	–	6.07 ± 4.69	–
O	63.10 ± 2.21	49.94 ± 3.93	41.46 ± 1.92
Na	0.36 ± 0.21	0.24 ± 0.39	–
Mg	1.10 ± 0.22	0.64 ± 0.47	1.08 ± 0.135
Al	5.13 ± 1.54	4.15 ± 0.9	8.87 ± 0.450
Si	25.88 ± 1.22	26.21 ± 8.02	23.13 ± 1.96
K	1.64 ± 0.13	1.38 ± 0.92	–
Ca	1.04 ± 0.33	0.15 ± 0.25	–
Fe	1.87 ± 0.56	1.12 ± 0.85	–

En la Tabla 3.3, se presenta el análisis EDS de los compositos secos (COB_s y COM_s) la cual indicó la presencia de Al, Si, Mg y Ca, correspondientes a las arcillas orgánicamente modificadas. Además, la presencia de Ca y Mg podría estar relacionada con los cationes estructurales adicionales que compensan la deficiencia

de cargas negativas en la estructura de arcilla, así como la presencia de C, O y Ca debido a la matriz de alginato (Hernández-Hernández, 2017).

Tabla 3.3 Análisis de EDS de los compositos polímero-arcillosos.

Elementos	COB _s	COM _s
	(Peso, %)	
C	27 ± 0.78	30 ± 0.25
O	52 ± 0.22	48 ± 0.13
Mg	–	1 ± 0.01
Al	2 ± 0.19	5 ± 0.37
Si	15 ± 0.66	14 ± 0.3
Ca	3 ± 0.09	3 ± 0.28

3.5.6 Punto de carga cero (pH_{Pzc})

Se obtuvo el punto de carga cero (Pzc), el cual es un valor de pH particular que indica que la carga superficial neta de un material adsorbente es cero (Azha *et al.*, 2018). Por ejemplo, cuando la solución presenta un valor de pH más bajo que el pH en Pzc (pH_{Pzc}), los materiales presentan un valor de carga superficial positivo; sin embargo, cuando el valor de pH de la solución es más alto que su pH_{Pzc}, los adsorbentes tienen un valor de carga superficial negativo (Fabryanty *et al.*, 2017).

La Figura 3.16 ilustra el valor de pH_{Pzc} para las arcillas minerales empleadas y sus compositos en estado seco y húmedo. El pH_{Pzc} del mineral OB se encontró en 3.3; para el COB_H fue de 6.6, y para COB_s se obtuvo en 6.7; en el caso de OM fue 8.6, para COM_H se obtuvo en 7.3, para COM_s fue de 7.2, para las PAS_H de 7.5 y para las PAS_s fue de 6.8.

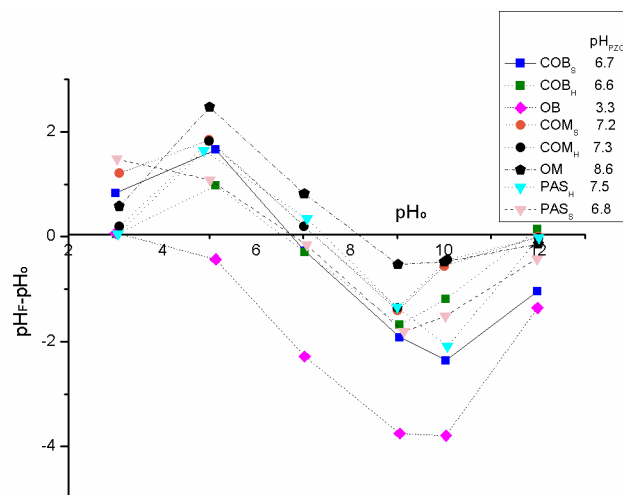


Figura 3.16 Punto de carga cero (pH_{PZC}) de las organo-arcillas, de los compositos y de las perlas de alginato.

En la Tabla 3.4, se presenta el pH_{PZC} de algunos otros materiales. Se puede observar que este valor varía según la modificación y el tratamiento que recibieron; pero, los valores de pH_{PZC} de los compositos son cercanos a los reportados por Djebri *et al.* (2016) y Fabryanty *et al.* (2017), así como de las perlas secas de alginato.

Tabla 3.4 Punto de carga cero de algunos materiales informados.

Adsorbente	pH_{PZC}	Referencia
Bentonita organo-activada	6.0-6.8	(Zaghouane-Boudiaf <i>et al.</i> , 2014)
Organo-bentonita ácido-activada	5.9	(Djebri <i>et al.</i> , 2016)
Perlas de alginato de calcio	6.4	
Alginato de calcio/organo-bentonita ácido-activada	6.7	
Bentonita ácido-activada	3.9	(Fabryanty <i>et al.</i> , 2017)
Alginato de sodio	7.1	
Composito de bentonita-alginato	5 to 6	(Belhouchat <i>et al.</i> , 2017)
Organo-bentonita activada	4.2	

3.5.7 Cuantificación del colorante R40 por UV-Vis

Para cuantificar la concentración del colorante R40 en los sobrenadantes resultantes del contacto con los materiales arcillosos se realizaron barridos a longitudes de onda (λ) de 200 a 700 nm en el espectrofotómetro UV-Vis, con concentraciones de colorante de 2 a 100 mg/L. Los espectros de absorción mostrados en la Figura 3.17 indican que la máxima absorción para concentraciones bajas (entre 2 y 10 mg/L) del colorante se encuentra a los 502 nm.

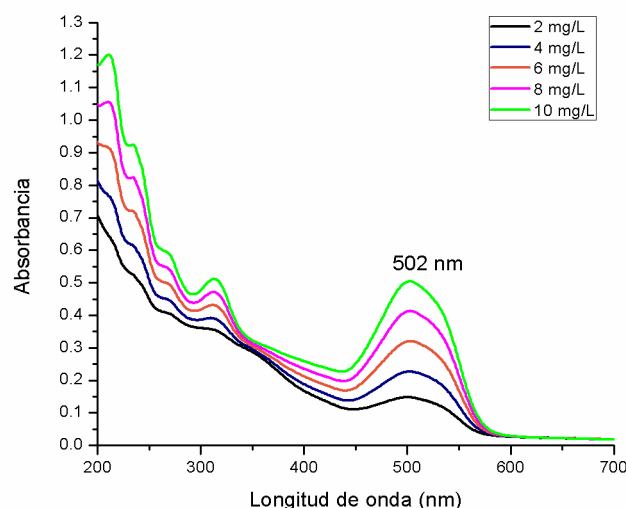


Figura 3.17 Espectros de absorción para bajas concentraciones de colorante R40.

Para las concentraciones altas de colorante R40 (de 10 a 100 mg/L), la máxima absorción del colorante se encontró a los 315 y 496 nm de acuerdo a la Figura 3.18.

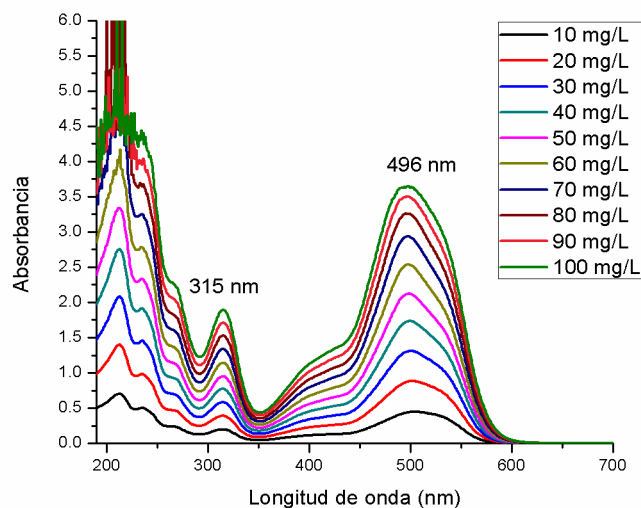


Figura 3.18 Espectros de absorción para altas concentraciones de colorante R40.

Más aún, se prepararon dos curvas de calibración para el colorante, en dos intervalos de concentración: una a bajas concentraciones de colorante R40 (de 2 a 10 mg/L) para cuantificar las cinéticas (Figura 3.19).

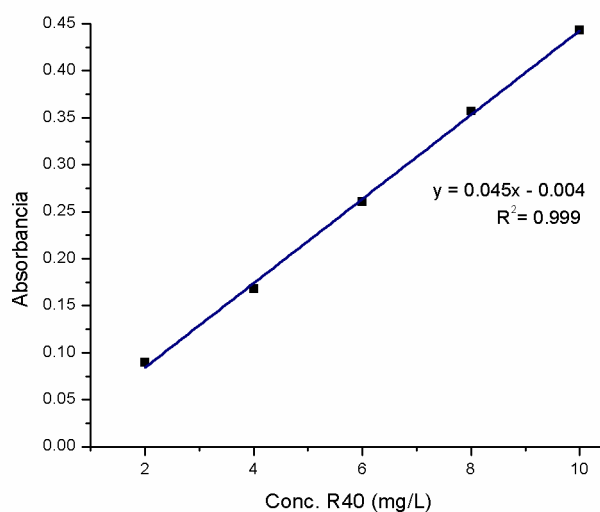


Figura 3.19 Curva de calibración con concentraciones de 2 a 10 (mg/L) de colorante R40.

La otra curva de calibración se realizó en un intervalo de concentraciones altas de colorante R40 (de 10 a 100 mg/L), para cuantificar las isotermas (Figura 3.20). En ambas se obtuvo un coeficiente de determinación (R^2) de 0.999.

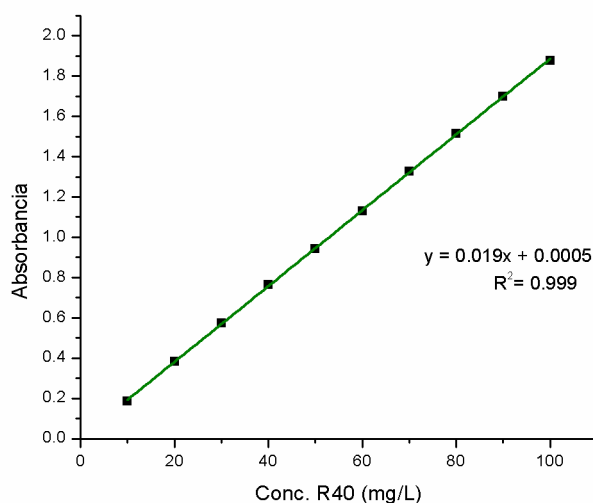


Figura 3.20 Curva de calibración con concentraciones de 10 a 100 (mg/L) de colorante R40.

3.6 Cinéticas de adsorción

3.6.1 Remoción del colorante R40 con las organo-arcillas

La Figura 3.21 muestra la cinética de adsorción del colorante R40 con la BN y las organo-arcillas (OB y OM). Se puede ver que no hay afinidad entre la BN y el colorante, esto podría deberse a la carga negativa en la superficie de la BN, lo que causó una repulsión electrostática con el colorante aniónico.

Este fenómeno también fue observado por Yu *et al.* (2010). No obstante, después de que la BN se modificó con el surfactante HDTMA-Br (OB), aumentó su capacidad de adsorción, eliminando el 83% del colorante R40 en la solución ($q_e = 0.467$ mg/g), y el

equilibrio se alcanzó a las 15 h. Esto puede estar relacionado a la saturación de la BN con HDTMA, ya que la modificación se realizó al doble de su CIC, originando una posible disposición de tipo bicapa (Ma *et al.*, 2011; Lee y Tiwari 2012; Huang *et al.*, 2017) en la superficie laminar de bentonita (según los resultados de DRX), lo que permite que la adsorción del colorante R40 se lleve a cabo de dos maneras posibles:

1) Por interacciones electrostáticas entre los grupos catiónicos de la organo-bentonita, debido a las cabezas del surfactante de las cadenas de alquilo invertidas, y la carga aniónica del colorante (Özcan *et al.*, 2007; Abou Taleb *et al.*, 2012).

2) Por el fenómeno de partición de las interacciones entre la cadena alquílica del surfactante en la OB con la parte orgánica de la molécula de colorante. Chatterjee *et al.* (2009), también sugirió este mecanismo para la adsorción del colorante Rojo congo.

Mientras tanto, para la organo-montmorillonita comercial (OM), se encontró una capacidad de eliminación del 99% para el colorante R40 en solución, con un valor de $q_e = 0.5$ mg/g, y el equilibrio se alcanzó en 0.25 h (15 min).

Este resultado podría atribuirse a la longitud de las cadenas alquílicas del surfactante catiónico de dimetildialquil (C_{14} - C_{18}) amina, que pudieron haber aumentado el espacio interlaminar, favoreciendo la adsorción del colorante (Ren *et al.*, 2018).

Además, al realizar la parte experimental, se observó que la OM presentó una mayor hidrofobicidad en comparación con la OB, cuando se pusieron en contacto con las soluciones del colorante R40, lo que indicó una mayor cantidad de surfactante en la OM.

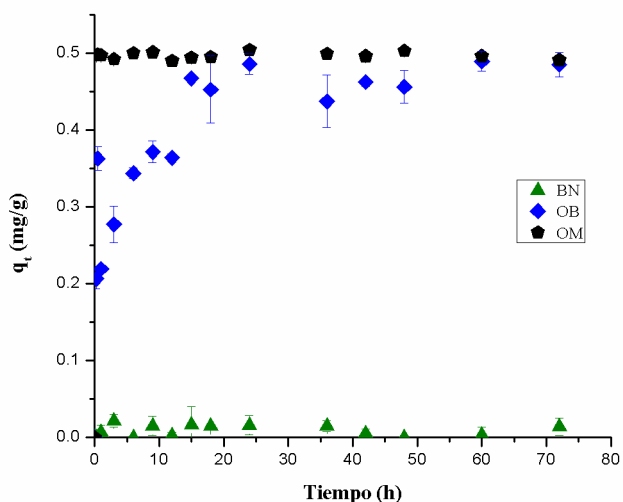


Figura 3.21 Cinética de adsorción para el colorante R40 con la bentonita natural (BN), organo-bentonita (OB) y la organo-montmorillonita comercial (OM).

3.6.2 Remoción del colorante R40 con los compositos húmedos y secos.

La Figura 3.22 muestra la cinética de adsorción de los compositos en estado húmedo y seco. El equilibrio para el COB_s se alcanzó en 15 h y la adsorción máxima fue de 0.51 ± 0.001 mg/g. En el caso de la COB_H, el equilibrio se alcanzó en 48 h y la máxima adsorción del colorante R40 fue de 0.44 ± 0.006 mg/g. Finalmente, en el caso de COM_H, la adsorción máxima del colorante R40 fue de 0.36 mg/g, mientras que el COM_s fue de 0.44 mg/g; para ambos casos, el equilibrio se alcanzó en 72 h. Estos resultados son atribuidos a un mayor número de sitios de adsorción (organo-arcillas) en los compositos secos respecto a los compositos húmedos, debido a que en estos últimos, el 70 y el 90% en masa para los COB_H y COM_H, respectivamente, correspondió al agua presente, en el caso de los compositos secos el 100% correspondió a las organo-arcillas soportadas en el alginato.

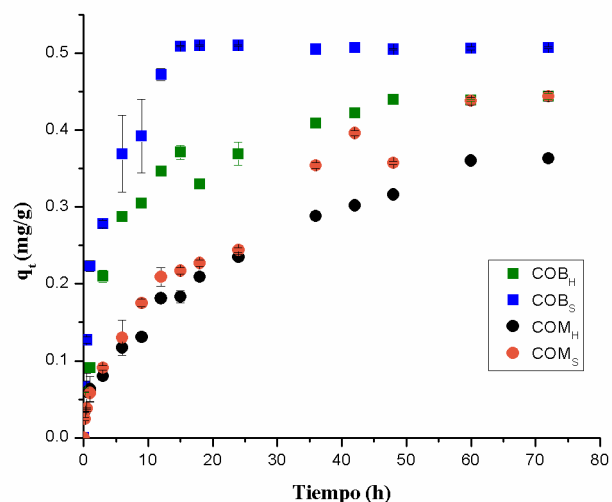


Figura 3.22 Cinética de adsorción para el colorante R40 en solución con los compositos de COB_H, COM_H, COB_S y COM_S.

Los compositos de organo-montmorillonita comercial (COM), tanto en estado seco como en estado húmedo, necesitaron más tiempo para alcanzar su equilibrio. Este comportamiento se puede atribuir al tipo y tamaño de arcilla, así como a la estructura del surfactante con el que se modificó, lo que podría causar una mayor resistencia a la difusión del colorante dentro del material, ya que la OM ($\leq 20 \mu\text{m}$) tiene un tamaño de partícula más pequeño que la OB ($75 \mu\text{m}$) y de acuerdo con Lin *et al.* (2001), las arcillas ultrafinas pueden actuar como puntos de reticulación adicionales en las redes de polímeros. Más aún, la OB que es una bentonita natural modificada con HDTMA, contiene una cadena alquílica de 16 carbonos, a diferencia de la arcilla OM, que es una montmorillonita modificada con un tensoactivo derivado de una sal de dimetildialquil ($\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$) amina, cuya molécula es más hidrofóbica ya que tiene dos cadenas de alquilo de al menos 14 átomos de carbono. En el estudio de Wang *et al.* (2013), se indica que las cadenas alquílicas largas del surfactante interactúan fácilmente entre sí en la red del polímero, lo que sugiere que existe un mayor grado de reticulación con la OM debido a la doble cadena del surfactante con el que se modificó.

Por otro lado, Wang *et al.* (2009), sugieren que un mayor contenido de surfactante aumenta la cantidad de cadenas alquílicas largas en la red del polímero y disminuye la hidrofiliidad del polímero, lo que explica por qué en este trabajo fue difícil lograr la difusión de las moléculas del colorante en solución con el composito.

Finalmente, se realizó una prueba de contacto de 24 h con el colorante R40 en solución acuosa, sin ajuste del valor del pH, es decir $\text{pH} = 6.5$, con las perlas de alginato tanto húmedas como secas (resultados no mostrados debido a la nula adsorción del colorante). Se observó que estos materiales no contribuyeron a la eliminación del colorante; un comportamiento similar fue reportado por Pawar *et al.* (2018). Por lo tanto, la cantidad de colorante adsorbido con cada sistema de adsorbato compuesto se relaciona sólo con la interfaz orgánica correspondiente a las organo-arcillas presentes (5% en peso) en los compositos sintetizados. Por esto, se puede decir que la difusión del colorante R40 a los sitios activos de adsorción se vio afectada en mayor medida en los COM en comparación con los COB.

3.7 Modelos cinéticos de adsorción

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos cinéticos de Lagergren, Elovich y Ho-McKay para identificar el mecanismo de adsorción en las organo-arcillas y en los compositos, utilizando el programa Statistica®. En la Tabla 3.5, se reportan los parámetros cinéticos obtenidos a partir de los datos experimentales con las organo-arcillas y con los compositos. De este conjunto de resultados, se puede observar que el valor de la constante de velocidad (K) para ambos modelos, es decir, los de Lagergren y Ho-McKay, el valor fue más alto en la OM que en los otros materiales. Esto indica que este material tiene un tamaño de partícula más pequeño, por lo que alcanza su equilibrio de una manera más rápida en la adsorción del colorante R40. Además, se observó que este valor disminuye en los compositos, y en el caso de los secos, estos alcanzaron su equilibrio antes que los húmedos. En el caso del modelo

de Elovich se observó que el valor de la K inicial para la adsorción de R40 se obtuvo más rápidamente en la OM, seguido de la OB y por último el COB_S; y aunque tiene un buen coeficiente de correlación, el modelo de cinética que mejor describió el proceso de adsorción del colorante R40 con los diferentes materiales fue el de pseudo-segundo orden. Esta afirmación tiene sustento en los valores más altos del coeficiente de correlación, y con la cercanía entre los valores q_e teóricos y experimentales, por lo que se infiere que uno de los mecanismos involucrados en la eliminación del colorante R40 es la quimisorción, en donde pueden existir interacciones electrostáticas entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente (Hassani *et al.*, 2015). Resultados similares fueron reportados por Fabryanty *et al.* (2017) para el caso de la adsorción del cristal violeta con un compuesto de alginato-bentonita.

Tabla 3.5 Parámetros de adsorción de los modelos cinéticos para la adsorción de colorante R40.

Materiales	Parámetros cinéticos									
	Lagergren			Elovich			Ho-McKay			Experimental
	q_e (mg/g)	K_L (h ⁻¹)	R ²	a (mg/(g·h))	b (g/mg)	R ²	q_e (mg/g)	K_2 (g/(mg·h))	R ²	q_e (mg/g)
OB	0.418	2.251	0.696	43.609	9.135	0.891	0.439	6.054	0.944	0.467
OM	0.497	53.58 4	0.999	5.91E+14	34.928	0.969	0.497	1.98E+11	0.999	0.492
COB _H	0.400	0.204	0.947	0.883	5.578	0.982	0.441	0.681	0.978	0.478
COB _S	0.498	0.292	0.954	2.183	5.112	0.950	0.532	0.954	0.978	0.509
COM _H	0.356	0.052	0.960	0.077	3.663	0.970	0.454	0.112	0.978	0.36
COM _S	0.446	0.045	0.967	0.075	2.673	0.981	0.582	0.072	0.975	0.438

H= Húmedos, S = Secos

La Figura 3.23 muestra una vista transversal de los compositos COM húmedos y secos. Se puede observar que después de 72 h de tiempo de contacto con la solución de colorante R40, el adsorbato no se difundió a través de la estructura de los compositos; sólo fue adsorbido en la superficie. Por lo tanto, se aplicó el modelo de difusión intrapartícula de Weber y Morris (Melo *et al.*, 2018), con el cual se pueden

observar las etapas que controlan el proceso de adsorción del colorante R40 con los materiales empleados en esta investigación.

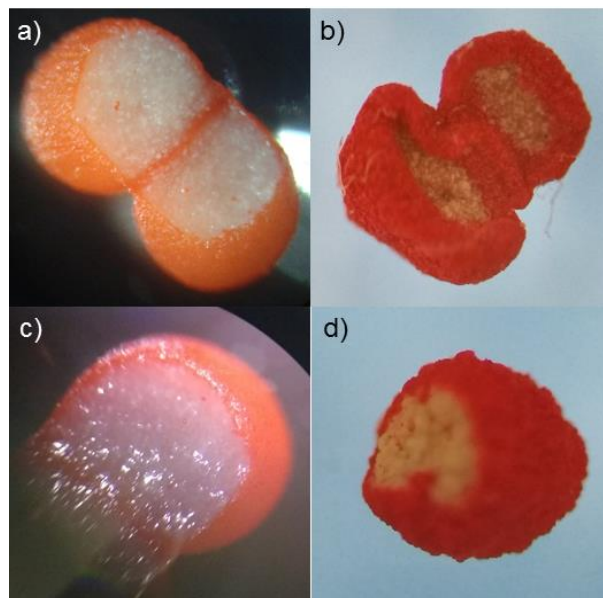


Figura 3.23 Vista transversal de los compositos: a) COM_H (4X), b) COM_S (10X), c) COB_H (4X) y d) COB_S (10X).

La Figura 3.24 ilustra el ajuste de los datos de adsorción experimental al modelo de difusión intrapartícula propuesto por Webber y Morris (1962), para una concentración inicial de colorante R40 de 5 mg/L. Las gráficas de q_t vs $t^{1/2}$ de las organo-arcillas y los compositos polímero arcillosos muestran multilinealidad, lo que sugiere que dos etapas influyen en el proceso de adsorción del colorante R40 con estos materiales adsorbentes. La primera sección lineal, con una pendiente pronunciada, corresponde a la primera etapa de adsorción superficial externa o fase de adsorción instantánea, también conocida como difusión de película en la interfase. En esta etapa las especies del adsorbato (R40) migran de la fase líquida en abundancia a la superficie exterior del material adsorbente (organo-arcillas y/o compositos polímero-arcillosos), la velocidad de remoción de R40 es más alta debido a la disponibilidad instantánea de sitios de adsorción activos en una gran área específica. En la segunda sección lineal se observa

una pendiente menos pronunciada que corresponde a la segunda etapa de adsorción conocida como difusión de poros o difusión intrapartícula; en ésta, las especies del colorante se mueven dentro de los macro- y microporos de los materiales adsorbentes. La adsorción es gradual debido a que los gradientes de concentración disminuyeron y ésto induce a que la difusión de las moléculas del colorante en los microporos del adsorbente se tarde más tiempo, lo que conduce a una baja velocidad de remoción (El-Zahhar *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2013).

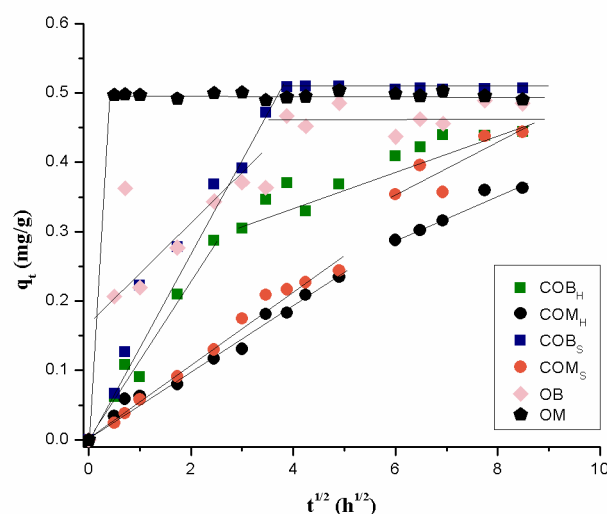


Figura 3.24 Modelo cinético de difusión intrapartícula ajustada a los datos experimentales de las organo-arcillas y a los compositos polímero-arcillosos.

3.8 Isotermas de adsorción con las organo-arcillas y los compositos húmedos y secos

La Figura 3.25 muestra la relación entre la capacidad de adsorción del colorante R40 en los materiales adsorbentes (q_e) y la concentración del colorante restante en la solución en el equilibrio (C_e). Al aumentar la concentración inicial del colorante de 10 hasta 100 mg/L, la OM presentó una capacidad de adsorción experimental entre 1 y

10 mg/g, y la OB entre 0.9 y 8 mg/g. Estos resultados indicaron que el aumento de la concentración inicial del R40 originó una elevada fuerza motriz que permitió la difusión de las moléculas de colorante R40 en los poros vacíos de los adsorbentes (Wang *et al.*, 2013), produciendo un incremento de la adsorción en cada material, principalmente en el caso de los organo-arcillas. Por otro lado, en el caso de los compositos, las cantidades de remoción variaron de 0.5 a 7 mg/g para COB_S y de 0.9 a 5.7 mg/g para el COB_H. El COM_S varió de 0.8 a 4 mg/g, y para el COM_H de 0.6 a 2.32 mg/g. Aunque se ha informado que el contenido de agua presente en las redes de la estructura porosa en perlas húmedas permite una rápida difusión del soluto a través de su estructura (Pawar *et al.*, 2018), este efecto no se observó en los compositos húmedos; siendo los compositos secos los que obtuvieron la mayor capacidad para remoción del colorante R40.

De acuerdo con el sistema de clasificación de Giles *et al.* (1974), la isoterma de adsorción del colorante R40 con la OM correspondió a la isoterma tipo H, que refleja una afinidad relativamente alta del adsorbente por el colorante. Este tipo de isothermas es tangente al eje “y” e indica una adsorción rápida y total del colorante R40; resultados similares fueron observados por Ayari *et al.* (2018). En el caso de la OB y de los COB_S, los resultados correspondieron a las isothermas de adsorción de tipo S, en las que la curvatura inicial muestra que la adsorción se hace más rápida a medida que aumenta la concentración. Además, esto sugiere que la adsorción se lleva a cabo por las moléculas de colorante R40 retenidas en la superficie del material adsorbente con los grupos arilo de las moléculas de colorante R40 en la solución, y que la interacción del adsorbente-adsorbato es relativamente débil a bajas concentraciones. Sin embargo, una vez que una molécula ha sido adsorbida, las fuerzas de adsorbato-adsorbato promoverán la adsorción de más moléculas, mediante un proceso cooperativo (Jeon *et al.*, 2008). Finalmente, en el caso de las isothermas de los COM húmedos y secos, los resultados corresponden a la clasificación de tipo C, lo que indica que las interacciones del colorante se deben principalmente al fenómeno de partición que tiene lugar en las cadenas de alquilo del surfactante de la OM. Es importante mencionar que

una prueba de desorción se llevó a cabo con materiales saturados. Este ensayo se realizó con agua desionizada durante 24 h, en un baño con agitación controlada (100 rpm) y temperatura controlada (25 °C). Los resultados obtenidos mediante la técnica UV-Vis confirmaron que los materiales no desorbían el colorante, lo que indicaba que era predominante un fenómeno de quimisorción.

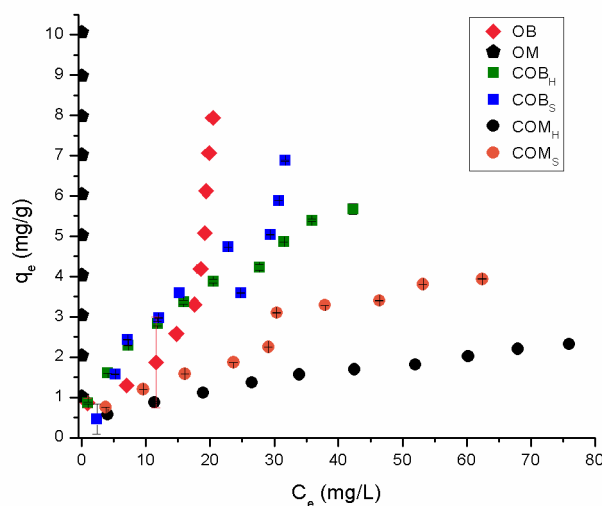


Figura 3.25 Isothermas de adsorción del colorante R40 con las organo-arcillas y con los compositos polímero-arcillosos.

3.9 Modelos de Isothermas

La Tabla 3.6 muestra los parámetros obtenidos con los modelos de Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich (L-F). En el caso de los compositos húmedos y secos de COB y COM, la isoterma de Langmuir presentó valores teóricos de la capacidad de adsorción de R40 (q_m) cercanos a los datos obtenidos experimentalmente, reportados en esta misma Tabla; sin embargo, los coeficientes de correlación fueron ligeramente más bajos que en los modelos de Freundlich y L-F. Además, este modelo considera materiales homogéneos con sitios energéticamente equivalentes para la adsorción del colorante R40, y de acuerdo con los resultados de

la caracterización, se sabe que las organo-arcillas y sus compositos son materiales heterogéneos; por lo tanto, este modelo puede ser rechazado. Por otro lado, aunque el modelo de Freundlich presentó un buen ajuste con los datos experimentales de los compositos, el modelo L-F fue el que mejor describió el proceso, mostrando que la adsorción implica un mecanismo de quimisorción. Esto se basa en el coeficiente de correlación, así como en el parámetro de heterogeneidad (n), que presentó valores inferiores a 1, lo que indica que se trata de materiales heterogéneos (Jeppu y Clement 2012). Finalmente, las organo-arcillas (OB y OM) no mostraron un buen ajuste con ningún modelo debido a la tendencia de sus datos experimentales, los cuales no alcanzaron la saturación, incluso con la concentración de 100 mg/L, lo que indica que puede adsorber concentraciones del colorante R40 superiores a ésta.

Tabla 3.6 Constantes calculadas de Langmuir, Freundlich y L-F de la adsorción de colorante R40.

Materiales	$q_{e\text{-exp.}}$ (mg/g)	Langmuir			Freundlich			Langmuir-Freundlich (L-F)			
		K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	r^2	K_F [mg·g ⁻¹ (L/mg) ^{1/n}]	n	r^2	a (mg/g)	K_{LF} (L/mg) ⁿ	n	r^2
OB	8	8.3E-05	3323.02	0.695	7.06E-05	0.26	0.866	683.19	4E-07	3.37	0.869
OM	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
COB _H	5.7	0.05	8.16	0.970	0.77	1.88	0.994	227.24	0.003	0.54	0.994
COB _S	7	0.02	15.22	0.956	0.46	1.34	0.957	86.96	0.005	0.78	0.957
COM _H	2.32	0.03	3.16	0.967	0.27	2.01	0.996	90.24	0.003	0.51	0.995
COM _S	4	0.01	8.68	0.965	0.29	1.47	0.972	143.74	0.002	0.69	0.972

H= Húmedos, S = Secos

3.10 Efecto del pH en la remoción del colorante R40

La influencia del pH en la adsorción del colorante R40 con los diferentes adsorbentes se estudió a diferentes valores de pH, de 2 a 12. En la Figura 3.26, se observó que el pH de la solución tuvo un impacto significativo en la remoción de este colorante. Los resultados muestran que el mayor porcentaje de adsorción se presentó a pH 2.

Estos resultados están relacionados con el valor del pH_{PZC} de cada material y con la ionización de la molécula del colorante R40 en el rango de pH estudiado (2 a 12), y que son discutidos con mayor profundidad más adelante.

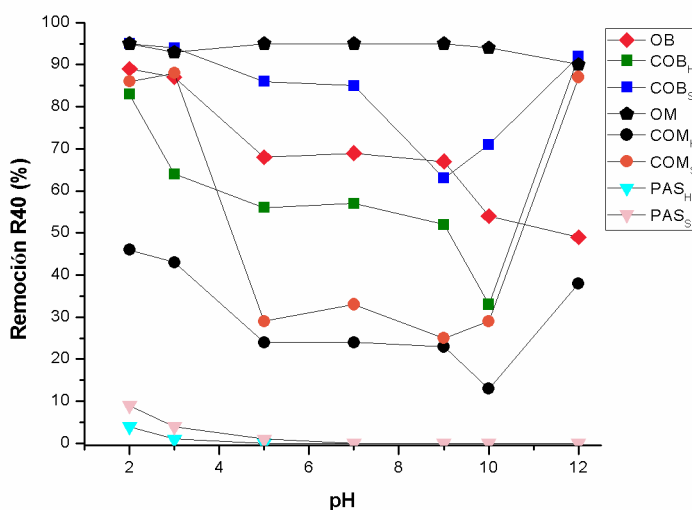


Figura 3.26 Efecto del pH en la remoción del colorante R40 con los diferentes materiales adsorbentes.

La estructura del colorante R40 tiene dos grupos de sales derivadas del ácido sulfónico, sulfonato de sodio ($R-SO_3Na$), que en solución acuosa se disocian en cationes sodio (Na^+) y aniones sulfonato ($R-SO_3^-$). En el caso de valores de pH ácido, los grupos sulfonato pueden protonarse a su forma neutra ($R-SO_3H$); sin embargo, éstos grupos exhiben cargas negativas incluso en soluciones más ácidas (Konicki *et al.*, 2017). Por el contrario, la desprotonación del colorante R40 en medios básicos está relacionada con una ligera rotación del anillo aromático, que puede ser explicado por la repulsión electrostática de los fragmentos de carga negativa del grupo metoxi y del anión naftoico, así como por la desprotonación del grupo azo (Bevziuk *et al.*, 2017). La Figura 3.27 muestra las estructuras químicas probables más estables del colorante R40 a diferentes valores de pH; se observa que este colorante es muy estable y

mantiene su configuración y sus cargas negativas en el rango de pH entre 2 y 12, lo cual es una justificación para su amplio uso en la industria.

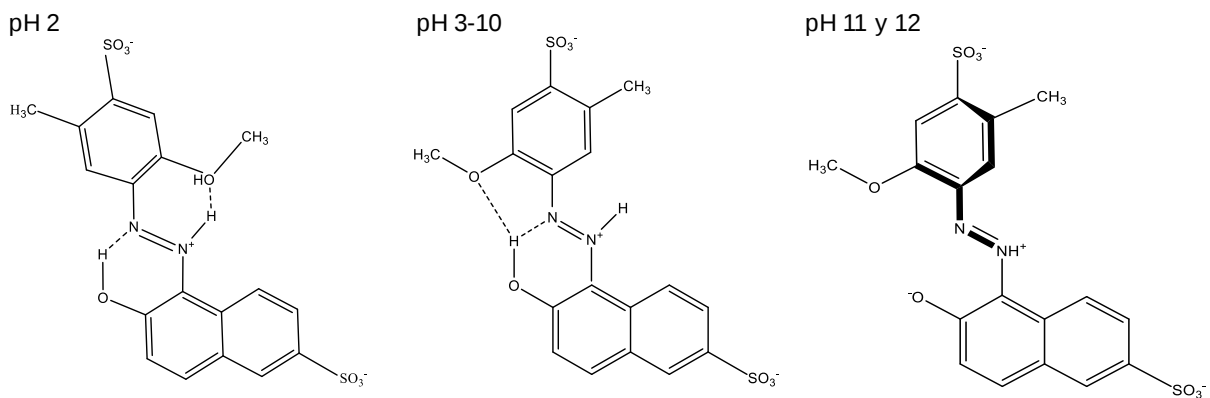


Figura 3.27 Estructuras más estables del colorante R40 a diferentes valores de pH (Bevziuk *et al.*, 2017).

Asimismo, se observó que la coloración de las soluciones del colorante R40 (10 mg/L) a diferentes valores de pH: 2, 3, 5, 7, 9, 10 y 12, no presentó cambio de color (Figura 3.28).



Figura 3.28 Soluciones acuosas del colorante R40 (10 mg/L) a pH a) 2, b) 3, c) 5, d) 7, e) 9, f) 10 y g) 12.

Esto se corroboró con los barridos de las soluciones acuosas del colorante R40 (10 mg/L) a diferentes valores de pH, entre 2 y 12, de los cuales se observó que la longitud de onda máxima de los picos de absorción no mostró cambios significativos ya que se mantuvieron en 502 nm (Figura 3.29); pero, en un medio alcalino a pH 12, se observó un cambio hipsocrómico de 2 nm, y una disminución de la intensidad de las banda de absorción, que se relaciona con la degradación del colorante azoico, el cual se ha reportado que tiene lugar en un medio fuertemente alcalino (Bevziuk *et al.*, 2017); por lo tanto, el R40 es un colorante aniónico.

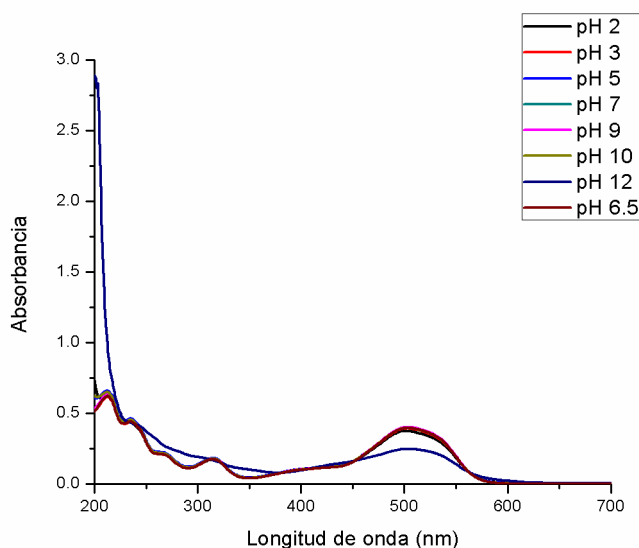


Figura 3.29 Espectros de absorción del colorante R40 (10 mg/L) a diferentes valores de pH.

Respecto al pH_{PZC} de cada material, el valor de la OB fue de 3.3, indicando que a $pH=2$ este material tiene carga positiva, lo que favoreció la adsorción del colorante aniónico y disminuyó al aumentar el pH, debido a la desprotonación de la OB, provocando repulsión entre las moléculas con carga negativa en la estructura del colorante. El pH_{PZC} para los compositos COB_S fue de 6.7 y para COB_H fue de 6.6; por encima del pH_{PZC} , la superficie de los adsorbentes se carga negativamente lo que afecta las

interacciones electrostáticas con el colorante aniónico. La OM presenta carga positiva en valores de pH entre 2 a 8.6, lo que favoreció la atracción electrostática con el colorante aniónico en la mayor parte del intervalo de pH estudiado y disminuyó al aumentar el pH de 9 a 12, debido a la repulsión de las cargas negativas de la organo-arcilla y las cargas negativas del colorante. Los compositos de COM presentaron sus mayores porcentajes de remoción a pH ácido, entre 2 y 3, después el porcentaje de remoción disminuyó conforme aumentó el pH de la solución; no obstante, estos compositos también presentaron un incremento en el porcentaje de remoción cuando el pH de la solución fue de 12.

Por último, la eficiencia de adsorción para los compositos COB_s fue del 95%, y para el COB_H del 83%; mientras que para el COM_s fue del 86% y con el COM_H fue del 46%. En cuanto a las organo-arcillas, el porcentaje de remoción para la OM fue del 95% y para la OB fue del 89%; en el caso de las perlas de alginato, los porcentajes de remoción fueron muy bajos ya que para la PAS_s fue del 9% y con las PAS_H fue del 4%. En el caso de un incremento del pH, de 3 a 10, el porcentaje de remoción de todos los adsorbentes disminuyó, excepto en el caso de OM, que mantuvo la mayor capacidad de adsorción en todo el rango de pH estudiado.

CONCLUSIONES

El conocer el valor de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la bentonita natural (BN), permitió modificar de manera exitosa su superficie con el surfactante HDTMA, lo que favoreció la adsorción del colorante R40, por interacciones iónicas entre las cargas negativas del colorante y las cargas positivas del surfactante debidas a su arreglo en bicapa.

Con el análisis de difracción de rayos X (DRX) se identificaron los minerales presentes en la bentonita natural (BN) y la organo-bentonita (OB), los cuales fueron montmorillonita, caolinita-montmorillonita, illita-montmorillonita, albita y cuarzo. Con base en estos resultados y a partir de la cantidad de surfactante con que se modificó la bentonita, así como de las dimensiones reportadas del espacio interlaminar de los minerales y de la molécula del HDTMA, se comprobó la modificación de la BN, y se deduce que los arreglos del surfactante que se presentaron en la BN ocurrieron únicamente en la superficie laminar externa, lo que dio lugar a dos tipos de arreglo: uno en monocapa y otro en bicapa.

Mediante los espectros de infrarrojo se corroboró la modificación de la BN con HDTMA, confirmándose la presencia de las bandas correspondientes a los silicatos y las bandas vibracionales características de la molécula del surfactante catiónico. Además, en los compositos polímero-arcillosos se confirmó la presencia de los silicatos correspondientes a las arcillas, de los grupos metileno de las cadenas alquílicas de los surfactantes y del grupo carboxilato del alginato, lo que confirmó la síntesis exitosa de estos materiales compuestos.

Por su parte, a partir del análisis termogravimétrico se demostró que la modificación de la bentonita natural (BN) con el surfactante catiónico cambió su proceso de degradación, disminuyendo su estabilidad térmica, puesto que la T_5 obtenida para la OB fue de 268 °C, en comparación con la obtenida para la BN que fue de 368 °C.

Así mismo para los compositos, en donde la incorporación de las organo-arcillas en el alginato dieron como resultado una mayor estabilidad térmica, ya que la T_5 para las perlas de alginato fue de 70 °C, la T_5 para los COM fue de 182 °C y la T_5 para los COB fue de 231 °C.

Con el análisis de microscopía electrónica de barrido, se observó que al realizar la modificación de la BN con el surfactante catiónico de HDTMA, se presentó un cambio en el tamaño de las partículas y por tanto en su morfología. Además, se observaron los cambios morfológicos en la perla de alginato al soportar las organo-arcillas, ya que se observaron agregados en la superficie.

Conocer el punto de carga cero de los materiales adsorbentes fue determinante en este proceso, ya que la capacidad de adsorción del colorante R40 se vio favorecida cuando el pH de la solución del colorante fue menor al pH_{PZC} de cada material adsorbente, debido a que se presentó el fenómeno de protonación en la superficie de éstos, siendo el pH_{PZC} de los compositos OBB_S de 6.7, el de los compositos OBB_H de 6.6, el de los compositos OMB_S de 7.2, el de los compositos OMB_H de 7.3 y el de la OM de 8.6.

La ionización de la molécula del colorante R40 en el rango de pH de 2 a 12, presentó cargas negativas debidas a los aniones sulfonato ($R-SO_3^-$). A pH 2 se presentó la mayor capacidad de adsorción del colorante R40 con todos los materiales adsorbentes debido a la atracción electrostática entre las cargas negativas del colorante R40 y las cargas positivas de los materiales adsorbentes ($pH < pH_{pzc}$).

De las organo-arcillas, la OM presentó la mejor capacidad de remoción del colorante R40 ($q_{max}=10$ mg/g a partir de una $C_0=100$ mg/L de R40), en comparación con la OB ($q_{max}=8$ mg/g). Sin embargo, cuando se soportaron las organo-arcillas en la matriz biopolimérica, se apreció que la OB presentó una mejor capacidad de remoción tanto en compositos secos como húmedos (COB_S , $q_{max}= 7$ mg/g en 15 h y para el COB_H ,

$q_{\max}=5.7$ mg/g en 48 h), en comparación con el composito de la organo-montmorillonita comercial (COM_S, $q_{\max}=4$ mg/g en 72 h y para el COM_H, $q_{\max}=2.32$ mg/g en 72 h).

La OM pudo influir aportando una mayor reticulación al biopolímero de alginato, afectando la difusión del colorante a través del composito y, por lo tanto, obteniendo una menor capacidad de adsorción del colorante R40 en comparación con el composito de la OB.

El modelo cinético que mejor describió los datos experimentales de la remoción de R40, tanto con las organo-arcillas como con los compositos polímero-arcillosos, fue el de Ho-McKay, lo que indica que predominó la quimisorción.

El modelo de difusión intrapartícula no fue el paso limitante en el proceso de adsorción del colorante R40 con las organo-arcillas y tampoco con los compositos polímero-arcillosos, indicando que dos etapas son las que influyeron en el proceso de adsorción. La primera correspondió a la adsorción superficial externa, también conocida como difusión de película en la interfase, y la segunda etapa correspondió a la difusión de poros o difusión intrapartícula.

El modelo de Langmuir-Freundlich fue el que mejor describió el proceso de adsorción del colorante R40 con las organo-arcillas (OB y OM), y de los compositos húmedos y secos de ambas organoarcillas, lo que sugiere que estos materiales presentan superficies heterogéneas.

Finalmente, las perlas de alginato tanto húmedas como secas no contribuyeron a la remoción del colorante; por lo tanto, la cantidad de colorante adsorbido con cada composito polímero-arcilloso, se relacionó sólo con la interfaz orgánica correspondiente a las organo-arcillas presentes en los compositos sintetizados. No obstante, la matriz biopolimérica de alginato brindó un buen soporte a las organo-arcillas, lo que facilitó la separación del material adsorbente de la fase acuosa.

REFERENCIAS

- Abou Taleb, M. F., Hegazy, D. E., y Ismail, S. A. (2012). Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate–organophilic montmorillonite nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 2263-2269, doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.10.058>.
- Al-Shabib, N. A., Khan, J. M., Malik, A., Alsenaidy, A. M., Alsenaidy, M. A., Husain, F. M., Shamsi, M. B., Hidayathulla, S., Khan, R. H. (2018). Negatively charged food additive dye “Allura Red” rapidly induces SDS-soluble amyloid fibril in beta-lactoglobulin protein. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 1706-1716, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.032>.
- Alexandre, M., y Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1), 1-63, doi:[https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7).
- Allen, S. J. y Koumanova, B., (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40 (3), 175-192.
- Al-Rubaie, L. A.-A., y Mhessn, R. J. (2012). Synthesis and Characterization of Azo Dye Para Red and New Derivatives. *E-Journal of Chemistry*, 465-470.
- Anirudhan, T. S., y Ramachandran, M. (2015). Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 215-225, doi:<https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.003>.
- Asgari G., Ramavandi B., Rasuli L., Ahmadi M. (2013). Cr (VI) adsorption from aqueous solution using a surfactant-modified Iranian zeolite: characterization, optimization, and kinetic approach. *Desalination and Water Treatment, Taylor & Francis*, 51, 6009-6020.
- Auta, M., y Hameed, B. H. (2013). Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4), 1153-1161, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.12.012>.
- Ayari, F., Manai, G., Khelifi, S., y Trabelsi-Ayadi, M. (2018). Treatment of anionic dye aqueous solution using Ti, HDTMA and Al/Fe pillared bentonite. Essay to regenerate the adsorbent. *Journal of Saudi Chemical Society*, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.08.001>.
- Azha, S. F., Shamsudin, M. S., Shahadat, M., y Ismail, S. (2018). Low cost zwitterionic adsorbent coating for treatment of anionic and cationic dyes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 67, 187-198, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.029>.
- Barreca, S., Orecchio, S., y Pace, A. (2014). The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and

- kinetic studies. *Applied Clay Science*, 99, 220-228, doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.037>.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., y Sivanesan, S. (2006). Adsorption of acid dye onto organobentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 128(2), 138-144, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.049>.
- Bée, A., Obeid, L., Mbolantenaina, R., Welschbillig, M., y Talbot, D. (2017). Magnetic chitosan/clay beads: A magsorbent for the removal of cationic dye from water. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 421, 59-64, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.022>.
- Belhouchat, N., Zaghouane-Boudiaf, H., y Viseras, C. (2017). Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. *Applied Clay Science*, 135, 9-15, doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.031>.
- Bevziuk, K., Chebotarev, A., Snigur, D., Bazel, Y., Fizer, M., y Sidey, V. (2017). Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R. *Journal of Molecular Structure*, 1144, 216-224, doi:<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.001>.
- Bhowmick, A. K., Bhattacharya, M., Mitra, S., Dinesh Kumar, K., Maji, P. K., Choudhury, A., George, J. J., Basak, G. C. (2010). Morphology property relationship in rubber based nanocomposites: some recent developments. *Adv Polym Sci.*, 239, 1-83.
- Bilgili, M. S. (2006). Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 157-164, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.005>.
- Bowman, R. S., Sullivan, E. J. & Li, Z., (2000). Uptake of cations, anions and nonpolar organic molecules by surfactant modified clinoptilolite-rich tuff. En: D. F. Editore, ed. *Natural Zeolites for the Third Millenium*. Napoli, Italy: Colella, C. y Mumpton, F.A., 287-297.
- Bureau, S., Cozzolino, D., y Clark, C. J. (2019). Contributions of Fourier-transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy to the study of fruit and vegetables: A review. *Postharvest Biology and Technology*, 148, 1-14, doi:<https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2018.10.003>.
- Carter, M., y Shieh, J. (2015). Chapter 5 - Microscopy. In M. Carter, & J. Shieh (Eds.), *Guide to Research Techniques in Neuroscience (Second Edition)* (pp. 117-144). San Diego: Academic Press.
- Cavallaro, G., Gianguzza, A., Lazzara, G. & Milioto, S., (2013). Alginate gel beads filled with halloysite nanotubes. *Applied Clay Science*, 72, 132-137.
- Clarke, E. A., y Anliker, R. (1980). Organic Dyes and Pigments. In R. Anliker, G. C. Butler, E. A. Clarke, U. Förstner, W. Funke, C. Hyslop, et al. (Eds.), *Anthropogenic Compounds* (pp. 181-215). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Cojocar, C., Humelnicu, A. C., Samoila, P., Pascariu, P., y Harabagiu, V. (2018). Optimized formulation of NiFe₂O₄@Ca-alginate composite as a selective and magnetic adsorbent for cationic dyes: Experimental and modeling study.

- Reactive and Functional Polymers*, 125, 57-69, doi:https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.02.008.
- Crini, G., y Badot, P.-M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399-447, doi:https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001.
- Chatterjee, S., Lee, D. S., Lee, M. W., y Woo, S. H. (2009). Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant. *Bioresource Technology*, 100(17), 3862-3868, doi:https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.023.
- Chen, D., Chen, J., Luan, X., Ji, H., y Xia, Z. (2011). Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1150-1158, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.013.
- da Silva Fernandes, R., de Moura, M. R., Glenn, G. M., y Aouada, F. A. (2018). Thermal, microstructural, and spectroscopic analysis of Ca²⁺ alginate/clay nanocomposite hydrogel beads. *Journal of Molecular Liquids*, 265, 327-336, doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.005.
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., y Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 58(8), 1049-1070, doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.067.
- Díaz-Nava, M. C., Olguín, M. T., y Solache-Ríos, M. (2012). Adsorption of phenol onto surfactants modified bentonite. [journal article]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 74(1), 67-75, doi:10.1007/s10847-011-0084-6.
- Dinu, M. V., Lazar, M. M., y Dragan, E. S. (2017). Dual ionic cross-linked alginate/clinoptilolite composite microbeads with improved stability and enhanced sorption properties for methylene blue. *Reactive and Functional Polymers*, 116, 31-40, doi:https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.05.001.
- Djebri, N., Boutahala, M., Chelali, N.-E., Boukhalfa, N., y Zeroual, L. (2016). Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: Modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 1277-1287, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.013.
- Ebnesajjad, S. (2014). Chapter 4 - Surface and Material Characterization Techniques. In S. Ebnesajjad (Ed.), *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition)* (pp. 39-75). Oxford: William Andrew Publishing.
- Edathil, A. A., Pal, P., y Banat, F. (2018). Alginate clay hybrid composite adsorbents for the reclamation of industrial lean methyldiethanolamine solutions. *Applied Clay Science*, 156, 213-223, doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.02.015.
- Edison, T. N. J. I., Atchudan, R., Sethuraman, M. G., y Lee, Y. R. (2016). Reductive-degradation of carcinogenic azo dyes using Anacardium occidentale testa derived silver nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 162, 604-610, doi:https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.07.040.

- El-Zahhar, A. A., Awwad, N. S., y El-Katori, E. E. (2014). Removal of bromophenol blue dye from industrial waste water by synthesizing polymer-clay composite. *Journal of Molecular Liquids*, 199, 454-461, doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.07.034.
- Ely, A., Baudu, M., Basly, J.-P., y Kankou, M. O. S. A. O. (2009). Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate microcapsules. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1), 405-409, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.015.
- Ely, A., Baudu, M., Kankou, M. O. S. A. O., y Basly, J.-P. (2011). Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads. *Chemical Engineering Journal*, 178, 168-174, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.040.
- Ensunchó, A. E., López, J. M. & Robles, J., (2012). Reactividad Química de los Azo Colorantes Amarillo Anaranjado y Rojo Allura mediante Descriptores Globales y la Función de Fukui. *Información tecnológica*, 23(6), 3-12.
- Esmaeili, S., Ashrafi-Kooshk, M. R., Khaledian, K., Adibi, H., Rouhani, S., y Khodarahmi, R. (2016). Degradation products of the artificial azo dye, Allura red, inhibit esterase activity of carbonic anhydrase II: A basic in vitro study on the food safety of the colorant in terms of enzyme inhibition. *Food Chemistry*, 213, 494-504, doi:https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.06.078.
- Fabryanty, R., Valencia, C., Soetaredjo, F. E., Putro, J. N., Santoso, S. P., Kurniawan, A., et al. (2017). Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5677-5687, doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.057.
- Fan, H., Zhou, L., Jiang, X., Huang, Q., y Lang, W. (2014). Adsorption of Cu²⁺ and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite. *Applied Clay Science*, 95, 150-158, doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.001.
- Flores-Espinosa R. M., Ortiz-Oliveros H. B., Bonifacio-Martínez J. y Rivero-Espejel I. (2011). Termodegradación de resinas agotadas de intercambio iónico de lecho mixto. *Revista internacional de contaminación ambiental*. 27(3) 223-230.
- Franco, E. A. y MasPOCH, M. L., (2009). Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos. *Ingenierías*, XII(44), 35-41.
- Gammoudi, S., Frini-Srasra, N., y Srasra, E. (2012). Influence of exchangeable cation of smectite on HDTMA adsorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Applied Clay Science*, 69, 99-107, doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.011.
- Gamoudi, S., Frini-Srasra, N., y Srasra, E. (2015). Influence of synthesis method in preparation of HDTMA⁺ and HDPy⁺-illites/smectites. *Applied Clay Science*, 116-117, 78-84, doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.044.
- Gerente, C., Lee, V. K. C., Cloirec, P. L., y McKay, G. (2007). Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(1), 41-127, doi:10.1080/10643380600729089.

- Ghaedi, A. M., y Vafaei, A. (2017). Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 245, 20-39, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.015>.
- Ghoreishi, S. M., y Haghighi, R. (2003). Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chemical Engineering Journal*, 95(1), 163-169, doi:[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00100-1](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00100-1).
- Giles, C. H., Smith, D., y Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765, doi:[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
- Gładysz-Płaska, A., Majdan, M., Pikus, S., y Sternik, D. (2012). Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. *Chemical Engineering Journal*, 179, 140-150, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.071>.
- Groenewoud, W. M. (2001). CHAPTER 2 - THERMOGRAVIMETRY. In W. M. Groenewoud (Ed.), *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis* (pp. 61-76). Amsterdam: Elsevier Science B.V.
- Gupta, V. K., y Suhas (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313-2342, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.
- Gutiérrez, S. E. E. (2011). Remoción de azul índigo y cadmio presentes en soluciones acuosas empleando un material zeolítico modificado y un carbonoso activado. Tesis para obtener grado de Doctor en Ciencias Ambientales, *Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México*.
- Hameed B. B., Ismail Z. Z. (2018). Decolorization, biodegradation and detoxification of reactive red azo dye using non-adapted immobilized mixed cells. *Biochemical Engineering Journal*, 137, 71-77. doi:<https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.05.018>
- Han, Y.-S., Lee, S.-H., Choi, K. H., y Park, I. (2010). Preparation and characterization of chitosan–clay nanocomposites with antimicrobial activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(4), 464-467, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.12.012>.
- Hassani, A., Soltani, R. D. C., Karaca, S., y Khataee, A. (2015). Preparation of montmorillonite–alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: Isotherm, kinetic and experimental design approaches. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1197-1207, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.034>.
- He, H. P., y Zhu, J. (2017). Chapter 10 - Analysis of Organoclays and Organic Adsorption by Clay Minerals. In W. P. Gates, J. T. Kloprogge, J. Madejová, & F. Bergaya (Eds.), *Developments in Clay Science* (Vol. 8, pp. 310-342): Elsevier.
- Hernández-Hernández, K. A., Solache-Ríos, M., y Díaz-Nava, M. C. (2012). Removal of Brilliant Blue FCF from Aqueous Solutions Using an Unmodified and Iron-Modified Bentonite and the Thermodynamic Parameters of the Process. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(5), 1562, doi:[10.1007/s11270-013-1562-9](https://doi.org/10.1007/s11270-013-1562-9).

- Hernández-Hernández, K. A., Illescas, J., Díaz-Nava, M. del C., Martínez-Gallegos, S., Muro-Urista, C., Ortega-Aguilar, R. E., Rivera, E.. (2018). Preparation of nanocomposites for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 157, 212-217.
doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.01.020>
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., y McKay, G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and Purification Methods*, 29(2), 189-232, doi:10.1081/SPM-100100009.
- Ho, Y.-S. (2004). Selection of optimum sorption isotherm. *Carbon*, 42(10), 2115-2116, doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.019>.
- Ho, Y.-S. (2006). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, 40(1), 119-125, doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.040>.
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., y McKay, G. (2000). KINETICS OF POLLUTANT SORPTION BY BIOSORBENTS: REVIEW. *Separation and Purification Methods*, 29(2), 189-232, doi:10.1081/SPM-100100009.
- Hongping, H., Ray, F. L., y Jianxi, Z. (2004). Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(12), 2853-2859, doi:<https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.09.028>.
- Huang, J., Liu, Y., Jin, Q., Wang, X., y Yang, J. (2007). Adsorption studies of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified attapulgite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1), 541-548, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.088>.
- Huang, Z., Li, Y., Chen, W., Shi, J., Zhang, N., Wang, X., Li, Z., Gao, L., Zhang, Y. (2017). Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. *Materials Chemistry and Physics*, 202, 266-276, doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.028>.
- Hunger, K., (2003). Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications. Germany: Wiley-VCH.
- Ibáñez, J. P., y Umetsu, Y. (2002). Potential of protonated alginate beads for heavy metals uptake. *Hydrometallurgy*, 64(2), 89-99, doi:[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00012-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00012-9).
- Idris, A. M., y El-Zahhar, A. A. (2019). Indicative properties measurements by SEM, SEM-EDX and XRD for initial homogeneity tests of new certified reference materials. *Microchemical Journal*, 146, 429-433, doi:<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.01.032>.
- Ismadji, S., Soetaredjo, F. E. y Ayucitra, A., (2015). Clay Materials for Environmental Remediation. *Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability*. doi: 10.1007/978-3-319-16712-1.
- Jabli, M., y Hassine, B. B. (2018). Improved removal of dyes by [sodium alginate/4-methyl-2-(naphthalen-2-yl)-N-propylpentanamide-functionalized ethoxy-silica] composite gel beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 247-255, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.194>.

- Jeon, Y. S., Lei, J., y Kim, J.-H. (2008). Dye adsorption characteristics of alginate/polyaspartate hydrogels. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(6), 726-731, doi:https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.07.007.
- Jeppu, G. P., y Clement, T. P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129-130, 46-53, doi:https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.12.001.
- Jović, J. x., N., Milutinović-Nikolić, A., Banković, P., Dojčinović, B., Nedić, B., et al. (2010). Synthesis, Characterization and Adsorptive Properties of Organobentonites. [Article]. *Acta Physica Polonica, A*, 117(5), 849-854.
- Kant, R. (2012). Adsorption of Dye Eosin from an Aqueous Solution on two Different Samples of Activated Carbon by Static Batch Method. *Journal of Water Resource and Protection*, Vol.04No.02, 6, doi:10.4236/jwarp.2012.42011.
- Karim, A. B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., y Yaacoubi, A. (2009). Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. *Journal of Hazardous Materials*, 168(1), 304-309, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.028.
- Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nazli, Z.-i.-H., Bhatti, H. N., Noured, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395-407, doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034.
- Kong, Y., Zhuang, Y., Han, Z., Yu, J., Shi, B., Han, K., Hao, H. (2018). Dye removal by eco-friendly physically cross-linked double network polymer hydrogel beads and their functionalized composites. *Journal of Environmental Sciences*, doi:https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.07.006.
- Konicki, W., Aleksandrak, M., Moszyński, D., y Mijowska, E. (2017). Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 496, 188-200, doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.031.
- Kotal, M., y Bhowmick, A. K. (2015). Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, 51, 127-187, doi:https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001.
- Kristo, M. J. (2012). Chapter 21 - Nuclear Forensics. In M. F. L'Annunziata (Ed.), *Handbook of Radioactivity Analysis* (3), 1281-1304. Amsterdam: Academic Press.
- Kyzas, G. Z. y Kostoglou, M., (2014). Green Adsorbents for Wastewaters: A Critical Review. *Materials*, 7(1), 333-364.
- Lagoa, R., y Rodrigues, J. R. (2007). Evaluation of Dry Protonated Calcium Alginate Beads for Biosorption Applications and Studies of Lead Uptake. [journal article]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 143(2), 115-128, doi:10.1007/s12010-007-0041-4.
- Langmuir, I., (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), pp. 1361–1403.
- Lee, K. Y., y Mooney, D. J. (2012). Alginate: properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science*, 37(1), 106-126, doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003.

- Lee, S. M., y Tiwari, D. (2012). Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*, 59-60, 84-102, doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.006.
- Lezehari, M., Basly, J.-P., Baudu, M., y Bouras, O. (2010). Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 366(1), 88-94, doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.05.021.
- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L. (2013). Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites. *Carbohydrate Polymers*, 95(1), 501-507, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.094.
- Li, Z., Jiang, W.-T., y Hong, H. (2008). An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(4), 1525-1534, doi:https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.05.015.
- Lin, J., Wu, J., Yang, Z., y Pu, M. (2001). Synthesis and Properties of Poly(acrylic acid)/Mica Superabsorbent Nanocomposite. *Macromolecular Rapid Communications*, 22(6), 422-424, doi:doi:10.1002/1521-3927(20010301)22:6<422::AID-MARC422>3.0.CO;2-R.
- Lin, M., Rasco, B., Cavinato, A., y Al-Holy, M. (2009). Infrared (IR) Spectroscopy—Near-Infrared Spectroscopy and Mid-Infrared Spectroscopy. In (pp. 119-143).
- Liu, Y., Chen, S., Zhong, L., y Wu, G. (2009). Preparation of high-stable silver nanoparticle dispersion by using sodium alginate as a stabilizer under gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 78(4), 251-255, doi:https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.01.003.
- Lu, T., Xiang, T., Huang, X.-L., Li, C., Zhao, W.-F., Zhang, Q., Zhao, C-S. (2015). Post-crosslinking towards stimuli-responsive sodium alginate beads for the removal of dye and heavy metals. *Carbohydrate Polymers*, 133, 587-595, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.048.
- Luo, Z., Gao, M., Ye, Y., y Yang, S. (2015). Modification of reduced-charge montmorillonites by a series of Gemini surfactants: Characterization and application in methyl orange removal. *Applied Surface Science*, 324, 807-816, doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.043.
- Ma, J., Cui, B., Dai, J., y Li, D. (2011). Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2), 1758-1765, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.073.
- Ma, Q., Shen, F., Lu, X., Bao, W., y Ma, H. (2013). Studies on the adsorption behavior of methyl orange from dye wastewater onto activated clay. *Desalination and Water Treatment*, 51(19-21), 3700-3709, doi:10.1080/19443994.2013.782083.
- Makhoukhi, B., Djab, M., y Amine Didi, M. (2015). Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2), 1384-1392, doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.12.012.

- Mandal, B., y Ray, S. K. (2013). Synthesis of interpenetrating network hydrogel from poly(acrylic acid-co-hydroxyethyl methacrylate) and sodium alginate: Modeling and kinetics study for removal of synthetic dyes from water. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 257-269, doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.093>.
- Maron, C. C. F. y Prutton, S. H. (2008). Fundamentos de Fisicoquímica. s.l.:Limusa.
- Melo, B. C., Paulino, F. A. A., Cardoso, V. A., Pereira, A. G. B., Fajardo, A. R., y Rodrigues, F. H. A. (2018). Cellulose nanowhiskers improve the methylene blue adsorption capacity of chitosan-g-poly(acrylic acid) hydrogel. *Carbohydrate Polymers*, 181, 358-367, doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.079>.
- Madhumitha G., Fowsiya J., Mohana Roopan S. & Vijay Kumar Thakur (2018). Recent advances in starch–clay nanocomposites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 23, (4), 331–345. doi:[10.1080/1023666X.2018.1447260](https://doi.org/10.1080/1023666X.2018.1447260)
- Moussavi, G., y Mahmoudi, M. (2009). Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2), 806-812, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.097>.
- Mullassery, M. D., Fernandez, N. B., y Anirudhan, T. S. (2015). Adsorptive removal of acid red from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay. *Desalination and Water Treatment*, 56(7), 1929-1939, doi:[10.1080/19443994.2014.958110](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.958110).
- Murillo, Y. S., Giraldo, L., y Moreno, J. C. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-Vis. *Revista Colombiana de Química*, 40(1), 91-103.
- Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., y Issaabadi, Z. (2019). Chapter 6 - Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications. In M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, Z. Issaabadi, & M. Atarod (Eds.), *Interface Science and Technology* (Vol. 28, pp. 199-322): Elsevier.
- Ngulube, T., Gumbo, J. R., Masindi, V., y Maity, A. (2017). An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management*, 191, 35-57, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.031>.
- Okamoto, M. (2006). Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: an overview from science to technology. *Materials Science and Technology*, 22(7), 756-779, doi:[10.1179/174328406X101319](https://doi.org/10.1179/174328406X101319).
- Oladipo, A. A., y Gazi, M. (2014). Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique. *Journal of Water Process Engineering*, 2, 43-52, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.04.007>.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., y Özcan, A. S. (2007). Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1), 173-179, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.138>.

- Özcan, A. S., Erdem, B., y Özcan, A. (2004). Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(1), 44-54, doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.035.
- Ozdes, D., Duran, C., Senturk, H. B., Avan, H., y Bicer, B. (2014). Kinetics, thermodynamics, and equilibrium evaluation of adsorptive removal of methylene blue onto natural illitic clay mineral. *Desalination and Water Treatment*, 52(1-3), 208-218, doi:10.1080/19443994.2013.787554.
- Pandey, S. (2017). A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 1091-1113, doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.115.
- Park, Y., Ayoko, G. A., y Frost, R. L. (2011). Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(1), 292-305, doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.068.
- Pawar, R. R., Lalmunsiam, Gupta, P., Sawant, S. Y., Shahmoradi, B., y Lee, S.-M. (2018). Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 1315-1324, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.008.
- Qiao, S., Hu, Q., Haghseresht, F., Hu, X., y Lu, G. Q. (2009). An investigation on the adsorption of acid dyes on bentonite based composite adsorbent. *Separation and Purification Technology*, 67(2), 218-225, doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.03.012.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., y Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1), 70-80, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.
- Rajeshkumar, S., Bharath, L. V., y Geetha, R. (2019). Chapter 17 - Broad spectrum antibacterial silver nanoparticle green synthesis: Characterization, and mechanism of action. In A. K. Shukla, & S. Iravani (Eds.), *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* (pp. 429-444): Elsevier.
- Ren, H.-P., Tian, S.-P., Zhu, M., Zhao, Y.-Z., Li, K.-X., Ma, Q., Ding, S.-Y., Gao, J., Miao, Z. (2018). Modification of montmorillonite by Gemini surfactants with different chain lengths and its adsorption behavior for methyl orange. *Applied Clay Science*, 151, 29-36, doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.024.
- Santos, A. C. D. I. A., Aranda, P. G., Darder, M. C. & Ruiz-Hitzky, E., (2011). Materiales composites basados en bio-híbridos zeína-arcilla, su procedimiento de obtención y usos de estos materiales. *Ciencia y Tecnología de Materiales*, 1-10.
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., y Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280(1), 1-13, doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019.
- Secretaría de Economía, 2013. Perfil de mercado de la bentonita, México: s.n.
- Singh, B., Sharma, D. K., Kumar, R., y Gupta, A. (2010). Controlled release of thiram from neem-alginate-clay based delivery systems to manage environmental and

- health hazards. *Applied Clay Science*, 47(3), 384-391, doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.12.001.
- Singh, R. L., Singh, P. K., y Singh, R. P. (2015). Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes – A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 104, 21-31, doi:https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.04.027.
- Skoog, D. A., Holler, J. F., y Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental*. Madrid, España: Mc GRAW-HILL.
- Slade, P. G., y Gates, W. P. (2004). The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges. *Applied Clay Science*, 25(1), 93-101, doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.07.007.
- Solís, M., Solís, A., Pérez, H. I., Manjarrez, N., y Flores, M. (2012). Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochemistry*, 47(12), 1723-1748, doi:https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.08.014.
- Tao, B., y Fletcher, A. J. (2013). Metaldehyde removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto activated carbon and polymeric sorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 240-250, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.014.
- Tecno Productos, O., (2014). Fichas Técnicas de Producto, s.l.: s.n.
- Theng, B. K. G. (2012). Chapter 7 - Polymer–Clay Nanocomposites. In B. K. G. Theng (Ed.), *Developments in Clay Science* (Vol. 4, pp. 201-241): Elsevier.
- Thiam, A., Sirés, I., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., y Brillas, E. (2015). Decolorization and mineralization of Allura Red AC aqueous solutions by electrochemical advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 290, 34-42, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.050.
- Toor, M., y Jin, B. (2012). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, 187, 79-88, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.089.
- Torres-Pérez, J., Solache-Ríos, M., y Colín-Cruz, A. (2008). Sorption and desorption of dye Remazol yellow onto a mexican surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff and a carbonaceous material from pyrolysis of sewage sludge. *Water, Air, Soil Pollut*, 187, 303-313.
- Treviño, A. D. (2012). Remoción de amarillo remazol con arcillas modificadas con hierro. Tesis para obtener grado de Maestro en Ciencias Ambientales, *Universidad Autónoma del Estado de México*, Toluca, México.
- Tuesta, E. G., Vivas, M., Sun, R., y Gutarra, A. (2005). Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 71, 26-36.
- Umer Abdullah, S., Badaruddin, M., Asad Sayeed, S., Ali, R., y Riaz, M. N. (2008). Binding ability of Allura Red with food proteins and its impact on protein digestibility. *Food Chemistry*, 110 (3), 605-610, doi:https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.02.049.
- Uyar, G., Kaygusuz, H., y Erim, F. B. (2016). Methylene blue removal by alginate–clay quasi-cryogel beads. *Reactive and Functional Polymers*, 106, 1-7, doi:https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.07.001.

- Vázquez, G., y Echeverría, O. (2000). *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. México: Fondo de Cultura Económica.
- Vieira E. F. S., Cestari A. R., Airoidi C., y Loh W. (2008). Polysaccharide-Based Hydrogels: Preparation, Characterization, and Drug Interaction Behaviour. *Biomacromolecules*, 9, 1195–1199.
- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., y Hanafiah, M. A. K. M. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1446-1456, doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.004.
- Wang, W., Zhang, J., y Wang, A. (2009). Preparation and swelling properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and organo-vermiculite. *Applied Clay Science*, 46(1), 21-26, doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.07.001.
- Wang, Y., Wang, W., y Wang, A. (2013). Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay. *Chemical Engineering Journal*, 228, 132-139, doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.090.
- Weber, W. J. & Morris, J. C. (1962). Advances in water pollution research: removal of biologically resistant pollutant from waste water by adsorption. *International Conference on Water Pollution Symposium*, 2, 231–266.
- Weber, W. (1979). Control de la calidad del agua. Procesos fisicoquímicos. España: REVERTÉ.
- Wunderlich, B. (2001). Thermal Analysis. In K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Mahajan, et al. (Eds.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (pp. 9134-9141). Oxford: Elsevier.
- Xie, F., Pollet, E., Halley, P. J., y Avérous, L. (2013). Starch-based nano-biocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10), 1590-1628, doi:https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.002.
- Yacamán, J. M., y Reyes, G. J. (1995). *Microscopía Electrónica, una visión del Microcosmos*. México: Fondo de Cultura Económica.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., y Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184, doi:https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002.
- Yu, X., Wei, C., Ke, L., Hu, Y., Xie, X., y Wu, H. (2010). Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1), 499-507, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.059.
- Zafar, R., Zia, K. M., Tabasum, S., Jabeen, F., Noreen, A., y Zuber, M. (2016). Polysaccharide based bionanocomposites, properties and applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 92, 1012-1024, doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.07.102.
- Zaghoulane-Boudiaf, H., y Boutahala, M. (2011). Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, 22(6), 735-740, doi:https://doi.org/10.1016/j.appt.2010.10.014.

- Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., Sahnoun, S., Tiar, C., y Gomri, F. (2014). Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol. *Applied Clay Science*, 90, 81-87, doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.030>.
- Zhang, J., Manias, E., y Wilkie, C. A. (2008). Polymerically Modified Layered Silicates: An Effective Route to Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(4), 1597-1615, doi:10.1166/jnn.2008.037.
- Zhang, L., Zhang, B., Wu, T., Sun, D., y Li, Y. (2015). Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 484, 118-129, doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.07.055>.
- Zhou, C., Wu, Q., Lei, T., y Negulescu, I. I. (2014). Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels. *Chemical Engineering Journal*, 251, 17-24, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.034>.
- Zhu, L., y Ma, J. (2008). Simultaneous removal of acid dye and cationic surfactant from water by bentonite in one-step process. *Chemical Engineering Journal*, 139(3), 503-509, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.023>.
- Zia, K. M., Zia, F., Zuber, M., Rehman, S., y Ahmad, M. N. (2015). Alginate based polyurethanes: A review of recent advances and perspective. *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 377-387, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.04.076>.



Comparison of the Removal of an Anionic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption with Organically Modified Clays and their Composites

E. Saavedra-Labastida · M. C. Díaz-Nava · J. Illescas · C. Muro

Received: 8 November 2018 / Accepted: 22 February 2019
 © Springer Nature Switzerland AG 2019

Abstract In this study, organoclay and clay-biopolymer composites were evaluated for the adsorption process of an anionic red dye, Allura Red (AR), in aqueous solution. For this purpose, the cationic exchange capacity (CEC) of a natural bentonite was calculated, and it was modified with the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (OB). Furthermore, a commercial montmorillonite modified with dimethyldialkyl ammonium (OM) was also employed. These organo-modified clays were used for the synthesis of two series of composites, with alginate as the polymer matrix, and were identified as OBC and OMC, respectively; composites were obtained in the wet (W) and dry (D) states. The adsorbent materials were characterized by means of infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and dispersive energy spectroscopy (EDS). Afterwards, kinetics and isotherms studies were performed in batch systems, with dye solutions of different concentrations, without pH adjustment. Some parameters were evaluated, such as the variation of the pH value of the solution and the concentration of the dye with the organoclays and composites. Chemisorption was considered as the main

mechanism that follows the adsorption processes of AR. Results demonstrated that the pseudo-second order was the kinetics model that best described the adsorption process of the AR dye, with both, hydrated and dry composites. Finally, the Freundlich and the Langmuir-Freundlich isotherms were the best models that described the hydrated and dry composites behavior, respectively.

Keywords Organoclay · Alginate · Composite · Adsorption · Dye · Biopolymer

1 Introduction

At present, the development of new adsorbent materials of low cost, high efficiency, and abundance are some aspects that are very important for the adsorption treatment of pollutants in aqueous environments. For example, clays can be modified with an organic surfactant to become “organo-modified clays” that increase their affinity for some specific organic pollutants (Lezahari et al. 2010). However, their recovery and regeneration after their adsorption process could be difficult due to their colloidal dimensions, which affect their use in the treatment of industrial effluents (Bhattacharyya and Gupta 2008; De Paiva et al. 2008).

One approach to solve this problem is the development of new materials called clay-biopolymer composites. These materials consist of clay particles well dispersed in a biopolymer matrix with effective adsorption capacities, and their properties and structural

J. Illescas CONACyT Research Fellow

E. Saavedra-Labastida · M. C. Díaz-Nava (✉) · J. Illescas · C. Muro
 División de Estudios de Posgrado, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, 52149 Metepec, Mexico
 e-mail: mdiazn@toluca.tecnm.mx

Published online: 27 March 2019

Springer

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALGINATE/ORGANOPHILIC CLAY COMPOSITES FOR THE REMOVAL OF AZO-DYE FROM WATER

Erika Saavedra-Labastida, María del Carmen Díaz-Nava*, Javier Illasca

Tecnológico Nacional de México (TecNM)/Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, CP 52140, Metepec, Estado de México. e-mail: mdiazn@toluca.tecnm.mx

Introduction

Different industries including textiles, cosmetics, plastics, leather, food, and papermaking use many synthetic dyes [1]; part of them are present in the discharge effluents which has generated an environmental problem because dyes are not biodegradable [2]. There are numerous treatment technologies to remove synthetic dyes from wastewater, among them, adsorption stands out because it is a very easy, effective and economic technique [3]. Adsorption uses low-cost materials that provides an effective treatment and simplifies their use. One of the materials that have generated interest today are the adsorbent materials called composites, due to its great capacity to remove different organic pollutants [4]. With these premises, the aim of this work was to prepare two series of composites from sodium alginate (SA)/organoclay: the first one using a natural clay which has been modified with hexadecyltrimethylammonium bromide "HDTMA-Br" (SA/OC), and the second one with a commercial organo-montmorillonite (SA/OM). In order to compare which one has the best adsorption capacity to remove an azo-dye: namely, Allura Red (AR).

Experimental

Composites were synthesized following the next procedure: 1 g of SA was dissolved in 50 mL of deionized water at 60 °C, with magnetic stirring, for 2 h. At the same time, another solution was prepared; this consisted of 5 g of organoclay (OC or OM) that were dispersed in 50 mL of deionized water using an ultrasound bath at 30 °C for 2 h. After that, both solutions were mixed by means of magnetic stirring, at 30 °C for 2 h. Then, a peristaltic pump with a micropipette tip was used to drip the mixtures into 500 mL of a 0.1 M CaCl_2 solution. The obtained beads were stirred for another 2 h and were kept in the crosslinking solution (CaCl_2) for 24 h at 10 °C. Finally, beads were washed with deionized water to remove the excess of Cl^- anions from their surfaces. Kinetics experiments were carried out for the batch adsorption method without pH adjustment (Initial pH= final pH=6.5) following the next procedure: first, 100 mg of composites (SA/OC or SA/OM) were put in contact with 10 mL of AR dye solution (5 mg/L) in closed vials and they were placed in a water bath shaker at room temperature (25 °C), at different times, from 0.25 to 72 h. Then, phases were separated, and the supernatant was analyzed by means of UV-vis spectroscopy. Each experiment was performed in duplicate.

The amount of adsorbed AR dye in mg/g was calculated from the mass balance equation [5]:



instituto nacional de
investigaciones nucleares



CONGRESO
TÉCNICO CIENTÍFICO
ININ-SUTIN

60 años del nacimiento
de las instituciones nucleares
en México



**El Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
y el Sindicato Único de Trabajadores de la Industria Nuclear**

Otorgan el presente reconocimiento a:

Erika Saavedra, María Del Carmen Díaz Nava y Javier Illescas

Por la presentación del trabajo:

***Modificación de un mineral arcilloso para su aplicación
en la remoción de un colorante azoico***

Centro Nuclear Dr. Nabor Carrillo Flores; Diciembre de 2016

Dra. Lydia Concepción Paredes Gutiérrez
Directora General
Instituto Nacional de
Investigaciones Nucleares

Dr. Hilarion Simón Cruz Galindo
Secretario General
Sindicato Único de Trabajadores
de la Industria Nuclear



**We deliver the present
ATTESTATION to:**

*Erika Saavedra Labastida, María Del Carmen
Díaz Nava, Javier Illescas*

For their participation with the **POSTER** presentation entitled:

**“SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALGINATE-
/ORGANOPHILIC CLAY COMPOSITES FOR THE REMOVAL
OF AZO-DYE FROM WATER”**

in the

**INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMERS AND
ADVANCED MATERIALS / POLYMAT-2017**

October 15th-19th, 2017.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "ERNESTO RIVERA GARCIA", written over the word "POLYMAT" which is printed in a stylized font.

Prof. Ernesto Rivera Garcia
President of the Organizing Committee