



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO**

**DESARROLLO DE ADSORBENTES EMPLEANDO  
MICROESFERAS DE MATERIALES BIOHÍBRIDOS DE  
HALLOYSITA-ALGINATO**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A:

**I. Q. JOSÉ ARTURO ÁLVAREZ ÁLVAREZ**

DIRECTOR:

**DRA. ERIKA PADILLA ORTEGA**

**SAN LUIS POTOSI, S.L.P. Agosto del 2021**

---



El programa de Maestría en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT, registro 00896, en el Nivel Consolidado.  
Curriculum Vitae Único de la beca otorgada por CONACyT: 1009089.



Desarrollo de adsorbentes empleando microesferas de materiales biohíbridos de halloysita-alginato por Álvarez Álvarez José Arturo se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO**

**DESARROLLO DE ADSORBENTES EMPLEANDO**

**MICROESFERAS DE MATERIALES BIOHÍBRIDOS DE**

**HALLOYSITA-ALGINATO**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**P R E S E N T A:**

**I. Q. JOSÉ ARTURO ÁLVAREZ ÁLVAREZ**

**DIRECTOR:**

**DRA. ERIKA PADILLA ORTEGA**

**SINODALES**

**Dra. Erika Padilla Ortega**  
**Presidente**

\_\_\_\_\_  
**Firma**

**Dr. Raúl Ocampo Pérez**  
**Vocal**

\_\_\_\_\_  
**Firma**

**Dr. Roberto Leyva Ramos**  
**Vocal**

\_\_\_\_\_  
**Firma**

**Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo**  
**Vocal**

\_\_\_\_\_  
**Firma**

**Dra. Aurora Robledo Cabrera**  
**Vocal**

\_\_\_\_\_  
**Firma**

San Luis Potosí S.L.P. México

Agosto, 2021

**Comité Académico del Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Presente. \_**

Por medio de la presente comunicamos que la tesis llevada a cabo por el alumno de Maestría I.Q. José Arturo Álvarez Álvarez, titulada “DESARROLLO DE ADSORBENTES EMPLEANDO MICROESFERAS DE MATERIALES BIOHÍBRIDOS DE HALLOYSITA-ALGINATO”, ha sido concluida y aprobada por el comité tutorial para iniciar los trámites correspondientes para su titulación, la cual tendrá lugar el próximo día 23 de agosto del 2021 a las 12:00 horas en la sala de exámenes profesionales de la facultad.

Dra. Erika Padilla Ortega  
Presidente

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Raúl Ocampo Pérez  
Vocal

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Roberto Leyva Ramos  
Vocal

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo  
Vocal

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. Aurora Robledo Cabrera  
Vocal

\_\_\_\_\_  
Firma

**AGRADECIMIENTOS A LAS INSTITUCIONES**

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Centro de investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina  
(CICSaB)  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología  
(CONACYT)  
CVU No. 1009089

**AGRADECIMIENTOS**

A Dios por guiar y proteger mi camino cada día de mi vida, así como darme las herramientas necesarias para llevar a cabo este proyecto.

A mis padres José Arturo y Ma. Eudocia por su apoyo, confianza, paciencia y motivación a lo largo de mi vida. Gracias a ustedes es la persona en la que me he convertido, los amo.

A mis hermanos Emmanuel, Vanessa, Nancy, Cesar y Ángel por siempre estar al pendiente de mí, levantar mi ánimo y cuidarme.

A la Dra. Erika Padilla Ortega por permitirme formar parte de su grupo de investigación, darme la confianza, compartirme sus conocimientos y el tiempo en la elaboración de este proyecto. Gracias por sus consejos y apoyo en todas las cuestiones.

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez por su apoyo en la elaboración y revisión de esta tesis, permitirme trabajar con su grupo de investigación, compartirme sus conocimientos, sus consejos y apoyo en todas las cuestiones.

A mis sinodales el Dr. Roberto Leyva Ramos, Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo y Dra. Aurora Robledo Cabrera por su apoyo y ayuda en la revisión de esta tesis, además de sus consejos en la realización de esta.

A Juan Carlos Serna, Samuel Aguirre y Elías García por sus consejos y amistad, paciencia, apoyo en la elaboración de la tesis, levantar siempre el ánimo y contar siempre con ustedes.

A mis amigos y compañeros de laboratorio Denisse, Angelica Forgioni, Angelica Aguilar, Erick, Adriana, Caro, Diana, Luis Alberto, Eyden, Aranza, Liz, Alberto Sanchez, Dayanira, Sebastián, Michelle y Yadira por todas las experiencias vividas, por su amistad y por poder contar siempre con ustedes.

A Sofia Rodríguez y Lesly Almaguer por estar conmigo, brindarme su amistad y su apoyo.

A Enoé por su motivación para ingresar a la maestría, apoyo y paciencia durante esta estancia y elaboración de la tesis.

## AGRADECIMIENTOS POR APOYO TÉCNICO

Al Dr. Pedro Antonio Alonso Dávila, por permitirnos hacer uso de las instalaciones del Laboratorio de Manejo de Residuos Ambientales durante la elaboración del proyecto, así como de material y área de trabajo.

Al Dr. Raúl Ocampo Pérez, por el espacio permitido dentro del Laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación en donde se llevó a cabo parte experimental de este proyecto y su apoyo en la realización e interpretación de los estudios cinéticos de adsorción.

Al Dr. Roberto Leyva Ramos, por permitirnos hacer uso de las instalaciones del Laboratorio de Ingeniería Ambiental para la elaboración del análisis termogravimétrico con ayuda del M.C.I.Q. Uziel Ortiz Ramos, la I.Q. Carolina Vázquez Mendoza y la I.Q. Araceli Juárez Martínez.

A la Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo y el Dr. Cesar Fernando Azael Gómez Duran, por permitirnos hacer uso de las instalaciones del Laboratorio de Biopolímeros y Nanoestructuras, para la determinación de potencial zeta.

Al Dr. Nahum Andrés Medellín Castillo, por permitirnos hacer uso de las instalaciones del Laboratorio de Ciencias Ambientales en la Facultad de Ingeniería, para el uso de infrarrojo.

A la Dra. Ma. Angelica Aguilar Aguilar por su apoyo en las dudas respecto a la química de interacciones, así como el análisis de FTIR.



A las Q. Laura Guadalupe Hernández de la Rosa y Q. Korina Loredo Martínez por su ayuda en el análisis de muestras de cadmio, calcio y sodio por espectrofotometría de absorción atómica.

A la Q.F.B. Alma Guadalupe De Lira Santillán por su apoyo en el análisis de muestras de cloruros para los análisis de capacidad de intercambio aniónico.

Al Dr. Rogelio Flores Ramírez, por su apoyo en la realización del análisis SEM-EDS en el Centro de investigación en Ciencias de la Salud y Biomedicina (CICSaB).

**RESUMEN**

El desarrollo de bionanocompositos en forma de microesferas y su aplicación en la adsorción de Cd(II) fue investigada en esta tesis. Los bionanocompositos se sintetizaron a partir de la arcilla natural halloysita (Hy) y el biopolímero alginato (Alg). Las esferas fueron sintetizadas por goteo de la solución del bionanocomposito en  $\text{CaCl}_{2(\text{ac})}$ .

La determinación de las propiedades químicas y físicas de los materiales se realizó mediante FTIR-ATR, TGA, SEM-EDS, potencial zeta, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y aniónico (CIA). Estos resultados demostraron que los materiales precursores interaccionan mediante fuerzas de atracción débiles como puente de hidrogeno y fuerzas electrostáticas entre el grupo carboxilo del Alg y los grupos hidroxilo de la Hy.

La evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales con diferente contenido de Hy para adsorber Cd(II) mostró que los materiales sintetizados presentaron una mayor capacidad de adsorción (hasta 5 veces) comparada con la arcilla natural. El estudio del equilibrio de adsorción de los materiales reveló que las máximas capacidades de adsorción fueron de 8, 65, 88 y 132 mg/g de Cd(II) para los materiales Hy, Hy/Alg 50%, Hy/Alg 95% y Alg, respectivamente. El estudio del efecto del pH y temperatura de la solución sobre el equilibrio de adsorción de los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95%, demostró que las mejores condiciones para adsorber Cd(II) son pH 7 y 25 °C. El proceso de adsorción-desorción a pH de 7 y 3 es reversible para ambos materiales sintetizados. El mecanismo que gobierna el proceso de adsorción de Cd(II) sobre los materiales híbridos es intercambio catiónico, significativamente influenciado por fuerzas electrostáticas.

Los estudios de velocidad de adsorción de Cd(II) fueron interpretados favorablemente por el modelo de difusión-permeación con porcentajes de desviación bajos sobre los materiales Alg, Hy/Alg 95% y Hy/Alg 50%.

**Palabras Clave:** Bionanocompositos, Halloysita, Alginato, Adsorción, Difusión-Permeación.

**ABSTRACT**

In this thesis, the development of bionanocomposites materials as microspheres and their application in the Cd(II) adsorption was investigated. The bionanocomposites were prepared from the natural clay halloysite (Hy) and the alginate biopolymer (Alg). The spheres were synthesized by dripping the bionanocomposite solution into a CaCl<sub>2</sub> solution.

The determination of the chemical and physical properties of the materials was obtained by FTIR-ATR, TGA, SEM-EDS, zeta potential, cation exchange capacity (CEC), and anionic exchange capacity (AEC). These results demonstrated that the precursor materials interact through weak attractive forces such as hydrogen bond and electrostatic forces between the carboxyl group of Alg and the hydroxyl groups of Hy.

The adsorption capacity of the materials with different Hy content towards Cd(II) showed that these materials had a higher adsorption capacity (up to 5 times) compared to pristine clay. In the equilibrium, the maximum adsorption capacities were: 8, 65, 88, and 132 mg/g of Cd(II) for the materials Hy, Hy/Alg 50%, Hy/Alg 95%, and Alg, respectively. The effect of the pH and temperature of the solution on the adsorption equilibrium of the materials Hy/Alg 50% and Hy/Alg 95% was also evaluated. Results show that the best conditions to adsorb Cd(II) are pH 7 and 25 °C. The adsorption-desorption process at pH of 7 and 3 is reversible for both synthesized materials. The mechanism that governs the adsorption process of Cd(II) on hybrid materials is cation exchange, significantly influenced by electrostatic forces.

The kinetic studies of Cd(II) adsorption were interpreted favorably by the diffusion-permeation model with low percentages of deviation on the Alg, Hy/Alg 95% and Hy/Alg 50% materials.

**Keywords:** Bionanocomposite, Halloysite, Alginate, Adsorption, Diffusion-Permeation.

<b>ÍNDICE GENERAL</b>	<b>Pág.</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>10</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>12</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	
<b>PÁG.</b>	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	
<b>PÁG.</b>	<b>V</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>4</b>
<b>2.1 MATERIALES BIONANOCOMPOSITOS</b>	<b>4</b>
<b>2.2 ARCILLAS</b>	<b>7</b>
<i>2.2.1 Propiedades de las arcillas</i>	<i>7</i>
<i>2.2.2 Estructura de las arcillas</i>	<i>8</i>
<i>2.2.3 Clasificación de las arcillas</i>	<i>10</i>
2.2.3.1 Halloysita (Hy)	11
<b>2.3 BIOPOLÍMEROS</b>	<b>13</b>
<i>2.3.1 Alginato (Alg)</i>	<i>14</i>
<b>2.4 CONTAMINACIÓN DE AGUA POR METALES PESADOS</b>	<b>16</b>
<b>2.5 ADSORCIÓN</b>	<b>18</b>
<i>2.5.1 Isotermas de Adsorción</i>	<i>19</i>
2.5.1.1 Isoterma de Freundlich	19
2.5.1.2 Isoterma de Langmuir	20
2.5.1.3 Isoterma de Prausnitz-Radke	20
<i>2.5.2 Velocidad de Adsorción</i>	<i>21</i>
2.5.2.1 Modelo de Difusión-Permeación (MPmD)	22
<b>2.6 HY EMPLEADA COMO ADSORBENTE</b>	<b>24</b>
<b>2.7 HY EMPLEADA EN EL DESARROLLO DE BIONANOCOMPOSITOS Y SU</b>	
<b>APLICACIÓN COMO ADSORBENTES</b>	<b>25</b>
<b>CAPÍTULO 3. OBJETIVOS</b>	<b>28</b>
<b>3.1 JUSTIFICACIÓN</b>	<b>28</b>
<b>3.2 HIPÓTESIS</b>	<b>29</b>

3.3 OBJETIVO GENERAL	30
3.3.1 Objetivos específicos	30
<b>CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>31</b>
4.1 SÍNTESIS DE LAS MICROESFERAS DE HY-ALG	31
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	33
4.2.1 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	33
4.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	34
4.2.3 Microscopia electrónica de Barrido (MEB)	35
4.2.4 Potencial Zeta	35
4.2.5 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	37
4.2.6 Capacidad de Intercambio Aniónico (CIA)	39
4.3 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE Cd(II)	41
4.3.1 Equilibrio de Adsorción de Cd(II)	42
4.3.2 Equilibrio de Desorción de Cd(II)	46
4.3.3 Velocidad de adsorción de Cd(II)	47
4.4 ANÁLISIS DE LA CONCENTRACIÓN DE Cd(II) EN SOLUCIÓN ACUOSA.	48
<b>CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>50</b>
5.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES	50
5.1.1 Espectroscopía Infrarroja.	50
5.1.2 Análisis Termogravimétrico.	52
5.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido.	53
5.1.4 Potencial Zeta.	56
5.1.5 Capacidad de Intercambio Catiónico y Aniónico.	57
5.2 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE Cd(II)	59
5.2.1 Capacidad de adsorción de los bionanocompositos: Estudio de la relación Hy/Alg.	59
5.2.2 Efecto del contenido de CaCl <sub>2</sub> en la síntesis de los materiales sobre la capacidad de adsorción.	64
5.2.3 Efecto del pH de la solución en el equilibrio de adsorción de Cd(II).	65
5.2.4 Efecto de la temperatura de la solución en el equilibrio de adsorción de Cd(II).	67
5.2.5 Reversibilidad de la adsorción de Cd(II).	68
5.3 MECANISMO DE ADSORCIÓN DE Cd(II) SOBRE LOS MATERIALES HÍBRIDOS.	71

5.4	<b>ESTABILIDAD DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS EN SOLUCIÓN ACUOSA.</b>	73
5.5	<b>VELOCIDAD DE ADSORCIÓN DE Cd(II).</b>	74
5.5.1	<i>Efecto de la concentración inicial de Cd(II).</i>	76
5.5.2	<i>Efecto del contenido de Hy sobre el coeficiente de permeación.</i>	80
	<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES</b>	<b>83</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>85</b>

<b>Tabla 4.1</b> Volumen de Alg y Hy al 2% mezclado para la síntesis de los bionanocompositos con diferente relación másica. ....	32
<b>Tabla 4.2</b> Condiciones experimentales del efecto del pH de la solución sobre el equilibrio de adsorción. ....	44
<b>Tabla 4.3</b> Condiciones experimentales del efecto de la temperatura de la solución sobre el equilibrio de adsorción. ....	44
<b>Tabla 4.4</b> Condiciones experimentales del efecto del contenido de Hy sobre la capacidad de adsorción. ....	45
<b>Tabla 4.5</b> Condiciones experimentales del efecto del contenido de CaCl <sub>2</sub> en la capacidad de adsorción. ....	45
<b>Tabla 5.1</b> CIC y CIA de los materiales Alg, Hy, Alg/Hy 50% y Alg/Hy95%. ....	58
<b>Tabla 5.2</b> Parámetros de las isothermas de adsorción y porcentaje de desviación. ....	63
<b>Tabla 5.3</b> Porcentaje de desorción del proceso adsorción-desorción de Cd(II) sobre Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95%. ....	70
<b>Tabla 5.4</b> Estabilidad de los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% en solución acuosa. ....	74
<b>Tabla 5.5</b> Condiciones experimentales de las cinéticas de adsorción de Cd(II) de los materiales a pH de 7, 25 °C, I. 0.01N y 0.2 L. ....	77
<b>Tabla 5.6</b> Coeficiente de transporte externo de masa para cada experimento. ....	77
<b>Tabla 5.7</b> Coeficiente de permeación P <sub>M</sub> predicho por el modelos y porcentaje de desviación. ....	79
<b>Tabla 5.8</b> Coeficiente de permeación P <sub>M</sub> , %D y k <sub>L</sub> a 300 mg/L, pH 7, 25 °C, I. 0.01N y 200 RPM para los distintos materiales. ....	82



<b>Figura 2.1</b> Estructura fundamental y red formada de tetraedros. ....	9
<b>Figura 2.2</b> Estructura fundamental y red formada de octaedros.....	9
<b>Figura 2.3</b> Esquema de la estructura de las arcillas tipo: a) T:O, b) T:O:T.....	10
<b>Figura 2.4</b> Clasificación de las arcillas naturales [20].....	11
<b>Figura 2.5</b> Imagen TEM de la morfología de la Hy: a) esférica encontrada en Opotiki, Nueva Zelanda [22]; b) tubular proveniente de Zhengzhou, Republica de China [23]..	11
<b>Figura 2.6</b> Dualidad de carga de la Hy en función del pH. ....	13
<b>Figura 2.7</b> Estructura del ácido D-manurónico (M) y ácido L-gulurónico (G) a); estructura de la cadena de Alg b).....	15
<b>Figura 2.8</b> Representación del modelo de caja de huevo e interacciones de los grupos funcionales del Alg con metales divalentes.....	16
<b>Figura 4.1</b> Esquema de la síntesis de las esferas de bionanocomposito.....	33
<b>Figura 4.2</b> Esquema de la obtención del potencial zeta.....	37
<b>Figura 4.3</b> Esquema de la obtención de la CIC/CIA. ....	39
<b>Figura 4.4</b> Diagrama de especiación del Cd(II) en función del pH de la solución elaborado a una concentración total 0.01 mol/L de Cd(II).....	41
<b>Figura 4.5</b> Esquema representativo del adsorbedor de lote.....	43
<b>Figura 4.6.</b> Esquema representativo del sistema de las cinéticas de adsorción.....	48
<b>Figura 5.1</b> Espectro IR de a) los materiales precursores y los bionanocompositos b) bionanocompositos con Cd(II) adsorbido.....	51
<b>Figura 5.2</b> Esquema de las interacciones entre la Hy y el Alg.....	52
<b>Figura 5.3</b> Termograma de los materiales Hy, Alg, Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95%.....	53
<b>Figura 5.4</b> Fotografía de las esferas sintetizadas: Alg a); Alg/Hy 95% b) y Hy/Alg 50% c). ....	54
<b>Figura 5.5</b> Fotomicrografías SEM de las esferas húmedas de: Alg (3a aumento 750x y 3b 850x); Alg/Hy 95% (3c aumento 800x y 3d aumento 950x); Alg/Hy 50% (3e aumento 1,800x y 3f aumento 4,300x). Análisis EDS del interior de las esferas 3g y 3h. ....	55
<b>Figura 5.6</b> Distribución de la carga superficial de las muestras Alg, Hy, Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95%.....	57
<b>Figura 5.7</b> a) Efecto del contenido de Hy en la capacidad de adsorción de Cd(II) a una concentración inicial de 300 mg/L de Cd(II); b) equilibrio de adsorción de Cd(II) a pH	

7, 25 °C y I. 0.01 N; c) Capacidad de adsorción a una concentración en el equilibrio de 200 mg/L. ....	60
<b>Figura 5.8</b> Efecto del contenido de CaCl <sub>2</sub> en la capacidad de adsorción de Cd(II) a 25 °C y C <sub>0</sub> de 300 mg/L de Cd(II). ....	65
<b>Figura 5.9</b> Efecto del pH en el equilibrio de adsorción a 25 °C y I. 0.01 N para los materiales Hy/Alg 50% a) y Hy/Alg 95% b); Efecto de la temperatura en el equilibrio de adsorción a pH 7 y I. 0.01 N para los materiales Hy/Alg 50% c) y Hy/Alg 95% d). ....	66
<b>Figura 5.10</b> Equilibrio de adsorción-desorción de Cd(II) a 25 °C sobre: Hy/Alg 50% adsorción-desorción a pH 7 a) y adsorción-desorción a pH 7 y 3 c); Hy/Alg 95% adsorción-desorción a pH 7 b) y adsorción-desorción a pH 7 y 3 d). ....	69
<b>Figura 5.11</b> EDS del interior de las esferas expuestas a Cd(II) a); concentración de Ca <sup>+2</sup> y Cd(II) en la solución en función del tiempo b); potencial zeta de Hy/Alg 95% c) y HyAlg 50% d) con Cd(II) adsorbido. ....	72
<b>Figura 5.12</b> Diferencia del potencial zeta $\Delta\zeta$ en función de la masa de Cd(II) adsorbida: a) Hy/Alg 50% y b) Hy/Alg 95%. ....	73
<b>Figura 5.13</b> Mapeo SEM-EDS del interior de la esfera Hy/Alg 50% con Cd(II) adsorbido. ....	76
<b>Figura 5.14</b> Curvas de decaimiento de Cd(II) a 25 °C, pH de 7, I. 0.01 N y 200 RPM para los materiales: a) Hy/Alg 50% y b) Hy/Alg 95%. ....	78
<b>Figura 5.15</b> Efecto de la masa de Cd(II) adsorbida al equilibrio sobre el coeficiente de permeación: a) Hy/Alg 50% y b) Hy/Alg 95%. ....	80
<b>Figura 5.16</b> Curvas de decaimiento de Cd(II) a 25 °C, pH de 7, I. 0.01N, 200 RPM y 300 mg/L de Cd(II) para los materiales: a) Hy, b)Alg, c) Hy/Alg 50% y d) Hy/Alg 95%. ....	81
<b>Figura 5.17</b> Dependencia del P <sub>M</sub> con el contenido de Alg en el material. ....	82

## Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

Los nanocompositos son materiales sintetizados a partir de la unión de al menos dos materiales de naturaleza diferente que conforman la matriz y el refuerzo del nuevo material, con el requisito de que en este último la escala de una de sus dimensiones sea <100 nm. El interés en el estudio y desarrollo de estos materiales se debe a la sinergia en las propiedades finales que resultan de las interacciones a escala nanométrica que ocurre entre sus materiales constituyentes. Diversos estudios han mostrado que las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, de permeación, entre muchas otras, de los nanocompositos son mejores que la de los materiales que lo conforman por separado.

Esta sinergia ha impulsado el estudio de estos materiales en diferentes campos de la ciencia y tecnología con el fin de sustituir los materiales que son empleados convencionalmente y de esta manera compensar sus deficiencias, por ejemplo, en el envasado y empaquetado de alimentos se busca desarrollar materiales con mejores eficiencias; es decir, mejores propiedades de barrera, mecánicas y térmicas que ayuden a preservar la calidad e inocuidad de los alimentos; en biomedicina se buscan materiales que transporten medicamentos a la zona de interés donde estos serán liberados por la acción de un estímulo externo o materiales que liberen de manera controlada estos agentes; la creciente demanda de energía ha ocasionado que se investiguen mejores capacitores que almacenen una mayor cantidad de energía y a su vez cuenten con buena conductividad térmica y eléctrica.

Una de las áreas de mayor interés en el desarrollo de estos materiales es el tratamiento de agua. El agua es un recurso natural y esencial para la vida, no obstante, su inevitable uso en prácticas agrícolas, actividades urbanas e industriales ha provocado cambios en la calidad del agua, ocasionando la presencia de agentes químicos indeseables de naturaleza orgánica e inorgánica que limitan su uso. Los metales pesados son un claro

ejemplo de este tipo de contaminantes, algunos de estos han sido clasificados como contaminantes de alto riesgo, ya que son tóxicos a bajas concentraciones, no son biodegradables y se acumulan en los seres vivos, generando graves problemas a la salud de los organismos que los ingieren, por ejemplo: ceguera, amnesia, daño a los sistemas del cuerpo e inclusive ocasiona la muerte. La adsorción ha sido la operación unitaria más favorable para remover estos contaminantes del agua, sin embargo, la escasez de agua, el crecimiento poblacional y rápida industrialización ha originado que se busquen desarrollar nuevos materiales adsorbentes que cumplan con la demanda actual de procesamiento de agua.

Los polímeros sintéticos han surgido como una opción viable para la síntesis de materiales adsorbentes, la elevada cantidad de grupos funcionales a lo largo de su estructura les permite remover una gran cantidad de contaminantes del agua empleando una pequeña cantidad de material. No obstante, características como su resistencia contra la degradación química o biológica incrementa los desechos de estos materiales, produciendo más problemas de contaminación. Los polímeros naturales han sido utilizados para remplazar el uso de los polímeros sintéticos en diferentes campos de aplicación, ya que, a diferencia de los sintéticos, los polímeros naturales son biodegradables bajo diferentes condiciones de pH, temperatura o ambiente, son baratos y son abundantes.

Entre los polímeros naturales se encuentra el Alginato (Alg), el cual es un copolímero de cadena lineal, abundante y de bajo costo, proveniente principalmente de la pared celular de las algas marrones. La estructura del Alg se forma mediante el enlace de los monómeros: ácido D-manurónico (M) y ácido L-gulurónico (G) formando una cadena lineal no ramificada de diferente composición y secuencia. La propiedad principal que este biopolímero posee es la de formar hidrogeles en presencia de cationes con valencia

$\geq +2$ , debido a la atracción de dos cadenas adyacentes mediante el catión multivalente. Las perlas de Alg han sido empleadas como adsorbentes de metales como Pb, Cu y Cd, no obstante, su baja estabilidad debido al intercambio de los cationes presentes en las esferas con cationes monovalentes presentes en la solución destruye las esferas.

Las arcillas son minerales abundantes, de bajo costo, naturales y no son tóxicas, además sus propiedades les han permitido ser utilizadas en el desarrollo de nanocompositos. La Halloysita (Hy) ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) es una arcilla natural 1D, tipo T:O, di octaédrica perteneciente a la familia de la Caolinita. La principal diferencia de la Hy con las demás arcillas es su morfología, ya que esta arcilla tiene la forma de un tubo hueco que resulta del enrollamiento de sus láminas de manera que por la parte externa del tubo se encuentren los grupos Si-O, mientras que por el interior estén los Al-OH, y de esta manera la parte externa se encuentre con carga negativa, mientras que por la parte interna se encuentre con carga positiva a ciertas condiciones de pH. Esta propiedad le permite que sea utilizada para remover tanto metales como metaloides, sin embargo, su fácil agregación y difícil recuperación restringe su uso.

Debido a las características que presentan la Hy y el Alg para remover metales del agua, en este trabajo se investigó la síntesis de un material bionanocomposito a partir de la dispersión de la Hy en la matriz polimérica del Alg, con el objetivo de compensar las desventajas que ambos materiales presentan por separado y a su vez contribuyan con sus características en las propiedades resultantes del material adsorbente, como lo son: elevada capacidad de adsorción, rápida velocidad de adsorción, estabilidad química y térmica, así como buenas propiedades mecánicas.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Materiales Bionanocompositos

Los materiales compositos son aquellos que están conformados por la combinación de dos o más materiales que son de naturaleza diferente entre sí, y cuyas propiedades físicas o químicas pueden ser mejores que las que tienen los materiales que los constituyen por separado. Los materiales constituyentes no pierden su identidad, más bien, contribuyen con sus características para mejorar las propiedades del nuevo material [1, 2]. Los compositos no son materiales nuevos, el interés en su desarrollo comenzó a mediados del siglo XX, y debido a las propiedades que estos materiales presentan tales como: resistencia al impacto y a la corrosión, baja densidad, tenacidad, resistencia térmica y mecánica, entre muchas otras, han sido empleados en diferentes áreas como: biomedicina, la industria automotriz, industria de alimentos, aeroespacial, tratamiento de agua, entre muchas otras, sustituyendo a los materiales convencionales; la búsqueda de mejores propiedades ha provocado que en la actualidad sigan desarrollándose estos materiales.

Los materiales compositos están constituidos por dos fases: una fase continua (matriz) y una o más fases dispersas (refuerzo). La primera brinda soporte a los refuerzos además de estabilizar al material, mientras que la segunda fase, afecta las características físicas y mecánicas de la matriz. Estos materiales se desarrollan principalmente de tres tipos de matrices [3]:

- Compositos de matriz polimérica (PMC)
- Compositos de matriz cerámica (CMC)
- Compositos de matriz metálica (MMC)

Los CMC han mostrado excelentes propiedades físicas y mecánicas, así como resistencia química y buena biocompatibilidad [4]. Los MMC tienen propiedades como: rigidez, resistencia a altas temperaturas y al desgaste, conductividad térmica y eléctrica [5]. El empleo de estas matrices ha resultado en la obtención de composites con excelentes y diversas propiedades; sin embargo, debido a los altos costos de producción de los CMC y MMC comparados con los PMC se ha optado por el estudio de estos últimos, por su bajo costo y simple producción, ventajas y características como peso ligero, versatilidad en materia prima y rigidez han despertado un mayor interés en el uso de materiales a partir de matrices poliméricas [6].

Las propiedades finales del composite no solo dependen de la matriz utilizada, sino también del tipo de refuerzo, tamaño y la dispersión de este en la matriz.

Los materiales composites se clasifican en función de las propiedades del refuerzo, la morfología (tejidos, fibras, partículas o lamina) y la escala (macro, micro y nano) [1, 7]. Los materiales que utilizan refuerzos dentro de la escala nanométrica reciben el nombre de nanocomposites, donde el tamaño de al menos una de las dimensiones del relleno se encuentre entre 1 y 100 nm. La incorporación de partículas de este tamaño altera la química superficial, mejorando las interacciones entre las fases y las propiedades del material resultante [8].

Los nanomateriales se clasifican de acuerdo con el número de dimensiones que presenten en escala nanométrica, es decir, material unidimensional (1D), bidimensional (2D) y tridimensional (3D). Los materiales 1D son aquellos que tienen una de sus tres dimensiones entre 1 y 100 nm, estos materiales tienen forma de láminas cuyo grosor se encuentra en escala nanométrica, un ejemplo de este material son las láminas de las arcillas. Si dos de las tres dimensiones se encuentra en el intervalo nanométrico, entonces el nanomaterial es clasificado como 2D, comúnmente se encuentran en forma de tubos,

fibras y filamentos, como es el caso de los nanotubos de carbono. Finalmente, si las tres dimensiones del material se encuentran en la escala nanométrica, el material se denomina 3D, en los cuales normalmente se encuentran las esferas, a esta clasificación también se les conoce como materiales isodimensionales [8].

Una desventaja de los PMC es que su síntesis trae consigo problemas de contaminación, ya que los polímeros son materiales no biodegradables y, en algunos casos, provienen de recursos no renovables, ocasionando la acumulación de desechos. De esta problemática surgió una clase importante de material llamada biocomposito, los cuales optan por el uso de macromoléculas que provienen de origen natural conocidos como biopolímeros ya que son renovables, no son tóxicos y, lo más importante, son biodegradables. Sin embargo, se sigue buscando mejorar las propiedades de estos materiales como: fuerza mecánica, baja temperatura de degradación, además, ampliar su uso en los diferentes campos de la ciencia y la tecnología. Para lograr este objetivo se han empleado rellenos que mejoren sus propiedades, de aquí es donde nacen los bionanocompositos [9].

Diferentes tipos de rellenos han sido utilizados en la síntesis de materiales bionanocompositos, entre las que destacan las arcillas ya que son de bajo costo, abundantes, compatibles y se encuentran en escala nanométrica. Además, debido a sus propiedades, el empleo de las arcillas en la síntesis de nanocompositos ha mejorado la permeabilidad de gases y ha mejorado las propiedades mecánicas de los materiales sintetizados [10]. La sinergia en las propiedades finales de los bionanocompositos se logra al dispersar de manera adecuada la arcilla en la matriz polimérica, ya que esto incrementa las interacciones entre la matriz y la arcilla, de lo contrario el refuerzo se aglomera. Por ejemplo, en las arcillas laminares, dependiendo la fuerza de interacción entre ésta y el biopolímero, se pueden obtener las siguientes distribuciones [11, 12]:



- i. **Agregado.** En esta fase las láminas de las arcillas se mantienen intactas, el polímero no logra ingresar en el espacio interlaminar de las arcillas.
- ii. **Intercalado.** En esta fase el polímero logra entrar entre las láminas de las arcillas, sin embargo, se mantiene un orden en las láminas.
- iii. **Exfoliado.** En esta fase las láminas de arcilla son completamente separadas, se pierde el orden a diferencia de la fase intercalada, lo que ocasiona que la arcilla se encuentre dispersa en la matriz polimérica.

## 2.2 Arcillas

Las arcillas son minerales de origen natural de gran abundancia que se encuentran en la superficie de la tierra, están formadas de granos finos que adquieren plasticidad (capacidad de moldear el material en otra forma) con determinado contenido de agua y que se endurecen al secarse. Estos minerales están compuestos principalmente de filosilicatos, además de materiales que aportan o no plasticidad y dureza [13].

Las arcillas han sido utilizadas en diferentes áreas de la industria gracias a su fácil acceso y propiedades, por ejemplo: en la industria agroindustrial son utilizadas como diluyentes de fertilizantes, en la industria farmacéutica son utilizadas en la preparación de fármacos, en la industria petroquímica son utilizadas como catalizadores; también son utilizadas en el tratamiento de agua con el objetivo de remover contaminantes y en la naturaleza han fungido como barrera para los contaminantes inorgánicos como los metales y metaloides [14].

### 2.2.1 Propiedades de las arcillas

Es importante conocer las propiedades de las arcillas, ya que gracias a ellas han sido utilizadas en diferentes aplicaciones industriales, como se mencionó previamente. Las propiedades que comúnmente se encuentran en las arcillas son [15, 16]:

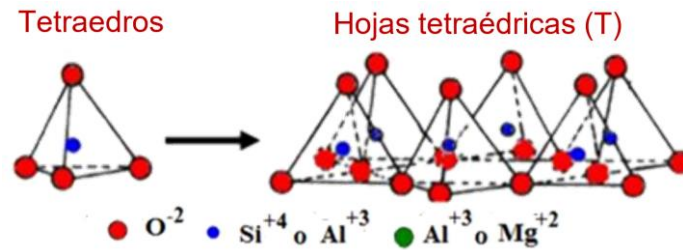
- i. Capacidad de intercambio catiónico y aniónico.

- ii. Capacidad de hinchamiento.
- iii. Plasticidad.
- iv. Tixotropía.
- v. El grosor de sus láminas se encuentra en escala nanométrica.
- vi. Presentan carga residual debido a las sustituciones isomorfas que ocurren en su estructura.
- vii. Diversidad de morfología como: tubular, laminar y fibrosa.

### 2.2.2 Estructura de las arcillas

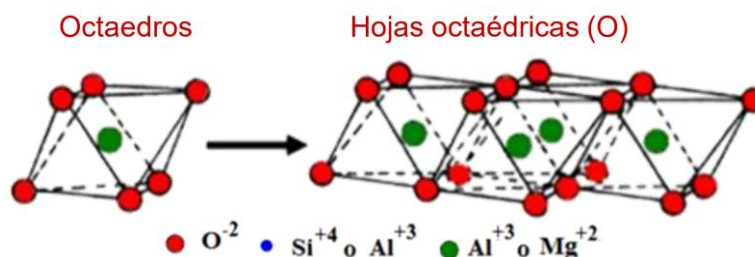
La estructura de las arcillas la conforma dos unidades fundamentales, tetraedros y octaedros [17, 18].

- i. **Tetraedros.** Las unidades tetraédricas están conformadas por átomos de  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{O}^{-2}$  y  $\text{OH}^-$ , donde, el átomo de  $\text{Si}^{+4}$  se encuentra en el centro del tetraedro rodeado de manera equidistante por cuatro átomos de  $\text{O}^{-2}$  u  $\text{OH}^-$  que dan forma a la estructura tetraédrica. La unión infinita de estos tetraedros forma lo que se conoce como láminas de tetraedros. Estas uniones se realizan mediante la coordinación de los tres átomos de oxígeno que forman la base de un tetraedro (oxígeno basal), con átomos vecinos de  $\text{Si}^{+4}$  (de tetraedros adyacentes), es decir, compartiendo los vértices de la base de los tetraedros para formar una red hexagonal de tetraedros, donde el cuarto átomo de oxígeno queda libre (oxígeno apical) apuntando hacia la misma dirección (Figura 2.1). En ocasiones el átomo central de  $\text{Si}^{+4}$  es intercambiado por átomos de menor valencia como lo son  $\text{Al}^{+3}$  o  $\text{Fe}^{+3}$ .



**Figura 2.1** Estructura fundamental y red formada de tetraedros.

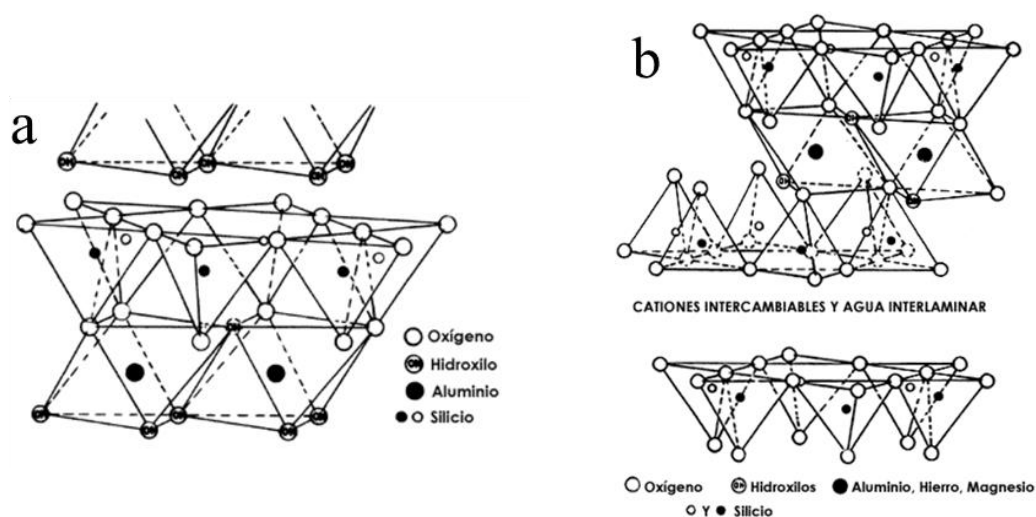
- ii. **Octaedro.** Esta unidad fundamental está conformada por átomos de  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{O}^{-2}$  e  $\text{OH}^-$ , donde el átomo central,  $\text{Al}^{+3}$ , se encuentra rodeado de manera equidistante por seis átomos de  $\text{O}^{-2}$  u  $\text{OH}^-$ . Las unidades de octaedros se coordinan al compartir los átomos de oxígeno que se encuentran en el borde con átomos de aluminio vecinos para formar una red de octaedros (Figura 2.2). Las hojas octaédricas se pueden clasificar como dioctaédricas o trioctaédricas, las primeras ocurren cuando en el centro de la celda unitaria se encuentra el  $\text{Al}^{+3}$ , es decir, solo se llenan dos tercios de los posibles sitios para equilibrar las cargas, mientras que en las segundas se encuentra el átomo de  $\text{Mg}^{+2}$  en el centro, lo que requiere que se llenen los tres sitios disponibles para poder balancear las cargas. En ocasiones el átomo central de  $\text{Al}^{+3}$  es sustituido por  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ .



**Figura 2.2** Estructura fundamental y red formada de octaedros.

La estructura de las arcillas se forma a partir de la unión de estas láminas que se lleva a cabo mediante el oxígeno apical de la red de tetraedros, el cual también forma parte de la estructura de octaedros, es decir, el átomo de oxígeno estará coordinado con un átomo

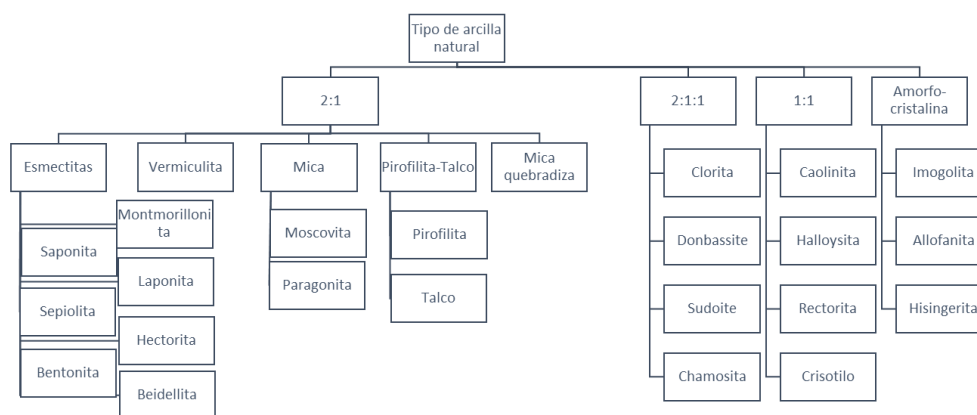
de  $\text{Si}^{+4}$  y con dos átomos de  $\text{Al}^{+3}$ . De esta manera se pueden encontrar estructuras tipo 1:1, 2:1 y 2:2, siendo las primeras dos las más comunes. Las estructuras tipo 1:1 o T:O (Figura 2.3a) están formadas por la unión de una lámina tetraédrica (T) y una lámina octaédrica (O), en general ese tipo de estructura no presenta sustituciones isomorfas. Las estructuras tipo 2:1 o T:O:T (Figura 2.3b) están formadas por una lámina octaédrica, a la cual, la rodean dos láminas tetraédricas en forma de sándwich, este tipo de estructura presenta carga residual permanente debido a las sustituciones isomórficas que presenta a lo largo de su estructura [19].



**Figura 2.3** Esquema de la estructura de las arcillas tipo: a) T:O, b) T:O:T.

### 2.2.3 Clasificación de las arcillas

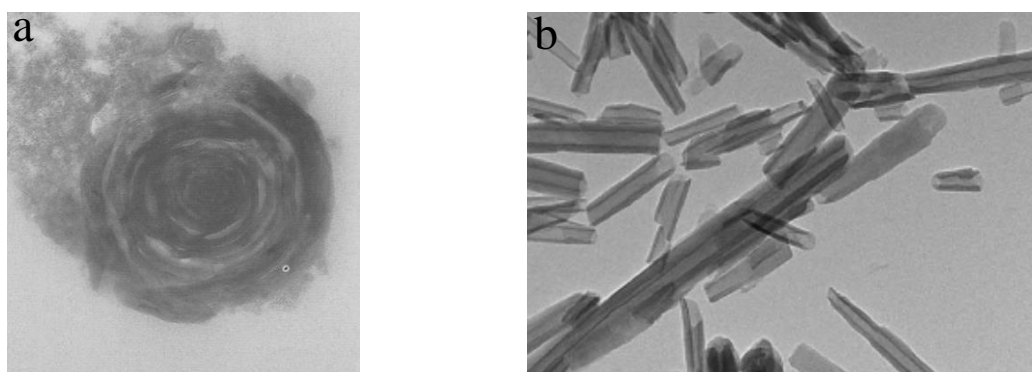
En general, las arcillas se pueden clasificar de acuerdo con su estructura, en la Figura 2.4 se muestra esta clasificación.



**Figura 2.4** Clasificación de las arcillas naturales [20].

### 2.2.3.1 Halloysita (Hy)

La Hy es una arcilla natural dioctaédrica polimorfa de estructura tipo 1:1 (Figura 2.5). La diferencia de esta arcilla respecto a la caolinita es el contenido de agua que la Hy presenta, además, la morfología que la Hy presenta es en forma de un tubo hueco y también se ha encontrado en forma de esfera, a diferencia de la caolinita cuya morfología es en forma de placas laminares [21].



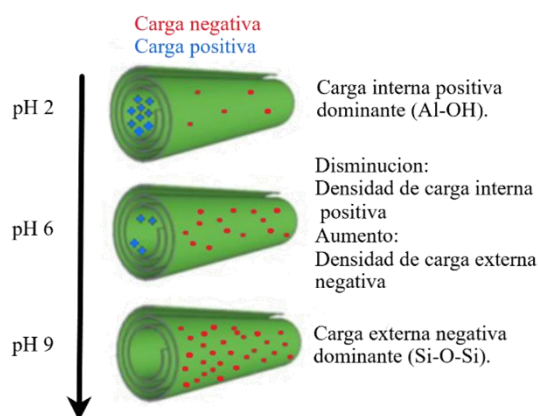
**Figura 2.5** Imagen TEM de la morfología de la Hy: a) esférica encontrada en Opotiki, Nueva Zelanda [22]; b) tubular proveniente de Zhengzhou, República de China [23].

La morfología tubular de la Hy ha sido ampliamente utilizada en el desarrollo de diferentes materiales híbridos gracias a su abundancia, escala dimensional, compatibilidad, estructura y alta relación-aspecto. La Hy tubular puede encontrarse hidratada o deshidratada dependiendo de las condiciones ambientales a las cuales ha sido

expuesta, la primera forma de ellas se debe a la presencia de moléculas de agua entre las láminas de la arcilla, originando la formación de una capa de agua que incrementa la distancia interlaminar hasta aproximadamente 10 Å, conocida como Halloysite-10Å. A la forma deshidratada se le denomina Halloysite-7Å, ya que la pérdida de agua interlaminar ocasiona que la distancia interlaminar disminuya. Los factores que afectan el contenido agua interlaminar son: la temperatura, la humedad relativa, y las propiedades fisicoquímicas de la Hy. Diferentes teorías han tratado de explicar el origen de la morfología tubular de la Hy, por ejemplo: discordancia en la unión de las láminas tetraédricas y octaédricas ocasionando fallas a lo largo de su estructura, y en consecuencia, provocando que la estructura de la arcilla se relaje al enrollar sus láminas; el intercalamiento de moléculas de agua en el espacio interlaminar de la caolinita genera que las láminas se enrollen y tomen la morfología tubular de la Hy; condiciones de temperatura y presión en los yacimientos da origen a la forma tubular. La morfología en forma tubular hueca de la Hy provoca que los grupos Al-OH de la capa octaédrica se encuentran en el interior del nanotubo, mientras que los grupos Si-O, que pertenecen a la capa tetraédrica, se encuentran por la parte exterior del nanotubo. Se ha reportado que la Hy presenta de 15 a 20 láminas enrolladas [24, 25].

Las propiedades de la Hy dependen del lugar del que fueron extraídas, debido a las condiciones ambientales o tratamiento hidrotermal a las que fueron expuestas. Se han reportado diferentes valores en las propiedades de la Hy, por ejemplo: capacidad de intercambio catiónico de 20 a 60 meq/100 g, área específica que varía desde 20 a 82 m<sup>2</sup>/g y dimensiones de longitud de 100 a 1,500 nm, diámetro interno de 10 a 30 nm y diámetro externo de 40 a 70 nm, el espacio hueco de la Hy representa del 10 al 40 % generando valores en la densidad entre 2.14 y 2.59 g/cm<sup>3</sup>. A pesar de que la Hy presenta estructura 1:1, se ha reportado que en la lámina octaédrica pueden ocurrir sustituciones del Al<sup>3+</sup> por

$\text{Fe}^{+3}$  y en la lámina tetraédrica  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$ , aumentando la capacidad de intercambio catiónico [21, 26, 27]. Una de las principales características de la Hy es su dualidad de carga (Figura 2.6), ya que la superficie externa se encuentra con carga negativa y la interna con carga positiva, dependiendo del pH de la solución. Esto se debe a las reacciones de ionización que ocurren en los grupos siloxanos y aluminos en el exterior e interior de la estructura, respectivamente. Los bordes de la arcilla actúan como anfóteros, es decir, fungen como un ácido o una base dependiendo del pH de la solución [28].



**Figura 2.6** Dualidad de carga de la Hy en función del pH.

### 2.3 Biopolímeros

Los biopolímeros son macromoléculas de origen natural formadas por la unión repetitiva de monómeros mediante enlaces covalentes. A diferencia de los polímeros de origen fósil los biopolímeros son biodegradables, renovables y abundantes, lo que los ha convertido en una fuente muy atractiva para remplazar a los polímeros convencionales. A pesar de estas características, los biopolímeros carecen de propiedades mecánicas, volviéndolos vulnerables ante los polímeros convencionales. Con el propósito de compensar estas desventajas se han dispersado diferentes tipos de rellenos en la matriz de

los biopolímeros y de esta manera compensar las propiedades de las que carecen los biopolímeros [29].

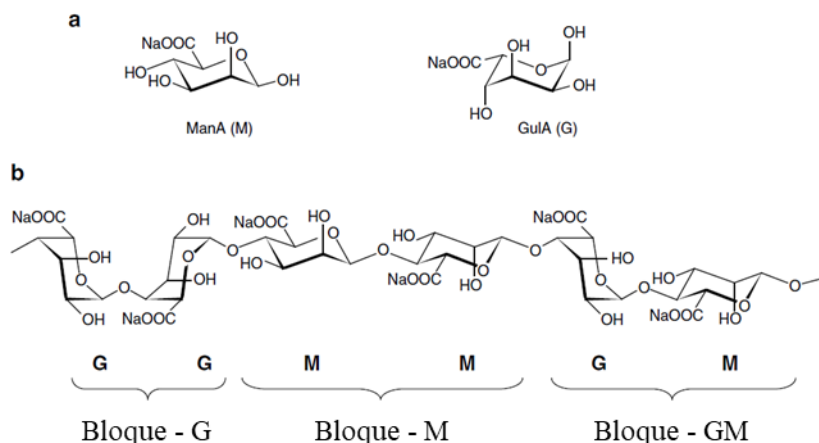
Entre las fuentes de polímeros naturales está la biomasa (agro polímeros), de la cual se derivan los polisacáridos, una importante familia de biopolímeros, considerados como los polímeros más abundantes en la biosfera [30]. Otras características que hacen a los polisacáridos grandes candidatos para la síntesis de materiales nanocompuestos son: biodegradabilidad, recursos renovables, no son tóxicos y muestran excepcionales propiedades como la quelación y la capacidad de adsorción. Estas propiedades se deben a los grupos funcionales que se encuentran en las cadenas poliméricas, tales como grupos hidroxilos, carboxilos, amino, y acetamida [31]. Entre los polisacáridos se pueden encontrar: celulosa, quitosano, almidón, Alg, entre otros.

### 2.3.1 Alginato (Alg)

El alginato (Alg) es un polímero de origen natural proveniente de las algas marrones (*Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* y *Macrocystis pyrifera*) o bacterias (*Azotobacter vinelandii*). Específicamente se encuentra en la pared celular de las algas marinas en forma de sales insolubles de potasio, sodio, calcio y magnesio, aportando rigidez, elasticidad, flexibilidad y fungiendo como acumulador de agua para el alga [32].

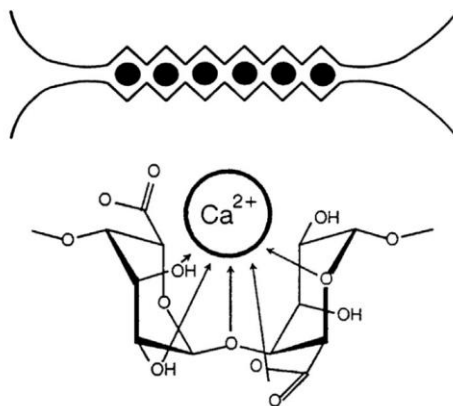
El Alg es un copolímero aniónico de cadena lineal formado por dos monosacáridos: ácido D-manurónico (M) y ácido L-gulurónico (G). A lo largo de la cadena lineal se encuentran tres distintos bloques poliméricos, 2 bloques homopoliméricos de M (-MMM-) y G (-GGG-), y un tercer bloque heteropolimérico conformado por la alternación de bloques M y G (-MGMG-), las propiedades físicas del Alg dependen en gran medida del peso molecular y la composición (Figura 2.7). El bloque G aporta dureza y fragilidad, mientras que el bloque M aporta suavidad y elasticidad [33, 34].





**Figura 2.7** Estructura del ácido D-manurónico (M) y ácido L-gulurónico (G) a); estructura de la cadena de Alg b).

El Alg es un polielectrólito aniónico cuya solubilidad es baja, además, conforme disminuye el pH de la solución esta se vuelve más viscosa, y a pH ácido el Alg precipita. Un factor importante que determina el pH al que precipita son los bloques poliméricos, ya que con un mayor contenido de bloques heteropoliméricos el Alg precipita a valores de pH más bajos [35]. Dentro de las propiedades del Alg destaca su selectividad por iones como los metales alcalinotérreos, esto se debe al carácter electrolítico del material aportado por los grupos funcionales que presenta en su estructura (grupos carboxílicos e hidroxilos), mismos que actúan en el entrecruzamiento iónico al estar en presencia de estos iones. Es importante mencionar que este entrecruzamiento solo tiene lugar el bloque homopolimérico G, dando lugar a lo que se le conoce como modelo de caja de huevo (Figura 2.8) [36].



**Figura 2.8** Representación del modelo de caja de huevo e interacciones de los grupos funcionales del Alg con metales divalentes.

El Alg es estable a pH neutro, mientras que a pH ácido y básico la molécula se degrada, debido a que a pH ácido se cataliza por hidrólisis ácida, mientras que a pH básico el mecanismo es  $\beta$ -eliminación alcóxido. Las esferas de Alg se desestabilizan conforme el ion quelante sale de la red y no son homogéneas, ya que la mayor proporción de Alg se encuentra en la superficie, mientras que disminuye conforme se acerca al centro de la esfera. Las esferas son materiales con gran porosidad [35].

#### 2.4 Contaminación de Agua por Metales Pesados

La contaminación de los recursos naturales se debe a la presencia de diversos agentes indeseables que afectan la calidad de los recursos, provocando serios problemas a la salud de los seres vivos que utilizan esas fuentes para sobrevivir. Un claro ejemplo es la contaminación del agua, en la cual se han encontrado la presencia de contaminantes tanto de naturaleza orgánica e inorgánica, por ejemplo: medicamentos, residuos de plaguicidas, detergentes, solventes, colorantes, metales, etc.

Los metales pesados son considerados contaminantes prioritarios debido a que son tóxicos a bajas concentraciones ( $< 5$  mg/L), no se biodegradan o metabolizan ocasionando que se acumulen en los seres vivos e ingresen en ellos a través de la cadena alimenticia.

La presencia de los metales pesados en el agua proviene de las descargas industriales como: fertilizantes, pinturas, pigmentos, baterías, aleaciones, minería, etc. Entre los metales pesados encontramos al Cd(II), Pb(II), Cr(VI), Hg(II), As(V), entre otros, la ingesta de estos metales está relacionada con diversos problemas de salud, por ejemplo, el Cd(II) provoca disfunción renal, tumores óseos, enfermedad como Itai Itai, problemas pulmonares, intoxicaciones agudas y crónicas, tumores óseos, entre otras [37].

Con el propósito de prevenir estos daños a la salud es necesario mantener los niveles de concentración de estos metales en el agua por debajo de los límites permisibles marcados por las agencias gubernamentales. Varias organizaciones han fijado estos límites de concentración de los contaminantes; no obstante, este valor ha cambiado con el paso del tiempo debido al incremento en la concentración de los metales en el agua, ocasionando que los límites permisibles disminuyan. El límite máximo permisible para la concentración de Cd(II) en agua de consumo según la ONU es de 0.003 mg/L, misma concentración marca la Norma Oficial Mexicana PROY NOM-250-SSA1-2014, para agua de uso y consumo humano.

Diferentes métodos de separación se han empleado para remover los metales del agua y alcanzar los niveles de concentración permitidos por las normas, por ejemplo: precipitación química, intercambio catiónico, técnicas electroquímicas, osmosis inversa, entre otros. La desventaja de la mayoría de estas técnicas es su baja eficiencia de remoción a bajas concentraciones, además, se requieren grandes cantidades de reactivo y a su vez generan grandes cantidades de lodos de desecho y requieren altos costos de operación; debido a esto, la adsorción ha sido una gran alternativa a estos métodos, ya que es de simple operación, presenta amplia variedad de adsorbentes de bajo costo, tiene alta eficiencia a bajas concentraciones, genera pocos desechos y en ocasiones es posible reutilizar el material adsorbente [38].

Entre los materiales empleados en el proceso de adsorción se encuentran las arcillas, debido a que son materiales de origen natural, presentan gran abundancia en el medio ambiente, son de bajo costo y son compatibles con el medio ambiente. Sin embargo, con el propósito de mejorar la capacidad de adsorción de las arcillas, se han realizado diferentes pretratamientos a las arcillas como lo son: tratamientos con ácidos o bases, activación térmica y funcionalización [39]. En la búsqueda de materiales con gran capacidad de adsorción, las arcillas también han sido empleadas en la síntesis de materiales híbridos, donde han fungido como relleno de matrices poliméricas.

## 2.5 Adsorción

La adsorción es una operación unitaria superficial, se define como la acumulación preferencial de moléculas o iones que se encuentran en fase líquida (también puede ser gaseosa) sobre la superficie de una fase sólida, debido a fuerzas de atracción o repulsión que ocurren en el sistema, generando capas de moléculas sobre la superficie del adsorbente. La fase sólida donde ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente, mientras que las partículas de soluto cuando están adheridas sobre la superficie del adsorbente se les conoce como adsorbato [40].

Dependiendo de las fuerzas de adhesión la adsorción puede ser física o química, a la primera también se le conocen como fisisorción, y en ella interactúan fuerzas de atracción débiles, entre el adsorbato y el adsorbente, como las de van der Waals, puentes de hidrógeno o atracciones electrostáticas. La energía de adsorción física varía de 5 a 40 KJ/mol y se caracteriza por ser un proceso reversible. Por otro lado, la quimisorción o adsorción química involucra fuertes atracciones de adsorbato-adsorbente produciendo enlaces químicos, ocasionando que el proceso sea irreversible y la cantidad de energía sea grande variando de 40 a 400 KJ/mol [41].

La selección del adsorbente es importante en el proceso de adsorción, ya que, sus propiedades físicas y químicas determinan las mejores condiciones de operación. Para que un material sea considerado como un buen adsorbente, debe reunir las siguientes características: ser de bajo costo y disponible, contar con buena estabilidad mecánica y química, buenas propiedades de textura y fisicoquímicas, rápida velocidad de adsorción y gran capacidad de adsorción además es necesario que se pueda regenerar [42, 43].

La adsorción se ha estudiado en una amplia variedad de adsorbentes como carbón activado, arcillas, zeolitas, alúmina activada, entre muchos otros, y se ha demostrado que los factores que afectan el equilibrio de adsorción son: pH de la solución, temperatura, fuerza iónica, propiedades de textura del adsorbente, así como sus características físicas y químicas [40].

### 2.5.1 *Isotermas de Adsorción*

El equilibrio de adsorción se representa mediante las isotermas de adsorción, los cuales son modelos matemáticos que relacionan la masa de soluto adherida sobre la superficie del adsorbente (a temperatura constante) en función de la concentración de soluto en la solución una vez alcanzado el equilibrio. Existen diferentes modelos matemáticos para representar las isotermas de adsorción, sin embargo, los más utilizados son los modelos de: Langmuir, Freundlich y Prausnitz-Radke [40, 44].

#### 2.5.1.1 *Isoterma de Freundlich*

La isoterma de Freundlich es un modelo empírico y asume las siguientes suposiciones:

- i. La capacidad de adsorción incrementa a medida que aumenta la concentración del soluto en la solución.
- ii. Se supone que ocurre adsorción multicapa y que la superficie del adsorbente es energicamente heterogénea.

El modelo matemático se representa por:

$$q=K_F C_e^{1/n} \quad 2.1$$

Donde  $q$  representa la cantidad de soluto adsorbido por masa de adsorbente mg/g;  $C_e$  es la concentración del soluto al equilibrio mg/L;  $K_F$  es la constante de equilibrio de Freundlich  $L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$ ;  $n$  es otra constante de la isoterma de Freundlich, cuyo valor es  $>1$ .

### 2.5.1.2 *Isoterma de Langmuir*

La isoterma de Langmuir se fundamenta en el equilibrio dinámico de adsorción, es decir, la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción. El modelo asume las siguientes suposiciones:

- i. La adsorción ocurre en sitios específicos.
- ii. La adsorción se realiza en una sola monocapa de moléculas adsorbidas.
- iii. Cada sitio puede contener una molécula de adsorbato.
- iv. Todos los sitios tienen la misma energía y son idénticos.
- v. No existe interacción entre las moléculas de adsorbato.

El modelo matemático se representa por:

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 2.2$$

Donde  $K_L$  es la constante de equilibrio de Langmuir L/mg y  $q_{\max}$  representa la máxima capacidad de adsorción del adsorbente mg/g.

### 2.5.1.3 *Isoterma de Prausnitz-Radke*

La isoterma de Prausnitz-Radke es un modelo de tres parámetros que combina las isotermas de Langmuir y Freundlich.

$$q = \frac{aC_e}{1 + bC_e^\beta} \quad 2.3$$

Donde  $a$ ,  $b$  y  $\beta$  son constantes de la isoterma de Prausnitz-Radke y cuyas unidades son: L/g, L/mol y adimensional, respectivamente.

### 2.5.2 Velocidad de Adsorción

Los estudios de velocidad de adsorción permiten conocer el tiempo necesario en que el sistema alcanza el equilibrio y los mecanismos de transporte de masa involucrados durante este proceso, además, con estos datos se obtienen parámetros cinéticos que posteriormente son empleados en el escalamiento del proceso tanto en operación continua como discontinua. Está bien documentado en la literatura que en sólidos porosos el transporte de masa del soluto al interior del adsorbente ocurre mediante tres etapas [45-47]:

- i. Transporte externo de masa. Durante esta etapa las partículas de soluto se transportan desde el seno de la solución hasta la superficie del sólido, atravesando la capa hidrodinámica que se forma alrededor de las partículas como resultado de la hidrodinámica del sistema.
- ii. Difusión intraparticular. Las partículas que se encuentran en la superficie del sólido se mueven al interior de la estructura en busca del sitio activo de adsorción. Este movimiento ocurre ya sea por el gradiente de concentración que existe en los huecos del adsorbente (difusión en el volumen del poro), el gradiente de soluto que se encuentra sobre la superficie del sólido (difusión superficial) o una combinación de ambos.

- iii. Adsorción sobre el sitio activo. Una vez que las moléculas de soluto se difunden en el interior del adsorbente, el último paso es la adsorción de la molécula sobre el sitio activo.

Diferentes modelos matemáticos han sido desarrollados considerando que alguna o varias de estas etapas controlan la velocidad global de adsorción, entre ellos encontramos modelos difusionales, cinéticos, de transporte externo, entre otros.

### 2.5.2.1 Modelo de Difusión-Permeación (MPmD)

El modelo de difusión-permeación (MPmD) desarrollado por Leyva-Ramos et al. [48] considera al material adsorbente como una membrana semipermeable de baja porosidad y área específica, tal es el caso de los biopolímeros. Además, supone que la transferencia de masa del soluto a través del adsorbente puede ocurrir por medio de las paredes del material y en sus huecos. Es decir, ocurre difusión tipo Fick en la solución dentro de los huecos y permeación en las paredes de la membrana permeable. El desarrollo del modelo considera tres etapas consecutivas durante el proceso de adsorción: (i) transporte de masa externo desde el seno del fluido hasta la superficie de la partícula, (ii) sorción/difusión del contaminante hacia el interior de la partícula, (iii) adsorción sobre el sitio activo dentro del material de manera instantánea. El modelo MPmD es descrito por las siguientes ecuaciones [48]:

$$V \frac{dC_A}{dt} = -mSk_L(C_A - C_{Ar}|_{r=R_p}) \quad 2.4$$

$$t=0 \text{ min, } C_A = C_{A0} \text{ mg/L} \quad 2.5$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 P_M \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad 2.6$$



$$q=0 \text{ mg/g, } t=0 \text{ min, } 0 \leq r \leq R_p \quad 2.7$$

$$-\rho_p P_M \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad 2.8$$

$$\rho_p P_M \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R_p} = k_L (C_A - C_{Ar}|_{r=R_p}) \quad 2.9$$

Donde  $k_L$  es el coeficiente de transporte de masa externo, cm/min;  $C_A$  y  $C_{Ar}$  son la concentración del soluto en la solución y en la posición “r” del interior de la esfera, respectivamente, mg/L;  $S$  es el área externa específica de transporte  $\text{cm}^2/\text{g}$ ;  $P_M$  es el coeficiente de difusión-permeación,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $\rho_p$  es la densidad de la partícula,  $\text{g}/\text{cm}^3$ . La Ecuación 2.4 indica que la disminución de la concentración del soluto en la solución se debe al transporte externo de masa. En la ecuación 2.4 el término  $C_{Ar}|_{r=R_p}$  significa la concentración de soluto evaluado en la interfase sólido-líquido. La Ecuación 2.6 indica que la acumulación dentro de la partícula se debe al proceso de permeación-difusión. La Ecuación 2.9 representa una condición de continuidad de los flujos de masa entre lo que se transporta a la superficie externa de la partícula y lo que se difunde y permea hacia adentro de la partícula.

Si se considera que la velocidad de adsorción sobre un sitio activo es instantánea, entonces existe un equilibrio local entre la concentración del soluto en la solución dentro del poro y la masa del adsorbato adsorbida en el material. Este equilibrio de adsorción se representa mediante la isoterma de adsorción, la cual es una relación matemática entre  $C_{Ar}$  y  $q$ , que se representa como:

$$q=f(C_{Ar}) \quad 2.10$$

## 2.6 Hy empleada como adsorbente

La Hy se ha estudiado como adsorbente de cationes (+) metálicos principalmente, entre los cuales destacan el Zn(II) [49, 50], Co(II) [51], Cu(II) [52], Pb(II) y Cd(II) [50], así como  $\text{NH}_4^+$  [53]. Dong et al. [49], Li et al. [51], Jing et al. [53] estudiaron el efecto de pH y temperatura en la remoción de Zn(II), Co(II) y  $\text{NH}_4^+$  en solución acuosa sobre nanotubos de Hy respectivamente, y reportaron que la capacidad de adsorción se favorece con el incremento de pH, lo que fue atribuido al aumento en la carga negativa de la superficie del material con respecto al pH. Además, el efecto de la temperatura mostró que la adsorción es un proceso endotérmico. El equilibrio de adsorción se ajustó con la isoterma de Langmuir y se obtuvo una  $q_{\text{max}}$  de 9.872 (20 °C), 4.444 (20 °C) y 1.66 mg/g (a 30 °C) para el Zn(II), Co(II) y  $\text{NH}_4^+$ , respectivamente. Además, Dong et al. [49], Li et al. [51] investigaron la cinética de adsorción en la remoción de Co(II) y  $\text{NH}_4^+$  sobre Hy nanotubular donde los datos experimentales fueron ajustados mediante el modelo cinético de pseudo segundo orden.

La Hy también ha sido intercalada con acetato para la adsorción de Cu(II); Mellouk et al. [52] mostraron resultados similares al uso de la Hy natural, tales como que la capacidad de adsorción de este material se ve favorecida con el incremento de pH y los datos cinéticos fueron interpretados mediante el modelo de pseudo segundo orden; no obstante, el efecto de la temperatura mostró que es un proceso exotérmico. El equilibrio de adsorción fue interpretado mediante la isoterma de Redlich–Peterson, la mejor capacidad que mostró el material fue de 52.3 mg/g. Maziarz y Matusik [50] estudiaron la adsorción de Pb(II), Cd(II) y Zn(II) sobre Hy natural, calcinada y activada con ácido sulfúrico. El equilibrio de adsorción en el caso del Pb(II) fue descrito mediante la isoterma de Langmuir, donde obtuvieron valores de  $q_{\text{max}}$  de 8.093 y 44.085 mg/g para la Hy natural y calcinada respectivamente; el Cd(II) en el caso de la Hy natural fue ajustada de manera

adecuada por la isoterma de Freundlich, mientras que en el material calcinado se ajustó por la isoterma de Langmuir, obteniendo  $q_{\max}$  de 15.19 mg/g para el caso del Cd(II) la isoterma que mejor interpreto los datos fue la de Freundlich, sin embargo, con un bajo coeficiente de correlación. Mediante DRX se caracterizó la cristalinidad del material, no observaron cambios significativos en el difractograma de la arcilla natural y calcinada, mientras que la Hy activada mostró la aparición de nuevos picos atribuidos a los minerales de sulfato. Con espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, observaron que la calcinación ocasionó la disminución de los grupos AlOH y SiOH, mientras que la activación ácida incremento los grupos SiO<sub>2</sub> y SiOH. La activación ácida, así como la calcinación, incrementó la capacidad de adsorción de Cd(II) y Pb(II), concluyendo que el principal mecanismo de adsorción fue intercambio catiónico y formación de complejos en la superficie.

## **2.7 Hy empleada en el desarrollo de bionanocompositos y su aplicación como adsorbentes**

Diferentes polímeros naturales han sido utilizados en la síntesis de bionanocompositos a partir de Hy natural, por ejemplo: quitosano [54], quitina [55], celulosa [56] y alginato [57, 58]. Estos materiales han sido empleados para la remoción de metales y metaloides, como el Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) y Cr(VI). Bionanocompositos a base de quitosano y Hy preparados por Choo et al. [54], a partir de ultrasonido y el método de goteo, fueron empleados para remover Cu(II). Encontraron que al aumentar la amplitud del ultrasonido la morfología de la esfera se deteriora y que el aumento en la carga de Hy disminuye la capacidad de adsorción. El efecto de ultrasonido en la capacidad de adsorción mostró que esta se favorecía conforme se incrementaba la amplitud de ultrasonido. La máxima capacidad de adsorción obtenida fue de 14.3 mg/g de Cu(II) con carga de 50 % de Hy. Por otro lado, Nguyen et al. [55]

sintetizaron hidrogeles a partir de la Hy y la quitina mediante el proceso de inversión en fase húmeda. El efecto del contenido de Hy incrementó la capacidad de adsorción, obteniendo la máxima capacidad de adsorción con una carga de 1 % de Hy cuyos valores obtenidos de  $q_{\max}$  calculados a partir de la isoterma de Langmuir fueron de 16.5, 14.9 y 6.3 mg/g para el Pb(II), Cd(II) y Cu(II), respectivamente. Tratamientos previos a la síntesis de bionanocompositos se le han realizado a la Hy con el propósito de mejorar su capacidad de adsorción, Abu-Danso et al. [56], modificaron la Hy con bromuro de hexadeciltrimetilamonio, y posteriormente la emplearon en la síntesis de bionanocomposito con celulosa. El equilibrio de adsorción se interpretó por la isoterma de Langmuir, obteniendo  $q_{\max}$  de 389.78 y 115.96 mg/g para Pb(II) y Cd(II) respectivamente.

Chiew et al. [57], sintetizaron esferas de Hy/Alg, con diferente carga de Hy (0.2, 2.0, 4.0 y 6.0 g) a una solución de 20 g/L de Alg mediante el método de goteo para remover Pb(II) del agua. El equilibrio de adsorción se condujo a 24 °C y pH 5 y mostró que el Alg tiene una elevada capacidad de adsorción hacia el Pb(II) (388 mg/g) respecto a los materiales híbridos con diferente relación Hy/Alg, en los cuales, la máxima capacidad de adsorción fue de 325 mg/g con una carga de 0.2 g de Hy. Los estudios de velocidad de adsorción se llevaron a cabo a 150 rpm, pH 5, T 24 °C y  $C_0$  de 100 mg/L de Pb (II) y evidenciaron que el equilibrio de adsorción se alcanza aproximadamente a los 1,400 minutos. Los datos experimentales se ajustaron mediante el modelo del núcleo reaccionante estimando un coeficiente de difusión intraparticular de  $1.63 \times 10^{-5}$ - $4.5 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s. Polat y Açıkel [58] utilizaron un nanocomposito de Alg/Hy empleando Hy previamente tratada con NaOH, Fe(II) y Fe(III) para remover Pb(II) en régimen individual y binario (Cu (II). Zn (II)). El propósito de tratar a la Hy fue proporcionar propiedades magnéticas a los materiales y aumentar la capacidad de adsorción. Los resultados

evidenciaron que la adsorción de Pb(II) sobre los adsorbentes se ve favorecida con el incremento del pH, alcanzando la mayor capacidad de adsorción a pH 5 y 25 °C. La relación Hy:Alg que mostró mejor capacidad de adsorción fue de 1:2 (q de 247.3 mg/g). En los sistemas binarios se observó que en todos los casos (Pb-Cu, Pb-Zn y Pb-Cd) el Pb(II) es el metal que más se adsorbe. Las cinéticas de adsorción fueron interpretadas mediante una ecuación de difusión intraparticular donde se evidenció que en el proceso de adsorción están presentes el transporte externo de masa y la difusión intraparticular. Sin embargo, no fue posible obtener información adicional sobre ambas resistencias a la transferencia de masa ni de los valores característicos del coeficiente de difusión efectivo o el coeficiente de transporte externo de masa.

## CAPÍTULO 3. OBJETIVOS

### 3.1 Justificación

Los metales han sido utilizados para la creación de diferentes materiales que han impulsado el desarrollo de la humanidad. No obstante, el rápido crecimiento poblacional sumado al desarrollo de los países ha provocado una mayor demanda en la explotación de este recurso y como consecuencia ha traído consigo severos problemas de contaminación de los mantos acuíferos. Aunado a esto las crecientes sequías y, sobre todo, los deficientes manejos en el tratamiento de agua residual empeoran la situación, ya que, el uso de esta agua en el riego de los cultivos o su desecho en los mares ha ocasionado que los metales se encuentren presentes en los cultivos, peces y carnes que los seres humanos consumimos y de esta manera ingresen a nuestros sistemas y ocasionen graves problemas de salud.

Por lo anterior es indispensable remover de manera eficiente los metales del agua, para ello existen diferentes técnicas de remoción entre las que se encuentra la adsorción. Dentro de los materiales que comúnmente se emplean como adsorbentes se encuentran las arcillas, las cuales son minerales de origen natural, que se encuentran en abundancia sobre la superficie de la tierra. Entre sus propiedades destacan la capacidad de intercambio catiónica (mecanismo por el cual remueven metales pesados del agua) y su rápida velocidad de adsorción, características que han ocasionado que en los últimos años este material sea estudiado para la remoción de metales pesados, no obstante, su baja capacidad de adsorción limita su uso. Es importante mencionar que los materiales empleados para la adsorción de contaminantes deben tener elevada capacidad de adsorción y de esta manera cumplan con la demanda actual del procesamiento de agua.

Debido a lo anterior, se busca potenciar las deficiencias que presentan las arcillas para la remoción de metales, es por esto, que se han desarrollado materiales híbridos a partir de ellas, para mejorar su capacidad de adsorción y contribuir con características como rápida velocidad de adsorción. Los biopolímeros han sido empleados en el desarrollo de bionanocompositos de base arcilla-biopolímero, ya que su elevada cantidad de grupos funcionales les brinda a los materiales híbridos una elevada cantidad de sitios activos en donde se pueden adsorber los metales. De esta manera, con el propósito de aprovechar las propiedades que presentan las arcillas y los biopolímeros en la remoción de metales del agua, en este trabajo se sintetizó un material híbrido a partir de la arcilla Hy nanotubular y el biopolímero Alg para la remoción de Cd(II) de solución acuosa.

### 3.2 Hipótesis

A partir de las propiedades del Alg y la Hy, estos materiales pueden interaccionar para formar un nuevo material adsorbente que potencie las desventajas que ambos materiales presentan y como resultado, este nuevo adsorbente sea utilizado en la remoción de metales pesados.

Los grupos funcionales del Alg y los grupos hidroxilo de la Hy (orillas, su estructura interna y algunos defectos) pueden interaccionar y formar un nuevo material adsorbente con mejores características que las que presentan los materiales por separado. A diferencia de las demás arcillas, las láminas que forman la estructura de la Hy se encuentran enrolladas por lo que su morfología no se perderá, lo que podría favorecer el acomodo de la matriz polimérica de tal manera que los procesos de difusión que pudieran estar ocurriendo se vean mejorados. El carácter negativo de ambos materiales pudiera favorecer la atracción de metales pesados ya sea por atracciones electrostáticas o intercambio catiónico.

### 3.3 Objetivo general

Desarrollar bionanocomposito a partir de la arcilla Hy y del biopolímero Alg en forma de microesferas para su uso como materiales adsorbentes en la remoción de metales pesados como el Cd(II) en solución acuosa. Evaluar el efecto que tiene la presencia de la Hy en las propiedades como adsorbente del nuevo material adsorbente, como lo son: la velocidad y la capacidad de adsorción.

#### 3.3.1 Objetivos específicos

- i. Evaluar la síntesis de bionanocompositos de Hy y Alg en forma de microesferas. Estudiar el efecto de la orientación y relación Hy/Alg en las propiedades resultantes.
- ii. Caracterizar química y físicamente los bionanocompositos sintetizados mediante FTIR, SEM-EDS, TGA y Potencial zeta. A partir de esta información identificar las interacciones interfaciales que ocurren entre el Alg y la Hy.
- iii. Aplicar los bionanocompositos resultantes en la adsorción de Cd(II) en solución acuosa. Elucidar el mecanismo de adsorción de Cd(II) a partir de los experimentos del efecto del pH y temperatura de la solución sobre el equilibrio de adsorción. Así mismo estudiar la reversibilidad del proceso a diferente pH.
- iv. Identificar los fenómenos difusionales que controlan el mecanismo de la velocidad de adsorción en los materiales precursores, así como los materiales sintetizados. Mostrar el efecto que tiene la morfología de la Hy sobre la velocidad de adsorción de los bionanocompositos.



## CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntesis de las Microesferas de Hy-Alg

La síntesis de la solución de las microesferas de los bionanocompositos Hy/Alg se realizó a partir del método mezcla de soluciones asistidas con ultrasonido. Para ello primeramente una solución de 1,000 mL de Alg de sodio al 2% (m/v) fue preparada disolviendo 20 g de Alg de sodio en agua desionizada. La disolución se realizó en un matraz Erlenmeyer de 1L colocado sobre una placa de calentamiento que mantuvo la solución bajo agitación magnética y temperatura de 200 RPM y 60 °C respectivamente. Estas condiciones permanecieron durante 24 horas para asegurar la completa disolución del Alg. Al mismo tiempo se prepararon 5 dispersiones de Hy al 2% (m/v) en vasos de precipitado de 50 mL con diferente cantidad de volumen, es decir, se agregaron 0.5, 0.3, 0.2, 0.1 y 0.05 g de Hy en vasos de precipitado que contenían 25, 15, 10, 5 y 2.5 mL de agua desionizada respectivamente. Para llevar a cabo la dispersión, estos fueron colocados en un baño de ultrasonido 3 veces a durante 30 minutos a 30 °C, finalmente los vasos con la Hy se mantuvieron en agitación magnética vigorosa durante 24 horas.

Con el propósito de sintetizar esferas con diferente relación másica Alg, a las dispersiones de Hy de 25, 15, 10, 5 y 2.5 mL se les adicionó 25, 35, 40, 45 y 47.5 mL de la solución de Alg al 2% (m/v) respectivamente, para obtener materiales con un contenido del 50, 70, 80, 90 y 95 % m/m respecto el Alg y el resto Hy (Tabla 4.1). La adición de la solución de Alg en la dispersión de Hy se hizo de manera lenta, agregando gota a gota la solución del biopolímero mientras que la arcilla dispersa se mantuvo en agitación constante.

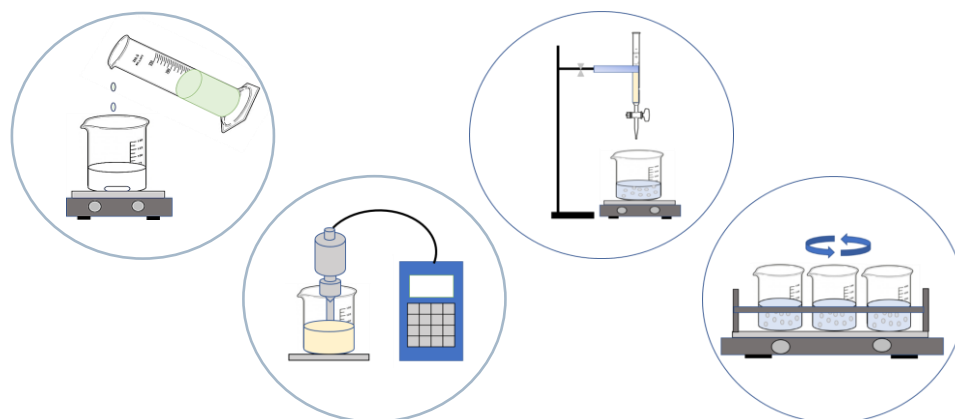
**Tabla 4.1** Volumen de Alg y Hy al 2% mezclado para la síntesis de los bionanocompositos con diferente relación másica.

Nombre	V. de Hy 2% g/mL [mL]	V. de Alg 2% g/mL [mL]	Alg [%m/m]	Hy [%m/m]
Hy/Alg 50%	25	25	50	50
Hy/Alg 70%	15	35	70	30
Hy/Alg 80%	10	40	80	20
Hy/Alg 90%	5	45	90	10
Hy/Alg 95%	2.5	47.5	95	5

Una vez finalizada la mezcla de soluciones, estas fueron sometidas a ultrasonido empleando el sonicador modelo CL-334 equipo smois vibra cell, donde permanecieron durante 10 minutos bajo pulsos de 10 segundos encendido y 10 segundos apagado y amplitud de 40%. Finalmente, las soluciones se mantuvieron con agitación magnética durante 3 días con temperatura de 30 °C aproximadamente.

En este trabajo el método de gelificación externa fue utilizado para la síntesis de las microesferas de los bionanocompositos. Primeramente, se preparó una solución de 1,000 mL de CaCl<sub>2</sub> al 2% (m/v) de la cual 150 mL fueron tomados en un vaso de precipitado de 250 mL, en los cuales fueron goteados aproximadamente 16 mL de la solución de bionanocomposito. El sistema consistía en una palca de agitación sobre la cual se colocó el vaso de precipitado con la solución de CaCl<sub>2</sub>, la cual se mantuvo a 120 RPM, a 6 cm de altura (desde la superficie de la solución) se encontraba una bureta de 25 mL que goteaba la solución del bionanocomposito que era sostenida con un soporte universal. Una vez vaciada la solución de bionanocomposito, el vaso con las esferas formadas y la solución restante de CaCl<sub>2</sub> fue tapado con parafilm y se mantuvo con la misma agitación magnética entre 12 y 24 horas. Transcurrido el tiempo, la solución de CaCl<sub>2</sub> era retirada de las esferas y estas fueron lavadas con agua desionizada empleando un agitador mecánico orbital (Shaker orbital DLab SK 0330-pro) donde permanecieron durante 30

minutos con agitación de 140 RPM, esto se repetirá 3 veces durante las cuales se les cambiaba el agua desionizada, y una cuarta a las mismas condiciones de agitación entre 12 y 24 horas. Finalmente, las esferas eran almacenadas en agua desionizada para su posterior uso. En la Figura 4.1 se muestra un esquema de la síntesis de las esferas.



**Figura 4.1** Esquema de la síntesis de las esferas de bionanocomposito.

## 4.2 Caracterización de los Materiales

### 4.2.1 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Mediante el análisis infrarrojo se identificaron los grupos funcionales presentes en los materiales precursores, así como de los bionanocompositos. Esta técnica aprovecha la vibración, estiramiento y deformación de los grupos funcionales que resulta de la absorción de luz infrarroja por los grupos funcionales, los cuales se ven reflejados como bandas en el espectro a determinada longitud de onda. Además de identificar los grupos funcionales, esta técnica permite elucidar las interacciones que ocurren entre los materiales que forman los bionanocompositos, así como las interacciones adsorbato adsorbente.

La obtención de los espectros de los materiales se realizó con el procedimiento siguiente: previo a correr el espectro de los materiales fue necesario obtener el espectro del ambiente (blanco) con el propósito de eliminar las interferencias debido a la humedad

y gases (CO, CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> entre otros) presentes en el ambiente, para lo cual el diamante se limpió con alcohol isopropílico y segundos después se corrió el espectro sin muestra. Una vez cargado el blanco, el espectro de los materiales se obtuvo depositando sobre el diamante una pequeña cantidad de material previamente secado (condiciones ambientales), asegurando que esta cubriera toda la superficie del diamante y la punta del ATR compactara la muestra. El blanco se obtuvo por única vez al comienzo del análisis, por otro lado, la superficie del diamante y la punta de ATR fueron lavados con alcohol isopropílico entre cada muestra.

#### 4.2.2 *Análisis Termogravimétrico (TGA)*

El análisis termogravimétrico permitió evaluar la estabilidad térmica de los materiales precursores y de los bionanocompositos a partir del continuo flujo de calor hacia la muestra provocando cambios en su peso. Estos cambios de peso dependen de las características de los materiales y resultan de la descomposición, oxidación, deshidratación o pérdida de materia volátil presente en el material. El cambio de peso en la muestra queda grabado como función del tiempo y la temperatura, en un ambiente controlado.

A partir del análisis termogravimétrico se evaluó la cantidad de agua presente en las microesferas de los bionanocompositos y Alg, así como el tipo de agua presente en la Hy. El análisis se llevó a cabo en el analizador termogravimétrico marca TA instruments, modelo Q500vacía. Previo a realizar el análisis la balanza del TGA se taró empleando una charola de platino, subsecuentemente se seleccionó la opción tarar en el Software y la charola se colocó en la microbalanza y el horno se cerró. Una vez que el peso de la charola se calibró a cero, se retiró la charola de la balanza y se colocó en el automuestreador. Posteriormente se colocó una pequeña cantidad de muestra de las esferas hidratadas sobre la charola, la cual se depositó sobre la microbalanza y el horno

se cerró. Las muestras se sometieron a una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde 25 °C hasta alcanzar 800 °C, en una atmosfera de N<sub>2</sub>.

#### 4.2.3 *Microscopia electrónica de Barrido (MEB)*

A partir de la técnica de microscopia electrónica de barrido se evidenció la morfología de las esferas de bionanocomposito y del biopolímero, además se realizó un mapeo con BSE (EDS) para evidenciar la presencia del Cd(II) dentro de las esferas. La técnica se basa en el análisis de las señales que son producidas (BSE, SE, R-X y CL) por la interacción de un haz de electrones, que es incidido sobre la muestra, generando las diferentes señales que son analizadas por los detectores.

El análisis de las muestras se llevó a cabo en el equipo JOEL modelo JSM-6610LV. Las microesferas se mantuvieron hidratadas, sin exceso de agua, y se colocaron en el portamuestras que contaba con una fibra de carbón adherente, con el fin de evitar los efectos de carga, este tipo de montaje se conoce como montaje directo. Debido a que las microesferas no son conductoras fue necesario recubrirlas con carbón. Una vez adecuado el material, con ayuda del porta muestras, este fue introducido a la cámara del microscopio, posteriormente se verificaron las condiciones de vacío y prevacío para dar inicio al análisis.

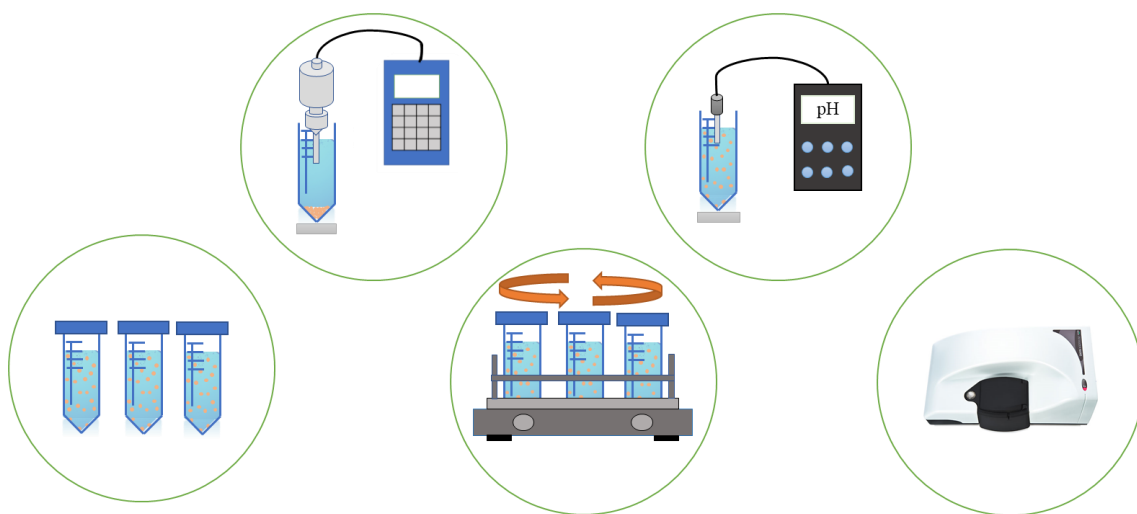
#### 4.2.4 *Potencial Zeta*

El potencial zeta o también conocido como potencial electrocinético es una técnica que permite cuantificar la carga superficial de un material. El potencial zeta es la medida de la diferencia de potencial entre el plano del material que contiene partículas de carga opuesta a su superficie (doble capa eléctrica) y el plano que se encuentra expuesto a la solución en la capa difusa. Al aplicar voltaje a los electrodos dentro de la solución, las partículas junto con la doble capa eléctrica se moverán hacia el electrodo con carga

opuesta. A partir del principio de Doppler se determina esta velocidad que se utiliza para determinar el potencial zeta [59].

El potencial zeta de la Hy, microesferas de Alg y bionanocompositos se midió en el Zetámetro marca Malvern, modelo Zetasizer Nanoseries con una celda de plástico modelo DTS1060, marca Malvern. El procedimiento de obtención de datos fue el siguiente: las esferas de Alg y los bionanocompositos fueron secadas completamente, una vez secas, cada material (materiales precursores y bionanocompositos) fue pulverizado con el mortero de ágata hasta que las partículas tuvieran un tamaño aproximado al de la malla N.º 200 (0.075 mm). De cada material se pesaron 10 puntos de 0.01 g, los cuales fueron depositados en tubos de centrifuga de 50 mL. Paralelo a esto, se prepararon 10 soluciones buffer de diferente pH, pero misma fuerza iónica (0.01 N) en el intervalo de pH de 3 a 12, a partir de HNO<sub>3</sub> y NaOH de diferente concentración. Con el objetivo de obtener el potencial zeta en el intervalo de pH mencionado anteriormente, 40 mL de la solución buffer de pH determinado fueron agregados a los tubos de centrifuga que contenían el material previamente pesado. Una vez que los materiales estuvieron en contacto con la solución para dispersar el material, cada sistema fue sometido a ultrasonido (sonicador modelo CL-334 equipo smoies vibra cell) donde permanecieron 5 minutos con pulsos de 10 segundos encendido/apagado y amplitud del 40%. Una vez terminado el ultrasonido los tubos de centrifuga se mantuvieron en agitación mecánica en el Shaker orbital a 290 RPM durante 7 días. Durante este periodo de tiempo a cada sistema se le ajustó el pH con la ayuda de un potenciómetro, adicionándole la cantidad de gotas que fueran necesarias de soluciones valoradas de HNO<sub>3</sub> y NaOH (1, 0.1 y 0.01 N). Transcurrido este tiempo se tomó una alícuota de cada solución de 1 mL y fue introducida en la celda de plástico, procurando que no se formaran burbujas de aire; la celda se ingresó al Zetámetro de dispersión de luz electroforética y se procedió a medir la carga superficial.

Finalmente, se midió el pH final de la muestra analizada para obtener la gráfica de carga superficial en función del pH. En la Figura 4.2 se muestra un esquema del procedimiento.



**Figura 4.2** Esquema de la obtención del potencial zeta.

#### 4.2.5 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

La capacidad de intercambio catiónico cuantifica la cantidad de cationes presentes en la estructura de los materiales, en el caso de las arcillas en su espacio interlamilar y en el de los polímeros en sus grupos funcionales, que son intercambiados por cationes presentes en solución acuosa.

La CIC de los materiales precursores y los bionanocompositos se determinó saturando la superficie de los materiales con un catión conocido como el  $\text{Na}^+$ , que posteriormente fue intercambiado por otro catión de igual valencia por ejemplo  $\text{NH}_4^+$ . El  $\text{Na}^+$  liberado a la solución se cuantificó y a partir de este valor se determinó la CIC.

La determinación de la CIC para cada material se realizó por triplicado, en el caso de la Hy se pesaron 0.5 g para cada réplica, mientras que las esferas de los bionanocompositos y Alg se pesaron 3.5 g de cada material, procurando que no tuvieran exceso de agua. Al mismo tiempo se prepararon 2 soluciones: una solución del ion saturante ( $\text{NaCH}_2\text{COOH}$ ) y otra del ion intercambiante ( $\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ ) ambas

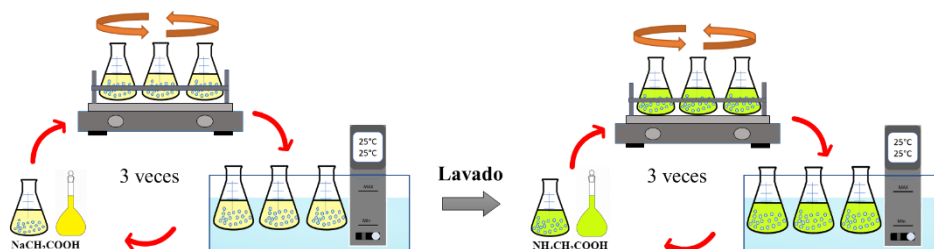
soluciones a la misma concentración (1 N). El material pesado fue depositado en matraces Erlenmeyer de 125 mL, a los cuales se les agregaron 25 mL de la solución saturante, posteriormente los materiales fueron tapados y se agitaron durante 30 minutos a 120 RPM en el Shaker orbital, finalizada la agitación los matraces fueron parcialmente sumergidos en un baño de agua que mantenía la temperatura constante de 25 °C. Este procedimiento se repitió durante dos días más, durante los cuales se agregaba 25 mL de solución saturante cada día, hasta que se completaron 75 mL de solución en el tercer día. El cuarto día los matraces fueron retirados del baño de agua y a los materiales saturados con Na<sup>+</sup> se les retiró el exceso de solución por decantación. Con el propósito de eliminar el exceso de ion saturante presente en los materiales, estos fueron sometidos a un proceso de lavado en donde la Hy se lavó con alcohol isopropílico mientras que para los bionanocompositos se utilizó agua desionizada. El lavado de los materiales se llevó a cabo con el siguiente procedimiento: se agregaron 15 mL de solución de lavado posteriormente el matraz se agitó y, por decantación, se retiró el exceso de solución, este proceso se repitió 2 veces más. Terminados el lavado de los materiales se les agregó 25 mL de la solución intercambiante, nuevamente el proceso de saturación descrito previamente fue repetido sin embargo reemplazando la solución de NaCH<sub>2</sub>COOH por la de NH<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COOH. Finalmente, en el cuarto día se tomó una alícuota para cuantificar la concentración de iones Na<sup>+</sup> presentes en la solución mediante absorción atómica. En la Figura 4.3 se muestra un esquema de este procedimiento.

La CIC se cuantifica mediante la siguiente ecuación:

$$CIC = \frac{100[N_a^+]V}{mMM_{N_a}} \quad 4.1$$



Donde CIC es la capacidad de intercambio catiónico, meq/100g;  $[\text{Na}^+]$  concentración del ion sodio en la solución, mg/L;  $\text{MM}_{\text{Na}}$  masa molar del ion sodio, g/mol; m masa del material, g; V volumen total de la solución intercambiante, L.



**Figura 4.3** Esquema de la obtención de la CIC/CIA.

#### 4.2.6 Capacidad de Intercambio Aniónico (CIA)

La capacidad de intercambio aniónico cuantifica la cantidad de aniones presentes en la estructura de los materiales, en el caso de las arcillas en su espacio interlamilar y en el de polímeros en sus grupos funcionales, que son intercambiados por aniones presentes en la solución acuosa.

De igual manera que en la CIC, la CIA de los materiales precursores y los bionanocompositos se determinó saturando la superficie de los materiales con un anión conocido como el  $\text{Cl}^-$ , que posteriormente fue intercambiado por otro anión de igual valencia por ejemplo  $\text{NO}_3^-$ . El  $\text{Cl}^-$  liberado a la solución es cuantificado y a partir de este valor se determinó la CIA.

La determinación de la CIA para cada material se realizó por triplicado, en el caso de la Hy se pesaron 0.5 g para cada réplica, mientras que las esferas de los bionanocompositos y Alg se pesaron 3.5 g de cada material, procurando que no tuvieran exceso de agua. Al mismo tiempo se prepararon 2 soluciones: una solución del ion saturante ( $\text{NaCl}$ ) y otra del ion intercambiante ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) ambas soluciones a la misma concentración (0.1 N). El material pesado fue depositado en matraces Erlenmeyer de 125

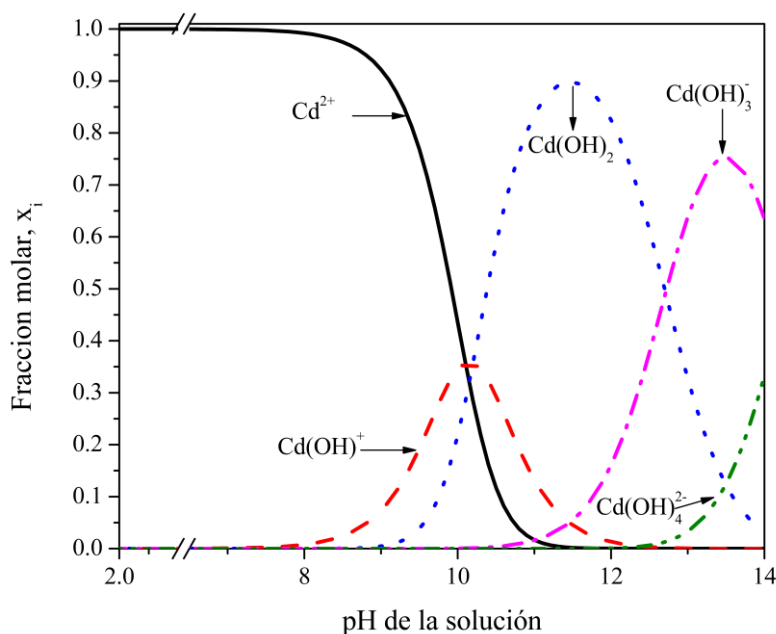
mL, a los cuales se les agregaron 25 mL de la solución saturante, posteriormente los materiales fueron tapados y se agitaron durante 30 minutos a 120 RPM en el Shaker orbital, finalizada la agitación los matraces fueron parcialmente sumergidos en un baño de agua que mantenía la temperatura constante de 25 °C. Este procedimiento se repitió durante dos días más, durante los cuales se agregaba 25 mL de solución saturante cada día, hasta que se completaron 75 mL de solución en el tercer día. En el cuarto día los matraces fueron retirados del baño de agua y a los materiales saturados con Cl<sup>-</sup> se les retiró el exceso de solución por decantación. Con el propósito de eliminar el exceso de ion saturante presente en los materiales, estos fueron sometidos a un proceso de lavado en donde la Hy se lavó con alcohol isopropílico mientras que para los bionanocompositos se utilizó agua desionizada. El lavado de los materiales se llevó a cabo con el siguiente procedimiento: se agregaron 15 mL de solución de lavado, posteriormente, el matraz se agitó y, por decantación, se retiró el exceso de solución, este proceso se repitió 2 veces más. Terminados los lavados a los materiales se les agregó 25 mL de la solución intercambiante, nuevamente el proceso de saturación descrito previamente fue repetido sin embargo remplazando la solución de NaCl por la de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Finalmente, en el cuarto día se tomó una alícuota para cuantificar la concentración de iones Cl<sup>-</sup> presentes en la solución. La CIA se cuantifica mediante la siguiente ecuación:

$$CIA = \frac{100[Cl^-]V}{mMM_{Cl}} \quad 4.2$$

Donde CIA es la capacidad de intercambio aniónico, meq/100g; [Cl<sup>-</sup>] concentración del ion cloro en la solución, mg/L; MM<sub>Cl</sub> masa molar del ion cloro, g/mol; m masa del material, g; V volumen total de la solución intercambiante, L.

### 4.3 Experimentos de Adsorción de Cd(II)

Como adsorbato se empleó Cd(II), el cual en solución acuosa puede presentar 5 especies dependiendo del pH de la solución, en la Figura 4.4 se muestra el diagrama de especiación de Cd(II) a una concentración total de 0.01 mol/L. El Cd(II) se presenta principalmente como  $\text{Cd}^{2+}$  en el intervalo de pH de 2 a 8.4, por encima de este pH el  $\text{Cd}^{2+}$  se compleja debido al incremento en la concentración de los grupos  $\text{OH}^-$  en la solución, de esta manera se obtienen los complejos  $\text{Cd}(\text{OH})^+$  entre pH de 8.4 y 12; entre pH de 10.2 y 12.5 predomina el  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ; finalmente por encima del pH de 12.5 se observa la presencia de las especies  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$  y  $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ .



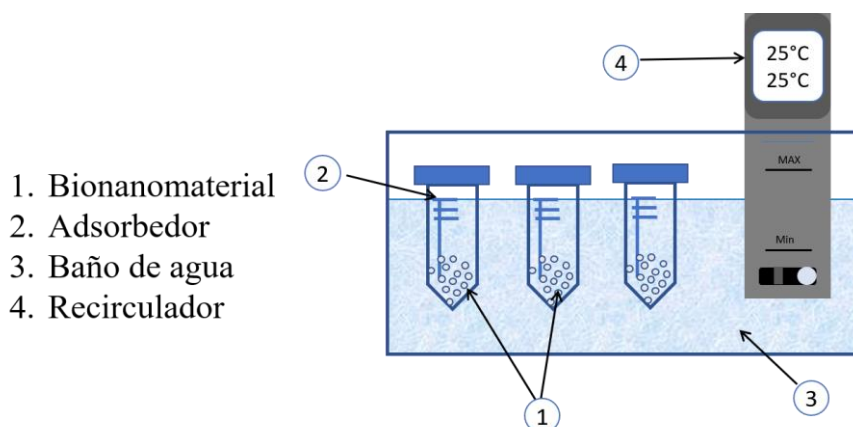
**Figura 4.4** Diagrama de especiación del Cd(II) en función del pH de la solución elaborado a una concentración total 0.01 mol/L de Cd(II).

#### 4.3.1 *Equilibrio de Adsorción de Cd(II)*

El equilibrio de adsorción de los materiales precursores y los bionanocompositos se obtuvo en tubos de centrífuga de 50 mL que emulaban adsorbedores de lote. Previo a realizar los experimentos de adsorción fue necesario preparar una solución patrón de 1,000 mg/L en un matraz volumétrico de 1 L disolviendo 2.744 g de la sal de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en agua desionizada. A partir de la solución patrón, se prepararon 7 diluciones que se encontraban en el intervalo de concentración de 20 a 400 mg/L de Cd(II); las alícuotas fueron aforados con solución buffer de pH y fuerza iónica (I.) determinada. En 7 tubos de centrífuga de 50 mL se agregaron 40 mL de solución de Cd(II) de las diferentes concentraciones iniciales preparadas (20 a 400 mg/L), a cada solución se le agregó la masa correspondiente del material que se evaluó el equilibrio, es decir, para obtener el equilibrio de la Hy se pesaron 0.3 g por cada tubo de centrífuga, el equilibrio de las esferas de Alg y de los bionanocompositos de Hy/Alg 95% y Hy/Alg 50% se pesaron 1.5, 1.8 y 1.8 g por cada tubo, respectivamente. Antes de pesar las esferas fue necesario evaporar el exceso de humedad que se encontraba en el exterior de las esferas, para ello las esferas se mantuvieron a temperatura ambiente por 12 horas durante una noche con el objetivo de evaporar el excedente de agua.

Una vez que se puso en contacto el material adsorbente con la solución de Cd(II), los tubos eran agitados manualmente y mediante un potenciómetro se midió el pH de la solución, determinado este valor, si era necesario, se ajustaba el pH de la solución al valor que debía mantenerse el experimento agregando gotas de solución de NaOH y  $\text{HNO}_3$  (1, 0.1 y 0.01 N), según fuese el caso. Al terminar de ajustar el pH, los tubos se sometían en agitación mecánica en el Shaker orbital a 290 RPM durante 30 minutos, transcurrido este tiempo, los tubos fueron retirados del agitador y eran sumergidos parcialmente en un baño de temperatura constante hasta el día siguiente y nuevamente se les ajustaba el pH de la

solución, se agitaban y nuevamente eran sumergidos, repitiendo este procedimiento durante 7 días. Durante el octavo día se tomó una alícuota de la solución para analizar la concentración de Cd(II) al equilibrio mediante espectroscopia de absorción atómica. En la Figura 4.5 se muestra un esquema del adsorbedor de lote.



**Figura 4.5** Esquema representativo del adsorbedor de lote.

Una vez determinada la concentración inicial y final de Cd(II) a partir de la siguiente Ecuación 4.3 se cuantificó la masa de Cd(II) adsorbida:

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad 4.3$$

Donde  $C_0$  y  $C_e$  son la concentración inicial y al equilibrio de Cd(II), ambas en mg/L;  $V$  es el volumen de la solución, L;  $m$  es la masa de adsorbente en base seca, g;  $q$  es la cantidad de Cd(II) adsorbida, mg/g.

El efecto del pH y la temperatura de la solución sobre el equilibrio de adsorción se estudió con el propósito de elucidar el mecanismo de adsorción. El efecto de pH se llevó a cabo a pH de 3, 7 y 5 mientras se mantuvo constante la temperatura de la solución a 25 °C y I. 0.01 N, en la Tabla 4.2 se muestran estas condiciones a las cuales se evaluó el efecto del pH de la solución sobre el equilibrio de adsorción.

**Tabla 4.2** Condiciones experimentales del efecto del pH de la solución sobre el equilibrio de adsorción.

Material	T [°C]	pH	I. [N]	C <sub>0</sub> de Cd(II) [mg/L]
Hy/Alg 95%	25	3.0	0.01	20-400
Hy/Alg 95%	25	5.0	0.01	20-400
Hy/Alg 95%	25	7.0	0.01	20-400
Hy/Alg 50%	25	3.0	0.01	20-400
Hy/Alg 50%	25	5.0	0.01	20-400
Hy/Alg 50%	25	7.0	0.01	20-400

El efecto de la temperatura se evaluó a 25, 35 y 45 °C, manteniendo constante el pH a 7. Ambos estudios se llevaron a cabo con I. 0.01 N, en la Tabla 4.3 se muestran estas condiciones a las cuales se evaluó el efecto de la temperatura de la solución sobre el equilibrio de adsorción.

**Tabla 4.3** Condiciones experimentales del efecto de la temperatura de la solución sobre el equilibrio de adsorción.

Material	T [°C]	pH	I. [N]	C <sub>0</sub> de Cd(II) [mg/L]
Hy/Alg 95%	25	7.0	0.01	20-400
Hy/Alg 95%	35	7.0	0.01	20-400
Hy/Alg 95%	45	7.0	0.01	20-400
Hy/Alg 50%	25	7.0	0.01	20-400
Hy/Alg 50%	35	7.0	0.01	20-400
Hy/Alg 50%	45	7.0	0.01	20-400

Aunado a esto se evaluó el efecto del contenido de Hy en las microesferas de bionanocompositos sobre la capacidad de adsorción, para ello, por duplicado se pesaron 3.0 g de cada bionanocomposito (Hy/Alg 50%, Hy/Alg 70%, Hy/Alg 80% y Hy/Alg 95%), sin exceso de humedad. La masa pesada de cada material se puso en contacto con 40 mL de una solución de Cd(II) en tubos de centrifuga de 50 mL. Las condiciones del experimento fueron pH de 7, temperatura de 25 °C, I. 0.01 N y concentración inicial de

300 mg/L de Cd(II), el procedimiento se llevó a cabo de igual manera que en el equilibrio de adsorción, en la Tabla 4.4 se enlistan estas condiciones experimentales.

**Tabla 4.4** Condiciones experimentales del efecto del contenido de Hy sobre la capacidad de adsorción.

Material	T [°C]	pH	I. [N]	C <sub>0</sub> de Cd(II) [mg/L]
Hy/Alg 50%	25	7.0	0.01	300
Hy/Alg 70%	25	7.0	0.01	300
Hy/Alg 80%	25	7.0	0.01	300
Hy/Alg 90%	25	7.0	0.01	300
Hy/Alg 95%	25	7.0	0.01	300
Alg	25	7.0	0.01	300
Hy	25	7.0	0.01	300

El estudio del contenido de CaCl<sub>2</sub> se realizó en los materiales Alg, Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% a porcentajes de 0.5, 1.0, 1.5 y 2% de CaCl<sub>2</sub> (m/v). Por duplicado 3.0 g de cada material se pusieron en contacto con 40 mL de Cd(II) para evaluar la capacidad de adsorción. Las condiciones para este experimento fueron: pH de 7, temperatura de 25 °C, I. 0.01 N y 300 mg/L de concentración inicial de Cd(II) en la Tabla 4.5 se enlistan estas condiciones experimentales.

**Tabla 4.5** Condiciones experimentales del efecto del contenido de CaCl<sub>2</sub> en la capacidad de adsorción.

Material	T [°C]	pH	I. [N]	Contenido de CaCl <sub>2</sub> [% m/v]	C <sub>0</sub> de Cd(II) [mg/L]
Hy/Alg 95%	25	7.0	0.01	0.5	300
Hy/Alg 95%	25	7.0	0.01	1.0	300
Hy/Alg 95%	25	7.0	0.01	1.5	300
Hy/Alg 95%	25	7.0	0.01	2.0	300
Hy/Alg 50%	25	7.0	0.01	0.5	300
Hy/Alg 50%	25	7.0	0.01	1.0	300
Hy/Alg 50%	25	7.0	0.01	1.5	300
Hy/Alg 50%	25	7.0	0.01	2.0	300

#### 4.3.2 *Equilibrio de Desorción de Cd(II)*

La reversibilidad del proceso se evaluó sobre los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95%, para ello primeramente se obtuvo el equilibrio de adsorción de cada material como se describió previamente, una vez alcanzado el equilibrio se tomó una alícuota de cada punto para cuantificar la masa de Cd(II) adsorbida. Posteriormente, las microesferas de los materiales se sedimentaron y se retiró la solución de Cd(II) de ellas, sin perder material adsorbente. Inmediatamente se agregaron 40 ml de solución en blanco, es decir, solución tampón sin Cd(II) de pH y fuerza iónica determinada, posteriormente se midió y ajusto el pH de la solución dependiendo de las condiciones del experimento. Las muestras se agitaron en el Shaker orbital a 290 RPM durante 30 minutos y nuevamente se sumergieron parcialmente en un baño de agua de temperatura constante, al igual que la metodología del equilibrio de adsorción. Nuevamente, transcurridos los 7 días se tomó una alícuota de la solución y a partir de la Ecuación 4.4 se determinó la masa de Cd(II) remanente en las esferas en equilibrio con el Cd(II) liberado a la solución.

$$q_{\text{des}} = q_{\text{ads}} - \frac{VC_{\text{des}}}{m} \quad 4.4$$

Donde  $q_{\text{des}}$  y  $q_{\text{ads}}$  son la capacidad de adsorción de Cd(II) en la etapa de desorción y adsorción respectivamente, ambas en mg/g;  $C_{\text{des}}$  es la concentración al equilibrio de Cd(II) en la etapa de desorción, en mg/L.

Las condiciones de adsorción y desorción fueron las siguientes: adsorción pH 7 seguidos de desorción a pH 7; adsorción pH 7 desorción pH 3, todos ellos a temperatura de 25 °C y I. 0.01 N.



Material	Adsorción		Desorción		Adsorción/Desorción	
	pH	C <sub>0</sub> Cd(II) [mg/L]	pH	C <sub>0</sub> Cd(II) [mg/L]	T [°C]	I. [N]
Hy/Alg 95%	7.0	20-400	7.0	0.0	25	0.01
Hy/Alg 95%	7.0	20-400	3.0	0.0	25	0.01
Hy/Alg 50%	7.0	20-400	7.0	0.0	25	0.01
Hy/Alg 50%	7.0	20-400	3.0	0.0	25	0.01

#### 4.3.3 Velocidad de adsorción de Cd(II)

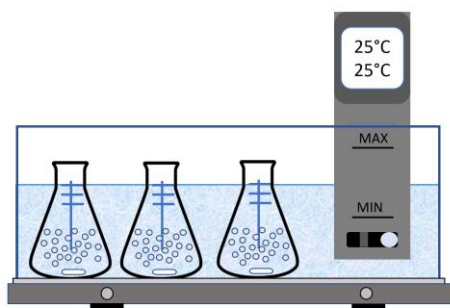
Los datos de cinética de adsorción se realizaron de la misma manera que un reactor de lote para los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95%. Se prepararon soluciones de 250 mL de 50, 75, 100, 200, 300, 400 y 500 mg/L de concentración inicial de Cd(II) a partir de una solución patrón de 1,000 mg/L de Cd(II). De los 250 mL de solución 200 mL fueron vertidos en un matraz Erlenmeyer de 500 ml junto con 9.0 g del material adsorbente correspondiente. Para el caso de los materiales precursores únicamente se realizó la cinética de adsorción con una concentración inicial de 300 mg/L de Cd(II) con una masa de 15.0 y 0.41 g para las esferas de Alg y la Hy, respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura constante de 25 °C, agitación de 200 RPM, fuerza iónica de 0.01 N y pH de 7. Con el objetivo de mantener el pH constante, este se ajustó adicionando las gotas necesarias de soluciones NaOH y HNO<sub>3</sub> (1, 0.1 y 0.01 N). El sistema fue el siguiente: sobre una placa de agitación magnética múltiple se colocó el baño de agua de temperatura constante, procurando mantener en contacto la superficie de la placa de agitación con la base del baño. Una vez armado el sistema, los matraces de 250 mL fueron sumergidos dentro del baño procurando que cada uno se encontrara sobre una de las parrillas de agitación, posteriormente se agregó la masa de material adsorbente junto con un agitador magnético, la placa fue encendida y se procedió a regular el pH de la solución y tomar las alícuotas para analizar la concentración de Cd(II). Se tomaron alícuotas de 1 ml durante diferentes tiempos, el primer día se tomaron a los 5, 10, 20, 40,

60 120, 240, 360, 480, 600 y 720 minutos, posterior al primer día las alícuotas se tomaron cada 12 horas y transcurridos los 3 días se tomaron cada 24 horas hasta cumplir 7 días el experimento. En la Figura 4.6 se muestra un esquema de este sistema.

Las alícuotas se analizaron para conocer la masa adsorbida en función del tiempo mediante el siguiente balance de masa.

$$q = \frac{v(C_0 - C_t)}{m} \quad 4.5$$

Donde  $C_t$  es la concentración de Cd(II) en la solución a diferentes tiempos, mg/L.



**Figura 4.6.** Esquema representativo del sistema de las cinéticas de adsorción.

#### 4.4 Análisis de la concentración de Cd(II) en solución acuosa.

La concentración de Cd(II) en solución acuosa se cuantificó a partir de la técnica de espectroscopia de absorción atómica. Esta técnica se fundamenta en la capacidad que tienen los átomos metálicos (en su estado fundamental) de absorber energía, de cierta longitud de onda, provocando que los electrones brinquen de orbitales de menor a mayor energía. La cantidad de energía absorbida está relacionada directamente proporcional a la cantidad de átomos que absorben la energía. Para llevar los átomos metálicos de la solución líquida a su estado fundamental, es necesario llevar a cabo la atomización de la solución, en la cual, esta última se evapora y forma una nube de átomos en su estado

fundamental a partir de la energía producida en la llama. Finalmente es esta nube de átomos a la cual se le incide el haz de energía para cuantificar la concentración del metal.

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian, modelo SpectrAA-20. Para medir las concentraciones, previo al análisis, fue necesario preparar una curva de calibración, la cual se preparó en un intervalo de concentración de 0.5 a 500 mg/L de Cd(II). Los estándares se prepararon al mismo pH y I. de las muestras que se iban a analizar, así como la misma solución patrón (1,000 mg/L), como blanco se utilizó la solución tampón al pH y fuerza iónica de las muestras.

Los datos de la curva de calibración, concentración vs. absorbancia, se ajustaron por medio de un polinomio:

$$[C] = \sum_{n=0} a_n x^n \quad 4.5$$

Donde [C] es la concentración del Cd(II), en mg/L;  $a_n$  es el coeficiente del polinomio “n”;  $x_n$  es el polinomio de grado “n”.

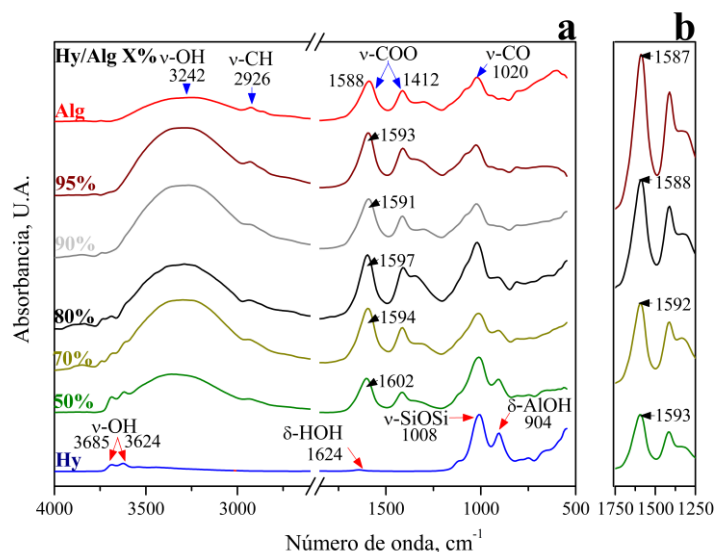
## CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1 Caracterización Físicoquímica de los Materiales

#### 5.1.1 Espectroscopía Infrarroja.

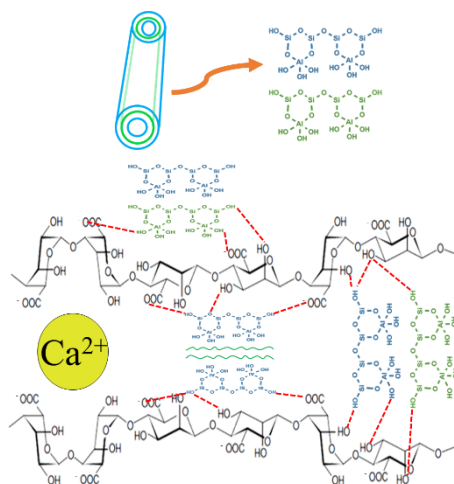
En la Figura 5.1 se encuentran los espectros de infrarrojo de los materiales de precursores Hy, Alg, de los bionanocompositos Hy/Alg 50%, Hy/Alg 70%, Hy/Alg 80%, Hy/Alg 90% y Hy/Alg 95% y de los bionanocompositos Hy/Alg 50%, Hy/Alg 70%, Hy/Alg 80% y Hy/Alg 95% con Cd(II) adsorbido. En el espectro de la Hy se identifican bandas características de vibraciones de los grupos OH que se encuentran sobre y dentro de la estructura octaédrica en  $3685$  y  $3624\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$ -OH), respectivamente y el agua interlaminar en  $1642\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ -HOH). Además, en  $1008$  y  $904\text{ cm}^{-1}$  se localizan las bandas de los grupos  $\nu$ -SiOSi, (tetraédrico) y  $\delta$ -AlOH, (octaédrico) que constituyen la estructura laminar. El espectro del Alg muestra las bandas de los grupos químicos que lo componen, tales como  $\nu$ -OH,  $\nu$ -CH alifático, extensión simétrica y asimétrica del  $\nu_{S,As}\text{-COO}^-$  y  $\nu$ -CO del éter a  $3242$ ,  $2926$ ,  $1588$ ,  $1412$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La Figura 5.1a revela que en los espectros de los bionanocompositos desarrollados (Hy/Alg 50-95%) se identifican las bandas discutidas previamente de ambos materiales precursores, encontrándose que en los materiales híbridos la banda del grupo carboxílico se localiza en números de onda mayores (entre  $1593 - 1602\text{ cm}^{-1}$ ) respecto al Alg ( $1588\text{ cm}^{-1}$ ) y las bandas del agua superficial correspondiente a la Hy ( $3685$  y  $3624\text{ cm}^{-1}$ ) se observan ligeramente modificadas. Estos resultados sugieren que los materiales precursores no sufrieron alguna alteración en su estructura durante la síntesis de los bionanocompositos. Además, el corrimiento de las bandas permite inferir que existen interacciones del tipo electrostáticas entre los materiales precursores, entre el grupo carboxílico (negativo) del

Alg y los hidroxilos (positivos) de los bordes de la Hy, incluso podrían existir atracciones débiles como puentes de hidrógeno entre los hidroxilos del Alg y de los bordes de la Hy, en la Figura 5.2 se muestra un esquema de estas interacciones. Más aún, el corrimiento de las bandas en los espectros de infrarrojo demuestra que en un intervalo amplio de relaciones entre Hy/Alg se logran interacciones entre los materiales de inicio.



**Figura 5.1** Espectro IR de a) los materiales precursores y los bionanocompositos b) bionanocompositos con Cd(II) adsorbido.

Una vez que se realizaron los experimentos de adsorción de Cd(II) sobre los bionanocompositos, se obtuvo el espectro de FTIR de estas muestras, los resultados se encuentran en la Figura 5.1b. Se observa que la banda correspondiente a la  $\nu_s\text{-COO}^-$  se desplaza a longitudes de onda menores al compararlos con sus respectivos espectros de la Figura 5.1a, esto puede ser debido a la interacción de éste grupo químico del material y el Cd(II) adsorbido sobre el material.

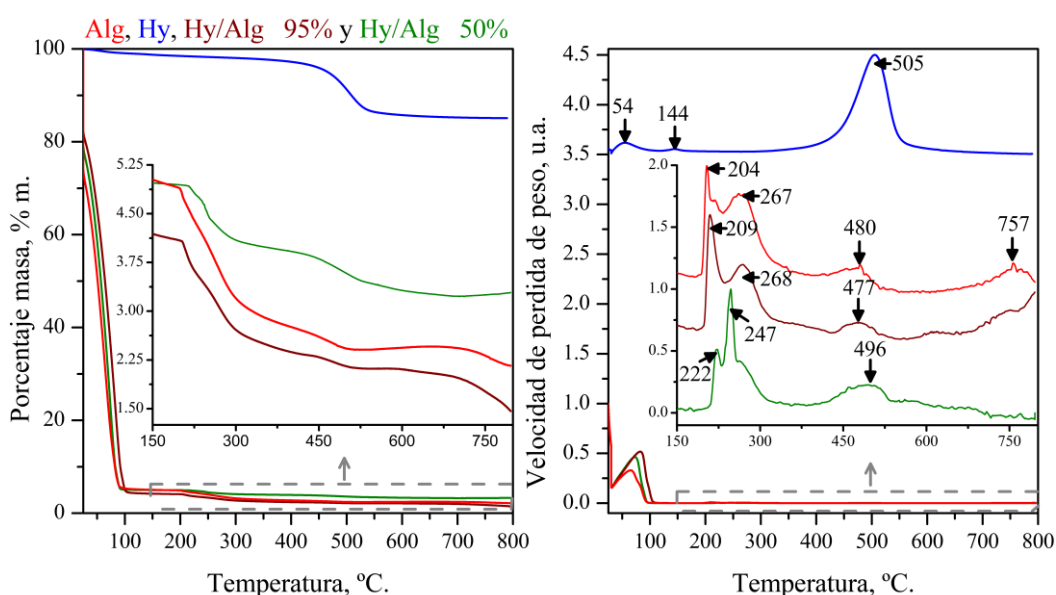


**Figura 5.2** Esquema de las interacciones entre la Hy y el Alg.

### 5.1.2 Análisis Termogravimétrico.

La derivada y porcentaje de pérdida de peso de las muestras Hy, Alg, Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% se graficaron en la Figura 5.3, cabe mencionar que el análisis de las esferas se llevó a cabo cuando estas se encontraban hidratadas. La Hy mostró 3 etapas de degradación, a 54, 144 y 505 °C, las cuales se atribuyen a la pérdida de agua adsorbida sobre su superficie, agua interlaminar y agua cristalina, respectivamente. El análisis muestra la estabilidad térmica de la arcilla, ya que en total se pierde cerca del 15 % en peso, en un calentamiento de 25 a 800 °C. En el termograma del Alg se aprecia que cerca del 95 % del peso total de la muestra es agua y se identifican tres etapas de pérdida de peso adicionales, la primera tiene dos picos a 204 y 267 °C relacionados con la descomposición de la cadena del biopolímero, a 480 °C se debe a la degradación de los compuestos de cadena más corta producidos en la etapa anterior y a 757 °C se debe a la degradación del  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Ca(OH)}_2$  en  $\text{CaO}$ , producidos en la primera etapa [60]. Los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% presentaron dos etapas principalmente, la de menor temperatura corresponde a la descomposición del biopolímero (entre 100 y 300 °C), y la de mayor temperatura (cercano a 470 °C) a la pérdida de los grupos hidroxilo de

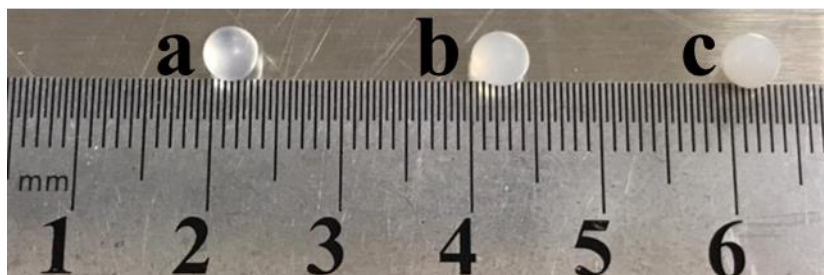
la arcilla. Además, se puede destacar que con el incremento en el contenido de Hy, los picos que corresponden a la degradación de la cadena del biopolímero ocurren a temperaturas mayores, 204, 209 y 222 °C para el Alg, Alg/Hy 95 y Alg/Hy 50%, respectivamente, lo cual podría deberse a la interacción que ocurre entre el Alg y la Hy, ya que se necesita mayor energía para romper esta atracción y degradar al biopolímero, infiriendo estabilidad térmica a los materiales compuestos. Más aún, se puede deducir que la mayoría del Alg se encuentra en la parte externa de la Hy.



**Figura 5.3** Termograma de los materiales Hy, Alg, Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95%.

### 5.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido.

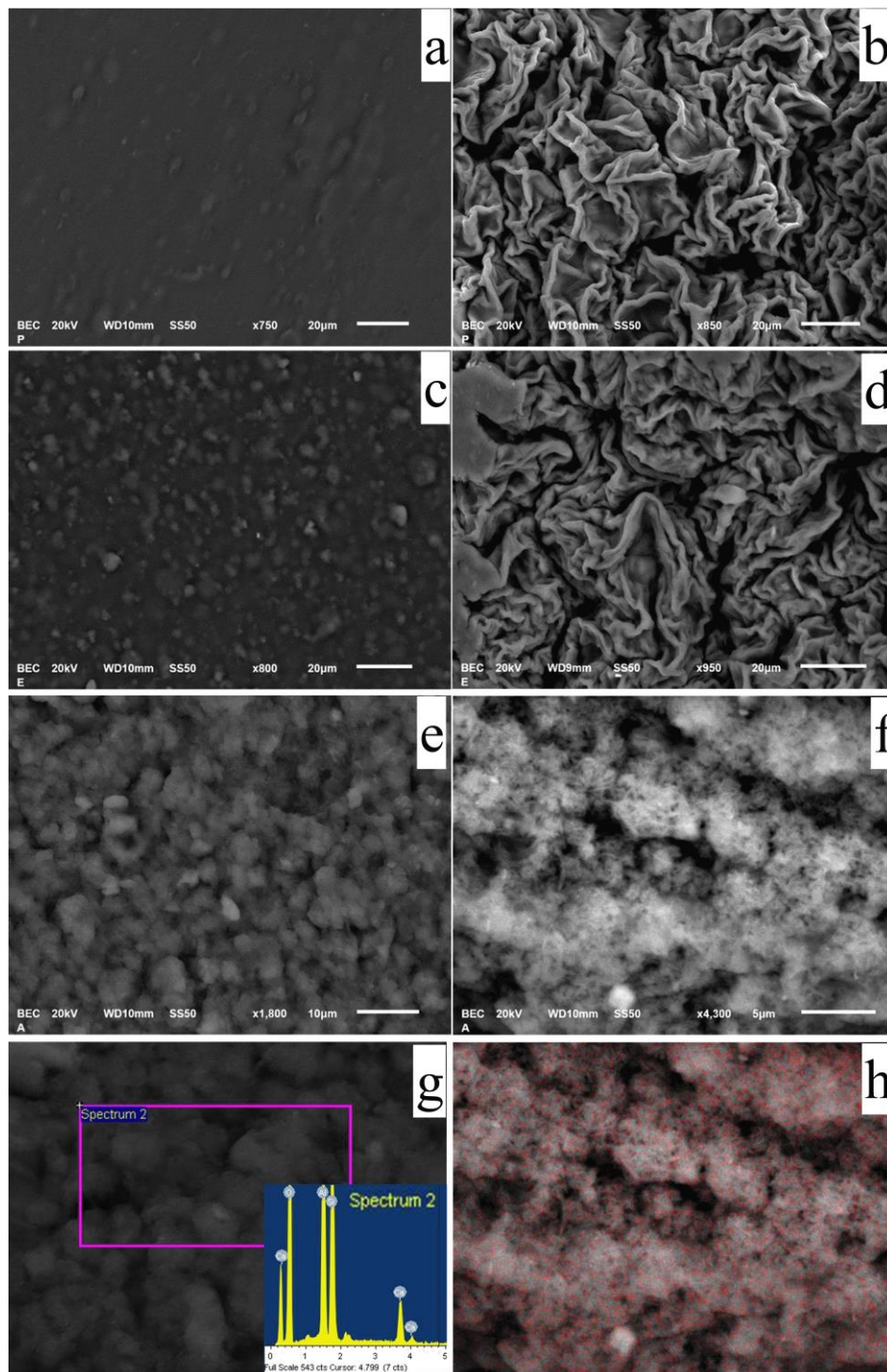
En la Figura 5.4 se encuentra una foto de las esferas desarrolladas las cuales son homogéneas y de 3 mm de tamaño. Por otro lado, para mostrar la morfología superficial de las esferas, así como la distribución de la Hy en la matriz del Alg, se obtuvieron las micrografías con análisis EDS de los materiales compuestos (Figura 5.5).



**Figura 5.4** Fotografía de las esferas sintetizadas: Alg a); Alg/Hy 95% b) y Hy/Alg 50% c).

Se observa que la muestra de Alg (Figura 5.5a y 5.5b) presenta una superficie suave en forma de pliegues. Además, la superficie del material Hy/Alg 95% (Figura 5.5c y 5.5d) es ligeramente rugosa y en pliegues, similar al Alg. Por otro lado, en la muestra Hy/Alg 50% (Figura 5.5e y 5.5f) se aprecia una superficie rugosa y fibrosa. En ambos materiales compósitos, no se encuentran aglomerados de Hy, indicando que se logró una buena dispersión de ésta dentro de la matriz del biopolímero. Así, se revela que con una cantidad del 50% de arcilla, el biopolímero comienza a acomodarse de tal forma que su morfología se ve orientada hacia la morfología de la arcilla. En el análisis EDS del interior de los materiales híbridos (Figura 5.5g y 5.5h) se identificaron los elementos Al y Si pertenecientes a la estructura de la Hy, mientras que la presencia de Ca se debe al  $\text{CaCl}_2$  que se utilizó en la síntesis de las esferas, ya que este catión quela los grupos funcionales del alginato para formar una red reticulada del biopolímero dando origen a las esferas. En el mapeo de la Figura 5.5h de color rojo se muestra el Si el cual demuestra que la Hy se dispersó de manera adecuada en la matriz polimérica.



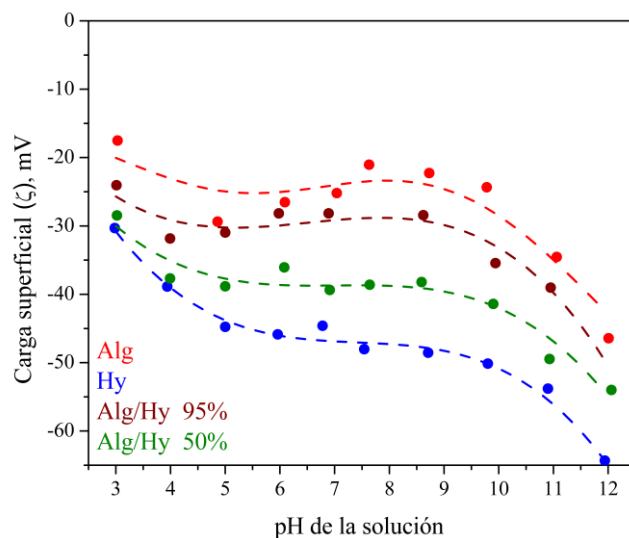


**Figura 5.5** Fotomicrografías SEM de las esferas húmedas de: Alg (3a aumento 750x y 3b 850x); Alg/Hy 95% (3c aumento 800x y 3d aumento 950x); Alg/Hy 50% (3e aumento 1,800x y 3f aumento 4,300x). Análisis EDS del interior de las esferas 3g y 3h.

#### 5.1.4 Potencial Zeta.

La distribución de carga superficial de los materiales se midió a través del potencial zeta en un intervalo de pH 3 a 12 y se graficó en la Figura 5.6. La Hy presentó carga superficial negativa en el intervalo de pH de estudio, sin embargo, con un aumento de pH de la solución la superficie es más negativa. Esta carga negativa se puede atribuir a la contribución de la descompensación de carga que existe en la estructura de la Hy debido a las sustituciones isomórficas (exceso de carga negativa), los grupos siloxanos localizados en la superficie y a la aceptación/donación de protones de los grupos silanoles y aluminoles localizados los bordes de la Hy. Los grupos aluminoles y silanoles de la arcilla se encuentran con un protón ( $H^+$ ) unido a ellos por debajo de pH 10 y 7, respectivamente, por lo que existen zonas de la superficie de la Hy que se encuentran positivas, generando así que la carga superficial sea menos negativa. Tendencia similar se encontró para el Alg, ya que a pH ácidos se favorece que los grupos carboxílicos se encuentren con su protón ( $H^+$ ) en lugar de estar únicamente el grupo  $-COO^-$ , mientras que a pH básico la pérdida del protón ocasiona que la carga del material se vuelva más negativa y que el grupo químico se encuentre como  $-COO^-$ . Además en el intervalo de pH de 3 a 7 se observa que la densidad de carga del Alg disminuye y luego sube, este comportamiento es atípico, ya que los únicos grupos que contribuyen en la densidad de carga del Alg son los grupos carboxílicos y en este intervalo de pH se favorece que estos grupos se encuentren con su protón ( $H^+$ ), sin embargo, es importante recordar que la densidad de carga en la que se encuentra las medidas de potencial es una zona de inestabilidad, más aún, la máxima diferencia entre estos puntos experimentales es de 8 mV, es decir, no hay una diferencia significativa. La distribución de carga de los materiales híbridos (Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95%) demostró que con el incremento del contenido de Hy, disminuye la carga superficial de los bionanocompositos, volviéndolos

más negativos en todo el intervalo de pH estudiado. Además, se reporta que la carga superficial de los materiales bionanocompositos permanece casi constante en el intervalo de pH de 5 a 9. Estos resultados demuestran la presencia de interacciones electrostáticas entre el Alg y la Hy, ya que a pesar de que ambos materiales son mayoritariamente negativos, la carga de los materiales compuestos no es más negativa que los precursores, indicando que existe una neutralización de sitios en ambos materiales por lo que la carga resulta ser intermedia entre éstos. Así, se comprueba que existen atracciones electrostáticas entre los grupos hidroxilo cargados positivamente de la estructura del Alg y la superficie negativa de la Hy, así como entre los carboxílicos con carga negativa y aluminoles positivos, resultados consistentes según lo mostrado en FTIR.



**Figura 5.6** Distribución de la carga superficial de las muestras Alg, Hy, Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95%.

### 5.1.5 Capacidad de Intercambio Catiónico y Aniónico.

En la Tabla 5.1 se encuentran los valores obtenidos de CIC de los materiales precursores y de los materiales híbridos. Se encontró que la CIC disminuyó en el siguiente orden Alg>Hy/Alg 95%> Hy/Alg 50%> Hy. El Alg posee una CIC casi 500 veces mayor

a la Hy y esto se debe a la gran cantidad de grupos carboxílicos en la estructura del Alg y que la Hy presentan baja o nula sustitución isomórfica, limitando la CIC únicamente a los bordes y defectos que pudiera tener. En la literatura se han reportado valores de intercambio del Alg en el intervalo de 86 a 542 meq/100 g [61, 62], valores menores a los reportados en este trabajo, la diferencia se puede deber al grado de extensión de la cadena (cantidad de grupos carboxílicos en el biopolímero). Para la Hy se han encontrado valores entre 0.2 y 50 meq/100 g [26, 63, 64]. La CIC de los materiales híbridos se encontró intermedia de los materiales precursores; la presencia de la Hy disminuyó la CIC del Alg, ya que hay menor cantidad de grupos funcionales debido a que la arcilla ocupa sitios de intercambio.

Por otro lado, Alg mostró elevada CIA respecto a la Hy lo cual podría deberse a la gran cantidad de grupos hidroxilo; en cuanto a la Hy, la capacidad de intercambiar aniones se debe a 2 mecanismos, el primero a la interacción entre los aniones y los aluminos presentes en los bordes y el espacio hueco de la Hy, ya que a pH bajos se encuentran con un protón en exceso; el segundo mecanismo se debe al intercambio de ligando [19, 28]. En cuanto a los materiales híbridos la CIA se vio afectada por la presencia de la Hy, de la misma manera que en la CIC.

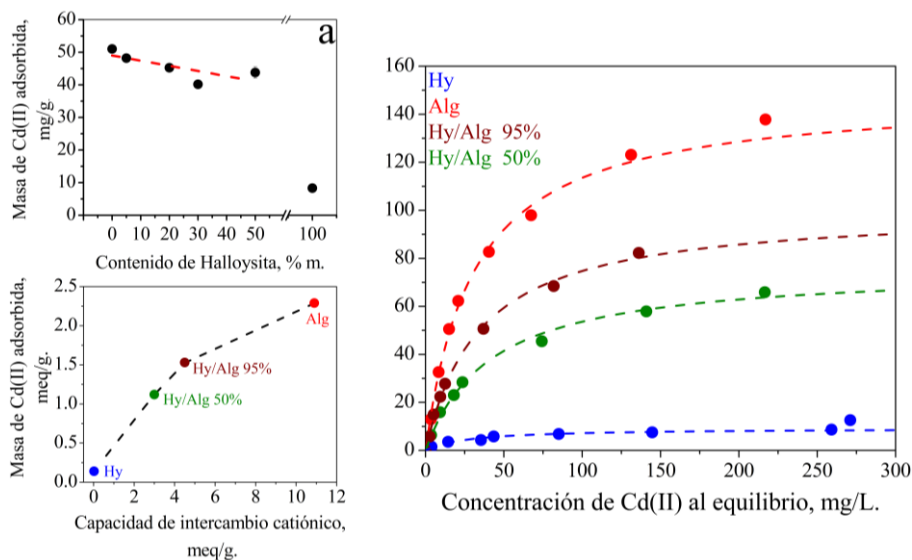
**Tabla 5.1** CIC y CIA de los materiales Alg, Hy, Alg/Hy 50% y Alg/Hy95%.

Bionanocompositos	Hy	Hy/Alg 50%	Hy/Alg 95%	Alg
CIC [meq/100 g]	2.2 ± 0.13	300 ± 30	450 ± 23.4	1090 ± 154.8
CIA [meq/100 g]	11.3 ± 5.5	9.25 ± 2.9	52.8 ± 8.7	101.1 ± 22.5

## 5.2 Equilibrio de adsorción de Cd(II)

### 5.2.1 Capacidad de adsorción de los bionanocompositos: Estudio de la relación Hy/Alg.

El estudio del efecto del contenido de Hy en los bionanocompositos y su capacidad para adsorber Cd(II) se realizó a 25 °C, pH 7, I. 0.01 N, concentración inicial de Cd(II) 300 mg/L, masa de 0.23 g de material en base seca y volumen de 40 mL, los resultados se muestran en la Figura 5.7a. En esta Figura se observa que con el incremento del porcentaje de Hy en los bionanocompositos se disminuye ligeramente la capacidad para adsorber Cd(II), por ejemplo, el material con un 5% de Hy muestra una capacidad de adsorción de 48.19 mg/g mientras que el material que contiene 50% de Hy adsorbe 43.77 mg/g, es decir, tan sólo se incrementa 10% más que el material que contiene un 50% de Hy, demostrando a su vez, que no existe una relación de proporcionalidad entre la capacidad de adsorción y la cantidad de Hy en los materiales bionanocompositos. Comparando los materiales precursores, el Alg presenta la mayor capacidad para adsorber Cd(II) siendo 6 veces mayor a la de la Hy. Esto se puede deber a que el Alg presenta una elevada cantidad de grupos carboxilo en su estructura y mayor CIC, sitios donde se adsorbe el Cd(II); por otro lado, en el caso de los materiales compositos, la disminución en la masa adsorbida de Cd(II) respecto al Alg, se debe a que la Hy interacciona con los grupos funcionales del Alg, ocupando sitios donde pudiera adsorberse el Cd(II). Para evaluar la ubicación de este punto de adsorción en la isoterma de adsorción, se obtuvo el equilibrio de adsorción de Cd(II) a pH 7 de los materiales con un 50 y 5% m/m de Hy, ya que no se observó una proporcionalidad en cuanto a la disminución de la capacidad de adsorción conforme se aumentaba el contenido de Hy.



**Figura 5.7** a) Efecto del contenido de Hy en la capacidad de adsorción de Cd(II) a una concentración inicial de 300 mg/L de Cd(II); b) equilibrio de adsorción de Cd(II) a pH 7, 25 °C y I. 0.01 N; c) Capacidad de adsorción a una concentración en el equilibrio de 200 mg/L.

En la Figura 5.7b se muestran los resultados del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre los bionanocompositos Hy/Alg 95% y Hy/Alg 50%, así como de los materiales precursores a 25 °C, pH de 7 y I. 0.01 N y se encuentra que la capacidad de adsorción disminuye en el siguiente orden Alg > Hy/Alg 95% > Hy/Alg 50% > Hy. Aunado a esto podemos concluir que los resultados mostrados previamente en la Figura 5.7a son parcialmente incorrectos, ya que el punto que estamos no se encuentra en la zona de saturación. A una concentración en el equilibrio de 200 mg/L de Cd(II) la capacidad de adsorción de los materiales Hy, Hy/Alg 50%, Hy/Alg 95% y Alg fue de 8, 63, 86 y 19 mg/g, respectivamente. Indicándose así que la capacidad de adsorción de los materiales híbridos fue 8 y 11 veces mayor que la de la Hy con un 50 y 95% de Alg, respectivamente. Estos resultados se pueden atribuir a la CIC que presentan los materiales, en la Figura 5.7C, se encuentra graficado la cantidad de Cd(II) adsorbida de los materiales en función de la CIC, y se demuestra que, en un aumento de la cantidad de sitios de intercambio, la

cantidad de Cd(II) adsorbido aumenta; además, aun cuando el Alg cuenta con una CIC entre 2 y 5 veces mayor a la que presentan los bionanocompositos, la masa adsorbida es entre 1.5 y 2 veces mayor. Más aún, comparando el porcentaje de sitios de intercambio que se está utilizando en la adsorción de Cd(II), el Alg utiliza el 21% de los sitios de intercambio mientras que los materiales híbridos Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% aprovechan 34 y 37% de los sitios, respectivamente, por lo que la presencia de la Hy favorece el acceso a los sitios de intercambio en los materiales híbridos.

Los datos de equilibrio de adsorción del Cd(II) sobre los materiales a diferentes condiciones de pH y temperatura se correlacionaron con las isothermas de Freundlich (Ecn. 2.1), Langmuir (Ecn. 2.2) y Redlich-Peterson (RP, Ecn. 2.3).

Los parámetros de las isothermas se obtuvieron empleando mínimos cuadrados junto con un método de optimización en el software *Statistica*. Adicionalmente, con los parámetros encontrados y los datos experimentales se calculó el porcentaje de desviación (%D) con la ecuación siguiente:

$$\%D = \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{pre}}}{q_{\text{exp}}} \right| \right) \times 100 \% \quad 5.1$$

Dónde  $q_{\text{exp}}$  es la masa de Cd(II) adsorbida por masa de adsorbente obtenida experimentalmente en mg/g;  $q_{\text{pre}}$  es la masa de Cd(II) adsorbida por masa de adsorbente obtenida a partir del modelo de ajuste en mg/g; N es el número de puntos en la isoterma. En la Tabla 5.2 se muestran los valores de los parámetros obtenidos y del porcentaje de desviación calculado para las diferentes isothermas y experimentos. De los resultados del %D mostrados en la Tabla 5.2 el modelo de Langmuir, Redlich-Peterson y Freundlich tiene un %D promedio de los 12 experimentos del 7.5, 6.5 y 19.3%, respectivamente. Un %D bajo indica que el modelo correlaciona adecuadamente los datos experimentales, siguiendo este criterio el modelo de Freundlich no es adecuado para ajustar los datos

experimentales, a diferencia del modelo de Langmuir y Redlich-Peterson cuya diferencia en el %D promedio es del 1 %, por lo que ambos modelos son adecuados para ajustar los datos experimentales. En este trabajo se empleó el modelo de Langmuir para ajustar los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cd(II) sobre los materiales, ya que su constante de ajuste ( $K_L$ ) permite calcular el calor de adsorción.

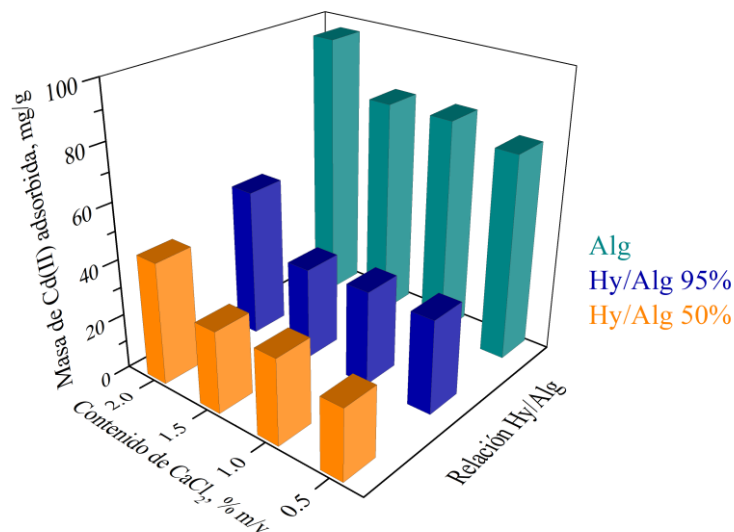


**Tabla 5.2** Parámetros de las isotermas de adsorción y porcentaje de desviación.

Material	T [°C]	pH	Freundlich			Langmuir			Redlich-Peterson			
			$K_F$ [mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> ]	n	%D	$q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$K_L$ [L mg <sup>-1</sup> ]	%D	a [L g <sup>-1</sup> ]	b [mg <sup>-b</sup> L <sup>b</sup> ]	$\beta$	%D
Hy	25	7	1.49	3.08	14.2	9.21	3.58E-02	13.02	0.595	0.161	0.836	7.97
Alg	25	7	14.4	2.23	19.0	148	3.27E-02	4.65	5.64	0.062	0.902	4.66
	25	7	6.48	2.28	15.0	75.9	2.40E-02	4.99	2.72	0.107	0.801	3.89
Hy/Alg 50%	25	5	7.19	2.29	21.7	82.0	2.56E-02	5.75	2.58	0.061	0.879	5.78
	25	3	0.599	1.33	3.99	92.6	2.76E-03	6.31	0.73	0.583	0.337	3.21
	35	7	6.38	2.59	17.1	55.4	3.15E-02	4.95	2.87	0.153	0.804	6.99
	45	7	8.13	2.93	22.0	53.4	4.44E-02	3.97	2.93	0.090	0.909	5.59
	25	7	7.62	2.03	21.7	101	2.89E-02	7.38	3.58	0.075	0.853	7.17
Hy/Alg 95%	25	5	9.83	2.27	28.1	96.4	3.84E-02	4.34	3.78	0.042	0.984	4.61
	25	3	1.17	1.41	15.7	71.3	8.63E-03	15.3	0.560	0.019	0.788	8.66
	35	7	8.22	2.31	27.3	82.7	3.51E-02	12.0	3.60	0.085	0.872	12.04
	45	7	8.91	2.34	26.2	85.6	3.70E-02	7.81	3.72	0.071	0.904	7.78

5.2.2 *Efecto del contenido de CaCl<sub>2</sub> en la síntesis de los materiales sobre la capacidad de adsorción.*

El efecto del contenido de CaCl<sub>2</sub> en la síntesis de las esferas sobre la capacidad de adsorción de los materiales Alg, Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% se investigó a 25 °C, I. 0.01 N, concentración inicial de 300 mg/L de Cd(II) y CaCl<sub>2</sub> % m/v de 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 los resultados se encuentran en la Figura 5.8. El efecto del contenido de CaCl<sub>2</sub> sobre la capacidad de adsorción para el Alg muestra que al incrementar la concentración de CaCl<sub>2</sub> de 0.5 a 1.0 %m/v, favorece la capacidad de adsorción de 73.8 a 78.7 mg/g de Cd(II) es decir incrementa el 6.6 %, sin embargo, al comparar la capacidad de adsorción con un contenido del 1.0 y 1.5 % de CaCl<sub>2</sub> la capacidad de adsorción permaneció constante, no obstante con un 2.0% de CaCl<sub>2</sub> la capacidad de adsorción incremento hasta 96 mg/g, es decir la capacidad se incrementó el 22 %. Resultados similares se encontraron para los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95%, donde la capacidad de adsorción se favorecía con un 2% de contenido de CaCl<sub>2</sub>, estos resultados pueden sugerir que al aumentar el contenido de Ca<sup>+2</sup> en la síntesis de las esferas se favorece el incremento de sitios de intercambio, razón por lo que aumenta la capacidad de adsorción.

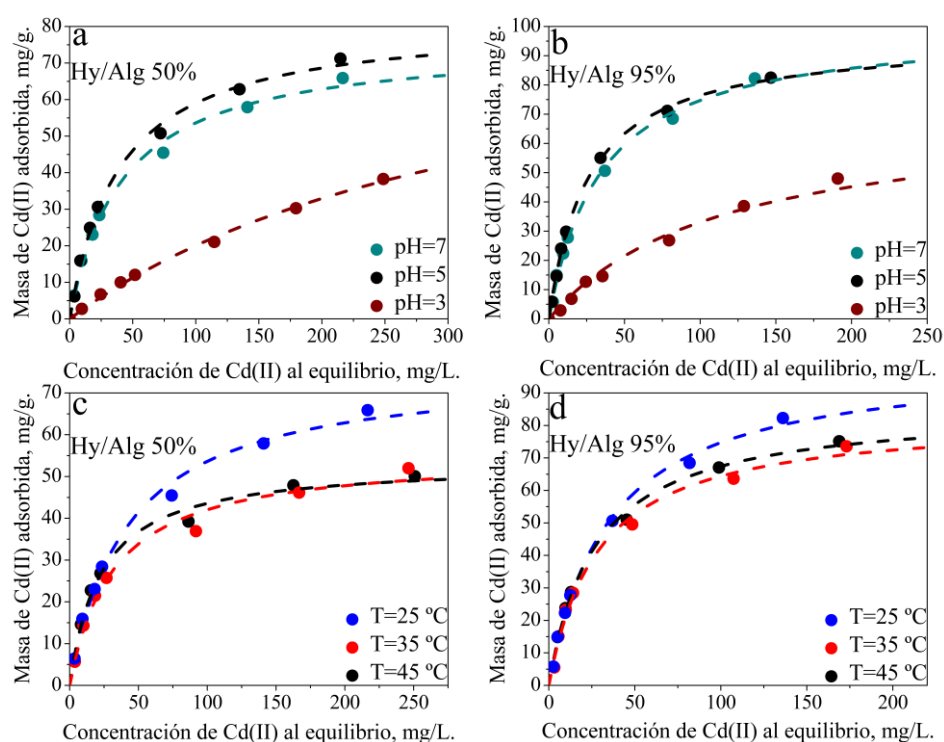


**Figura 5.8** Efecto del contenido de CaCl<sub>2</sub> en la capacidad de adsorción de Cd(II) a 25 °C y C<sub>0</sub> de 300 mg/L de Cd(II).

### 5.2.3 Efecto del pH de la solución en el equilibrio de adsorción de Cd(II).

El efecto del pH de la solución sobre el equilibrio de adsorción de los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% se investigó a 25 °C, I. 0.01 N y pH de 3, 5 y 7 y los resultados se encuentran en la Figura 5.9a y 5.9b, respectivamente. Estos valores de pH se seleccionaron, ya que el Cd se encuentra como Cd<sup>+2</sup> en todo el intervalo de pH (ver Figura 4.4). El efecto del pH de la solución sobre la capacidad del material Hy/Alg 50% demuestra que a pH de 7 y 5 la capacidad de adsorción no varía significativamente, por ejemplo, a una concentración de equilibrio de 200 mg/L la capacidad de adsorción fue de 69 y 63 mg/g a pH de 5 y 7, respectivamente lo que representa una reducción de sólo del 8%. Por otro lado, a pH de 3 la capacidad de adsorción disminuyó cerca del 50% en comparación a lo obtenido a pH 7. Resultados similares fueron obtenidos para la muestra Hy/Alg 95% (ver Figura 5.9b). Este comportamiento se puede atribuir al aumento en la atracción de las fuerzas electrostáticas adsorbato-adsorbente, ya que de acuerdo con la carga superficial del material (Figura 5.6) entre un pH de 5 y 9 ésta permanece constante,

por lo que las interacciones electrostáticas entre el  $\text{Cd}^{+2}$  y la superficie del material no se ven disminuidas propiciando que la capacidad de adsorción de ambos materiales permanezca constante, sin embargo, cuando el pH disminuye a 3 la carga superficial de los materiales se vuelve menos negativa ocasionando que disminuyan las interacciones electrostáticas y por ende la masa de  $\text{Cd(II)}$  adsorbido. Estos resultados permiten inferir que, además de la CIC que presentan los materiales, las interacciones electrostáticas juegan un papel importante en la remoción de  $\text{Cd(II)}$ .



**Figura 5.9** Efecto del pH en el equilibrio de adsorción a 25 °C y I. 0.01 N para los materiales Hy/Alg 50% a) y Hy/Alg 95% b); Efecto de la temperatura en el equilibrio de adsorción a pH 7 y I. 0.01 N para los materiales Hy/Alg 50% c) y Hy/Alg 95% d).

#### 5.2.4 Efecto de la temperatura de la solución en el equilibrio de adsorción de Cd(II).

El efecto de la temperatura en el equilibrio de adsorción de los materiales híbridos se evaluó a 25, 35 y 45 °C, pH de 7 y I. 0.01 N. Según los resultados mostrados en la Figura 5.9c y 5.9d, se observa que en ambos materiales se sigue un comportamiento similar, donde, con el aumento de temperatura de 25 a 45 °C, la capacidad para adsorber Cd(II) presentó una ligera disminución. Así, el material Hy/Alg 50% a una concentración de Cd(II) en el equilibrio de 200 mg/L la capacidad de adsorción fue de 63 y 45 mg/g, a 25 y 35 °C, respectivamente, es decir disminuyó el 24%. Por otro lado, en el material Hy/Alg 95% a estas mismas condiciones la masa adsorbida se redujo un 13%.

Este comportamiento es característico de un proceso exotérmico, lo cual se corrobora con el calor de adsorción calculado a partir de la transformación de los valores de la constante de la isoterma de Langmuir  $K_L$  a las diferentes temperaturas obtenidas, empleando las siguientes ecuaciones [65]:

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad 5.2$$

$$K_e = \frac{[Cd]^\circ \times K_L}{\gamma} \quad 5.3$$

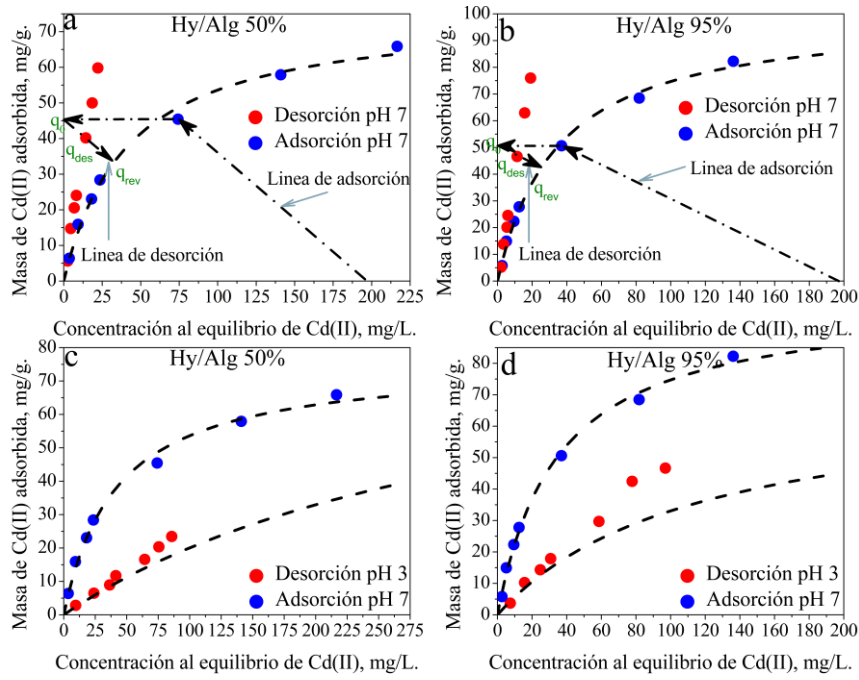
Donde  $\Delta H^\circ$  es el calor de adsorción J/mol;  $\Delta S^\circ$  es el cambio de entropía, J/(mol K); T es la temperatura, K; R es la constante universal de los gases ideales J/(mol K);  $[Cd]^\circ$  es la concentración estándar de Cd(II), (mol/L);  $\gamma$  es el coeficiente de actividad, adimensional. Se asume que las soluciones de Cd(II) son diluidas por lo que  $\gamma = 1$ . El calor de adsorción se obtuvo al evaluar la pendiente de la gráfica del  $\ln(K_e)$  vs.  $1/T$ , para los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% el calor de adsorción calculado fue de -4.4 y -6.8 KJ/mol, corroborando que se trata de un proceso exotérmico. Además, la magnitud del calor de adsorción se encuentra en el intervalo de fisorción, es decir, la adsorción del

Cd(II) sobre los materiales se lleva a cabo mediante interacciones débiles, estos resultados corroboran los obtenidos en el efecto de pH y los espectros IR.

#### 5.2.5 *Reversibilidad de la adsorción de Cd(II).*

La reversibilidad del proceso de adsorción se realizó a pH 7 y desorción con pH de 7 y 3, 25 °C y I. 0.01 N, para ambos materiales. La primera etapa de adsorción se calculó a partir de la Ecuación 4.3, posteriormente la masa remanente en la etapa de desorción con la Ecuación 4.4.

Un proceso se considera reversible cuando los datos de desorción se encuentran sobre la isoterma de adsorción obtenida a las condiciones a las que se está llevando a cabo el proceso de desorción [66]. Siguiendo este criterio y los resultados mostrados en las Figuras 5.10a y 5.10b, para ambos materiales híbridos, el proceso llevado a cabo adsorción-desorción pH 7-7 no es reversible, ya que los datos de la etapa de desorción se encuentran por encima del equilibrio. Por otro lado, cuando el proceso de desorción se llevó a cabo a pH de 3 en ambos materiales (Figura 5.10c y 5.10d) el proceso es reversible, ya que los datos de desorción se encuentran sobre la isoterma de pH 3.



**Figura 5.10** Equilibrio de adsorción-desorción de Cd(II) a 25 °C sobre: Hy/Alg 50% adsorción-desorción a pH 7 a) y adsorción-desorción a pH 7 y 3 c); Hy/Alg 95% adsorción-desorción a pH 7 b) y adsorción-desorción a pH 7 y 3 d).

Con el objetivo de corroborar lo anterior se calculó el porcentaje de desorción mediante la siguiente ecuación:

$$\%Des = \frac{q_0 - q_{des}}{q_0 - q_{rev}} \times 100 \tag{5.4}$$

Donde %Des es el porcentaje de desorción %;  $q_0$  y  $q_{des}$  es la masa de Cd(II) en la etapa de adsorción y desorción respectivamente en mg/g;  $q_{rev}$  es la masa de Cd(II) teórica si el proceso de desorción fuera reversible mg/g.

**Tabla 5.3** Porcentaje de desorción del proceso adsorción-desorción de Cd(II) sobre Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95%.

Material	Adsorción pH	Desorción pH	$q_0$ [m/g]	$q_{des}$ [m/g]	$q_{rev}$ [m/g]	%Des
Hy/Alg 50%	7	7	6.41	5.62	5.3	68.0
			15.9	14.7	12.8	37.8
			23.1	20.5	18.2	51.6
			28.4	24.0	22.1	68.7
			45.5	40.2	33.3	43.4
			57.9	50.0	40.5	45.5
			65.9	59.8	44.3	28.2
	7	3	6.41	2.84	2.58	93.1
			15.9	6.47	6.26	97.8
			23.1	8.94	8.9	100
			28.4	11.7	10.8	94.4
			45.5	16.6	16.5	100
			57.9	20.4	20.3	100
			65.9	23.4	22.6	98.1
7	7	5.78	5.18	5.18	100	
		14.96	13.8	13.3	67.2	
		22.3	20.1	19.7	82.7	
		27.8	24.6	24.3	91.8	
		50.6	46.6	42.6	49.7	
		68.5	62.9	55.1	41.4	
		82.3	75.97	63.5	33.5	
Hy/Alg 95%	7	3	5.78	3.71	3.71	100
			15.0	10.3	9.39	84.3
			22.3	14.3	13.7	92.5
			27.8	17.9	16.6	88.6
			50.6	29.7	27.6	91.0
			68.5	42.4	34.4	76.5
			82.3	46.7	38.7	81.7

Los resultados del %Des así como de  $q_0$ ,  $q_{des}$  y  $q_{rev}$  se muestran en la Tabla 5.3. De acuerdo con los resultados, el %Des promedio de los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% en el sistema adsorción a pH 7 y desorción a pH 7, es de 49 y 67%, respectivamente y cuando se adsorbe a pH 7 y desorbe a pH 3 fue del 98 y 88%, respectivamente. Estos resultados se pueden explicar, ya que a pH de 3 las fuerzas electrostáticas de atracción



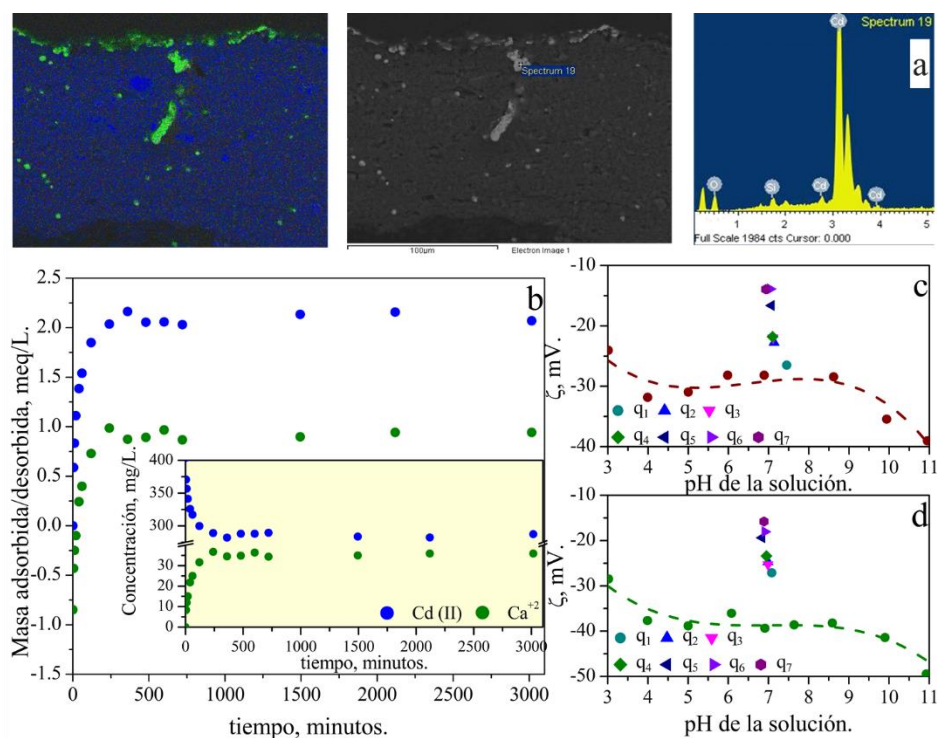
entre el material adsorbente y el Cd(II) disminuyen, debido a que la carga superficial del material se vuelve más positiva, a diferencia de pH 7 que se propicia la fuerza de atracción entre el material adsorbente y el Cd(II) por una mayor densidad de carga negativa en la superficie del material, como se ve en la Figura 5.6. Además, a pH ácido existe una mayor cantidad de protones  $H^+$ , los cuales desplazan a los iones  $Cd^{+2}$  que se encuentran adsorbidos sobre los sitios activos. Así, se demuestra que el proceso de adsorción de Cd(II) sobre los materiales ocurre mayoritariamente por fisorción, interacciones débiles y contribución de fuerzas electrostáticas.

### 5.3 Mecanismo de adsorción de Cd(II) sobre los materiales híbridos.

Los resultados previamente reportados, permiten inferir que el mecanismo de adsorción de Cd(II) sobre los materiales híbridos Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% es debido al intercambio catiónico con el calcio que se encuentra en la estructura de las esferas y el Cd(II) en solución, además según lo reportado en el efecto de pH, temperatura y reversibilidad, existe una contribución importante de las fuerzas electrostáticas de atracción entre la superficie del material cargada negativa y la especie catiónica.

Con la finalidad de corroborar la contribución del intercambio catiónico, durante el proceso de adsorción de Cd(II) sobre Hy/Alg 50% a 25 °C, pH 7 y I. 0.01 N se cuantificó la concentración del Cd(II) y  $Ca^{+2}$  en la solución en uno de los sistemas en función del tiempo, los resultados se encuentran en la Figura 5.11b. Como se evidencia, la concentración de Cd(II) en solución disminuye mientras que la del  $Ca^{+2}$  incrementa y este aumento y disminución son similares. Adicionalmente, se realizó un corte transversal a las esferas con Cd(II) adsorbido y se realizó un mapeo en SEM-EDS (Figura 5.11a), se identifica de color verde y azul el Cd(II) y  $Ca^{+2}$ , respectivamente, de acuerdo con el mapeo ambos metales están distribuidos en el interior de la partícula y en el borde se

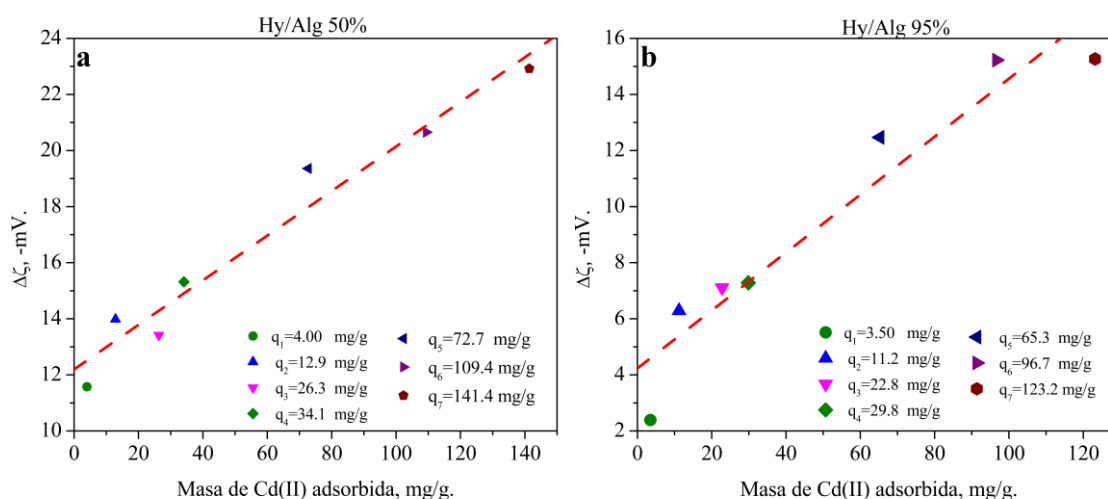
encuentra principalmente Cd(II). Es importante destacar que los colores no se empalman, es decir, donde se encuentra el  $\text{Ca}^{+2}$  no está el Cd(II) y viceversa, debido al intercambio entre ambos metales. Demostrando así, que uno de los mecanismos de adsorción de Cd(II) sobre los bionanocompositos ocurre debido a que el  $\text{Ca}^{+2}$  presente en la estructura de las esferas es intercambiado por el Cd(II) en solución.



**Figura 5.11** EDS del interior de las esferas expuestas a Cd(II) a); concentración de  $\text{Ca}^{+2}$  y Cd(II) en la solución en función del tiempo b); potencial zeta de Hy/Alg 95% c) y Hy/Alg 50% d) con Cd(II) adsorbido.

El rol de las fuerzas electrostáticas adsorbato-adsorbente se analizó determinando el potencial zeta de la superficie del material saturado con Cd(II) a 25 °C, pH de 7 y I. 0.01 N. El potencial zeta de los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% se muestra en la Figura 5.11c y 5.11d, respectivamente. En ambos materiales se muestra un comportamiento similar, donde la densidad de carga negativa disminuye con el incremento de la masa de Cd(II) adsorbida en la superficie del material, indicando que el

Cd(II) es atraído por la superficie cargada negativamente del material, neutralizando sitios de carga negativa. Además de esto, se obtuvo la diferencia entre el potencial zeta de los bionanocompositos con Cd(II) adsorbido y sin Cd(II) (Figura 5.12a y 5.12b) en donde se observa una tendencia lineal conforme incrementa la masa de Cd(II) adsorbida en el material. Este gráfico representa la cantidad de carga neutralizada por el Cd(II) adsorbido, más aún, aunque el mecanismo de adsorción para ambos materiales existe una mayor proporción en las fuerzas electrostáticas en el material Hy/Alg 50%.



**Figura 5.12** Diferencia del potencial zeta  $\Delta\zeta$  en función de la masa de Cd(II) adsorbida:

a) Hy/Alg 50% y b) Hy/Alg 95%.

#### 5.4 Estabilidad de los materiales híbridos en solución acuosa.

La estabilidad de los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% se realizó con I. 0.01 N, 25 °C y pH de 3, 7 y 10, en la Tabla 5.4 se muestran los resultados de los análisis de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+}$ , carbón orgánico total (TOC),  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ . Los resultados evidencian que conforme se disminuye el pH de la solución la cantidad de  $\text{Ca}^{+2}$  liberada por el material en equilibrio con la solución aumenta, lo cual puede ser explicado por el incremento de la concentración de protones  $\text{H}^{+}$  en la solución a pH ácido. La diferencia en la cantidad

de  $\text{Ca}^{+2}$  liberada a la solución entre los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% se atribuye al contenido de Hy, ya que el primero contiene una mayor cantidad de arcilla lo que provoca que ocupe una mayor cantidad de sitios de interacción en donde él  $\text{Ca}^{+2}$  pueda acomodarse, a diferencia del material Hy/Alg 95% donde el contenido de arcilla es menor y ocupa menos sitios de intercambio, corroborando las interacciones entre el Alg y la Hy. El contenido de TOC presente en la solución es muy pequeño comparado con la cantidad de carbonos que forma el Alg, por otro lado, la cantidad de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  presentes en la solución se mostraron por debajo del límite mínimo permisible por el equipo, por lo que la arcilla no se libera y desintegra en la solución, por ende, los materiales obtenidos son estables y con buenas capacidades de adsorción.

**Tabla 5.4** Estabilidad de los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% en solución acuosa.

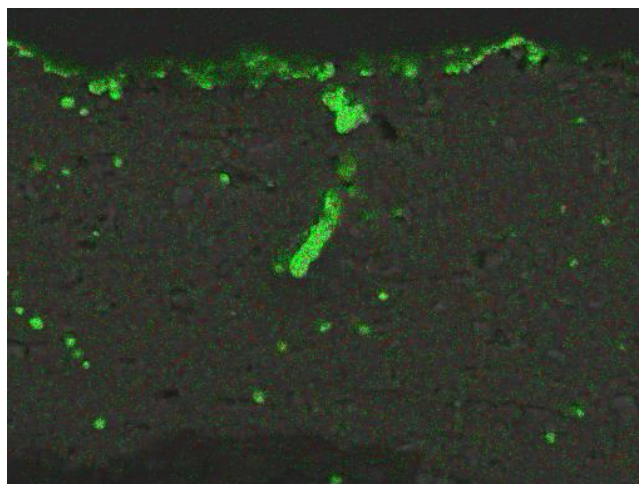
Material	pH	$\text{Na}^+$ [mg/L]	$\text{Ca}^{+2}$ [mg/L]	TOC [mg/L]	$\text{Al}^{+3}$ [mg/L]	$\text{Fe}^{+3}$ [mg/L]
Hy/Alg 50%	3	0.0	$28 \pm 1.4$	$14 \pm 0.3$	<0.6552	<0.1253
	7	0.0	$17 \pm 1.4$	$39 \pm 3.6$		
	10	$70 \pm 12.2$	$17 \pm 1.3$	$35 \pm 2.9$		
Hy/Alg 95%	3	0.0	$62 \pm 2.9$	$37 \pm 0.04$	<0.6552	<0.1253
	7	$3.0 \pm 4.8$	$30 \pm 0.8$	$39 \pm 2.3$		
	10	$25 \pm 4.9$	$28 \pm 0.8$	$45 \pm 2.8$		

### 5.5 Velocidad de adsorción de Cd(II).

Los bionanocompositos de matriz biopolimérica han sido utilizados para la remoción de metales pesados, como resultado los modelos cinéticos de primer y segundo orden han sido empleados para interpretar los datos de velocidad de adsorción. Esto se debe a que son modelos simples y de fácil aplicación, no obstante, estos modelos consideran que la etapa controlante durante la remoción del adsorbato es la adsorción del contaminante sobre un sitio activo, es decir, desprecian los fenómenos de difusión intraparticulares y el transporte externo de masa. Los modelos de difusión consideran que

el transporte de masa intraparticular ocurre por difusión superficial, difusión en el volumen del poro o una combinación de ambos mecanismos. En la literatura diferentes trabajos han reportado valores de área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) del Alg entre 3.8 y 32.9 m<sup>2</sup>/g y un volumen total de poros ( $V_{\text{T}}$ ) de 0.004 a 0.017 cm<sup>3</sup>/g [67-69], ya que el Alg es un biopolímero de cadena lineal a diferencia del carbón activado que lo forman láminas de grafeno, por lo que tiene baja área específica, en consecuencia, utilizar el modelo de difusión general carecería de significado físico.

Recientemente Leyva Ramos et al. [48], desarrollaron un modelo para la remoción de azul de metileno sobre aserrín, el cual es un biopolímero. Este modelo considera que el transporte de masa intraparticular se debe a la sorción-difusión del contaminante hacia el interior del material, es decir, procesos de permeación-difusión. En coordenadas esféricas este modelo se representa mediante las Ecuaciones 2.4-2.9. Para sustentar la permeación del Cd(II) adentro de las esferas se realizó el mapeo mediante SEM-EDS del interior de uno de los materiales, para el análisis se realizó un corte transversal a una de las microesferas después de haber adsorbido Cd(II). En la Figura 5.13 de color verde se observa que el Cd(II) se encuentra preferentemente en el borde del material, sin embargo, también se distribuyó hacia el centro de la esfera, lo cual pudiera ser debido a procesos de permeación. Con base en lo anterior se realizó el modelado de las cinéticas de adsorción mediante las Ecuaciones 2.4-2.9.



**Figura 5.13** Mapeo SEM-EDS del interior de la esfera Hy/Alg 50% con Cd(II) adsorbido.

#### 5.5.1 Efecto de la concentración inicial de Cd(II).

Los experimentos de la velocidad de adsorción de Cd(II) sobre los materiales se llevaron a diferentes concentraciones iniciales de Cd(II), pH de 7, temperatura de 25 °C y I. 0.01 N, ya que a estas condiciones se obtuvieron las máximas capacidades de adsorción según el estudio del equilibrio de adsorción. En la Tabla 5.5 se muestran las condiciones de cada experimento.

En el modelo de permeación se utilizan diferentes parámetros de transporte de masa ( $k_L$  y  $P_M$ ) que son necesarios para simular las curvas de decaimiento. El coeficiente de transporte externo ( $k_L$ ) se determinó a partir del método propuesto por Furusawa y Smith (1973) [70]. Este procedimiento considera  $t \rightarrow 0$ , provoca que  $C_{A,r} \rightarrow 0$  y  $C_A \rightarrow C_{A0}$ . Al sustituir estas condiciones en la Ecuación 2.4 se obtiene:

$$\left[ \frac{d \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)}{dt} \right]_{t=0} = - \frac{mSk_L}{V} \quad 5.5$$

**Tabla 5.5** Condiciones experimentales de las cinéticas de adsorción de Cd(II) de los materiales a pH de 7, 25 °C, I. 0.01N y 0.2 L.

Material	$C_{A0}$ [mg/L]	RPM	$m_h$ [g]	$m_s$ [g]	$C_{Ae}$ [mg/L]	$q_e$ [mg/g]
Hy/Alg 50%	51.0	200	9.01	0.541	13.8	13.8
Hy/Alg 50%	75.9	200	9.03	0.542	22.6	19.7
Hy/Alg 50%	101	200	9.03	0.542	29.8	26.4
Hy/Alg 50%	200	200	9.03	0.542	84.6	42.5
Hy/Alg 50%	297	200	9.02	0.541	167	47.3
Hy/Alg 50%	395	200	9.04	0.542	271	45.3
Hy/Alg 50%	498	200	9.02	0.541	364	49.2
Hy/Alg 95%	48	200	9.01	0.631	11.0	11.7
Hy/Alg 95%	73	200	9.06	0.634	17.8	17.5
Hy/Alg 95%	101	200	9.06	0.634	24.9	24.1
Hy/Alg 95%	198	200	9.04	0.633	57.4	43.7
Hy/Alg 95%	295	200	9.01	0.631	136	49.9
Hy/Alg 95%	398	200	9.04	0.632	199	62.9
Hy/Alg 95%	497	200	9.03	0.632	272	71.2
Alg	308	200	15.0	0.512	78.4	89.7
Hy	296	200	-----	0.472	250	19.2

A partir de los dos primeros datos experimentales de las curvas de decaimiento,  $t$  de 0 y  $t$  de 5 minutos, se calculó la pendiente de la Ecuación 5.5, posteriormente con los datos experimentales de la Tabla 5.5 se evaluó el coeficiente de transporte externo de masa. Los datos del coeficiente de transporte externo de masa para los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% se encuentran entre el intervalo de 0.38 a 1.82 y de 0.55 a 1.31 cm/min, respectivamente. En la Tabla 5.6 se muestran estos datos para cada experimento.

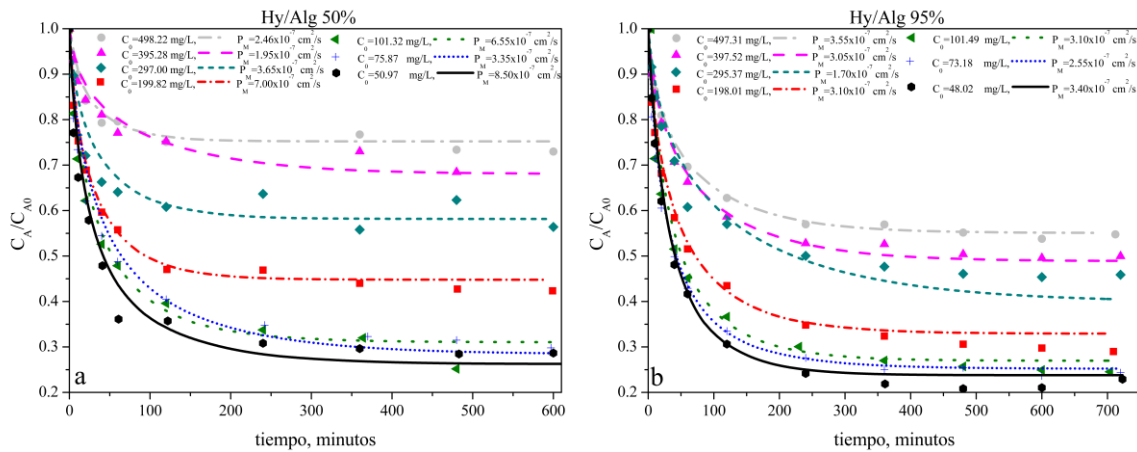
**Tabla 5.6** Coeficiente de transporte externo de masa para cada experimento.

Material	$C_{A0}$ [mg/L]	$k_L$ [cm/min]	Material	$C_{A0}$ [mg/L]	$k_L$ [cm/min]
Hy/Alg 50%	51	1.82	Hy/Alg 95%	48	1.039
Hy/Alg 50%	75.9	1.57	Hy/Alg 95%	73	1.314
Hy/Alg 50%	101	1.48	Hy/Alg 95%	101	0.968
Hy/Alg 50%	200	1.34	Hy/Alg 95%	198	1.057
Hy/Alg 50%	297	0.90	Hy/Alg 95%	295	0.552
Hy/Alg 50%	395	0.44	Hy/Alg 95%	398	0.676
Hy/Alg 50%	498	0.38	Hy/Alg 95%	497	0.705
Alg	308	1.87	Hy	296	1.43E-05

En la literatura no hay datos reportados acerca del coeficiente de permeabilidad del Cd(II) sobre Alg, por ende, se procedió a encontrar este parámetro empleando un Software comercial basado en elementos finitos. El ajuste de los datos experimentales de la curva de decaimiento con los datos predichos por el modelo se llevó a cabo minimizando la siguiente función objetivo, variando el coeficiente de permeación hasta encontrar su valor óptimo:

$$\text{Error} = \int_{t=0}^{t=t} \left( \frac{C_{A\text{exp}}}{C_{A0}} - \frac{C_{A\text{pre}}}{C_{A0}} \right)^2 dt \quad 5.6$$

En la Figura 5.14a y 5.14b se muestran los datos experimentales de las curvas de decaimiento para los materiales Hy/Alg 95% y Hy/Alg 50% junto con las curvas predichas por el modelo de permeación, respectivamente. De acuerdo con la Figura 5.14 el material Hy/Alg 50% alcanza el equilibrio a los 300 minutos, mientras que el material Hy/Alg 95% lo alcanza cerca de los 350 minutos. Aunado a esto se observa que el modelo de permeación interpreta bastante bien los datos experimentales para ambos materiales bajo las diferentes condiciones de concentración inicial.



**Figura 5.14** Curvas de decaimiento de Cd(II) a 25 °C, pH de 7, I. 0.01 N y 200 RPM para los materiales: a) Hy/Alg 50% y b) Hy/Alg 95%.



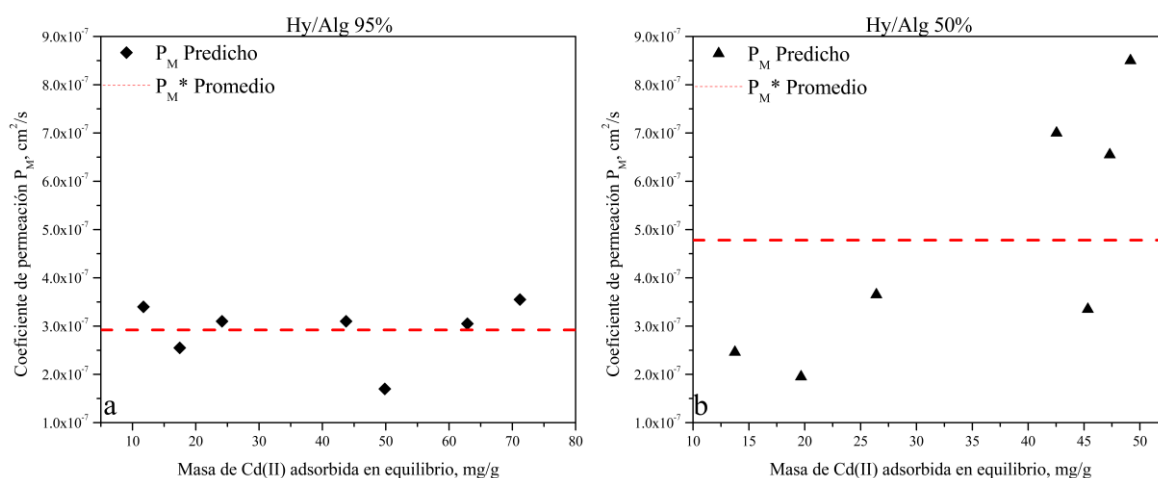
En la Tabla 5.7 se encuentran los valores del  $P_M$  predichos y el %D (Ecuación 5.1) para ambos materiales. Para el material Hy/Alg 50% los valores del  $P_M$  y %D se encontraron de  $1.95 \times 10^{-7}$  a  $8.5 \times 10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  y de 1.92 a 7.59%, respectivamente, mientras que para el material Hy/Alg 95% estos fueron de  $1.70 \times 10^{-7}$  a  $3.55 \times 10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  y de 1.35 a 6.25%. Ambos materiales presentan bajo %D lo que indica un buen ajuste.

**Tabla 5.7** Coeficiente de permeación  $P_M$  predicho por el modelos y porcentaje de desviación.

Material	$C_{A0}$ [mg/L]	$P_M \times 10^7$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	%D	Material	$C_{A0}$ [mg/L]	$P_M \times 10^7$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	%D
Hy/Alg 50%	51	2.46	7.59	Hy/Alg 95%	48	3.40	5.53
Hy/Alg 50%	75.9	1.95	6.24	Hy/Alg 95%	73	2.55	3.58
Hy/Alg 50%	101	3.65	6.23	Hy/Alg 95%	101	3.10	6.25
Hy/Alg 50%	200	7.00	2.96	Hy/Alg 95%	198	3.10	5.13
Hy/Alg 50%	297	6.55	5.19	Hy/Alg 95%	295	1.70	5.74
Hy/Alg 50%	395	3.35	2.52	Hy/Alg 95%	398	3.05	1.99
Hy/Alg 50%	498	8.50	1.92	Hy/Alg 95%	497	3.55	1.35

El coeficiente de permeación para cada experimento se graficó con su respectiva masa de Cd(II) adsorbida en el equilibrio, en la Figura 5.15a y 5.15b se muestran estos resultados para los materiales Hy/Alg 95% y Hy/Alg 50%, respectivamente. El  $P_M$  del material Hy/Alg 95% (Figura 5.15a) tienen baja dispersión respecto a su valor promedio, es decir tienen un comportamiento cuasi constante con respecto a la masa de Cd(II) adsorbida, este comportamiento se debe a que la permeabilidad es una propiedad que depende de la química del material, la temperatura, la fase dispersa utilizada y las características químicas del adsorbato, por lo que es de esperarse que a un mismo valor de pH y temperatura el  $P_M$  permanezca constante. Por otro lado el  $P_M$  del material Hy/Alg 50% tiene gran dispersión respecto a su media aritmética (Figura 5.15b), sin observar alguna tendencia respecto a la masa de Cd(II) adsorbida, esto se debe a que con un 50% en el contenido de Hy la morfología del material cambió (Figura 5.5e y 5.5f), a diferencia

del material con 5% de Hy, cuya morfología es muy similar a la del Alg, por lo que pudieran estar ocurriendo otros fenómenos de transporte además de la permeación.

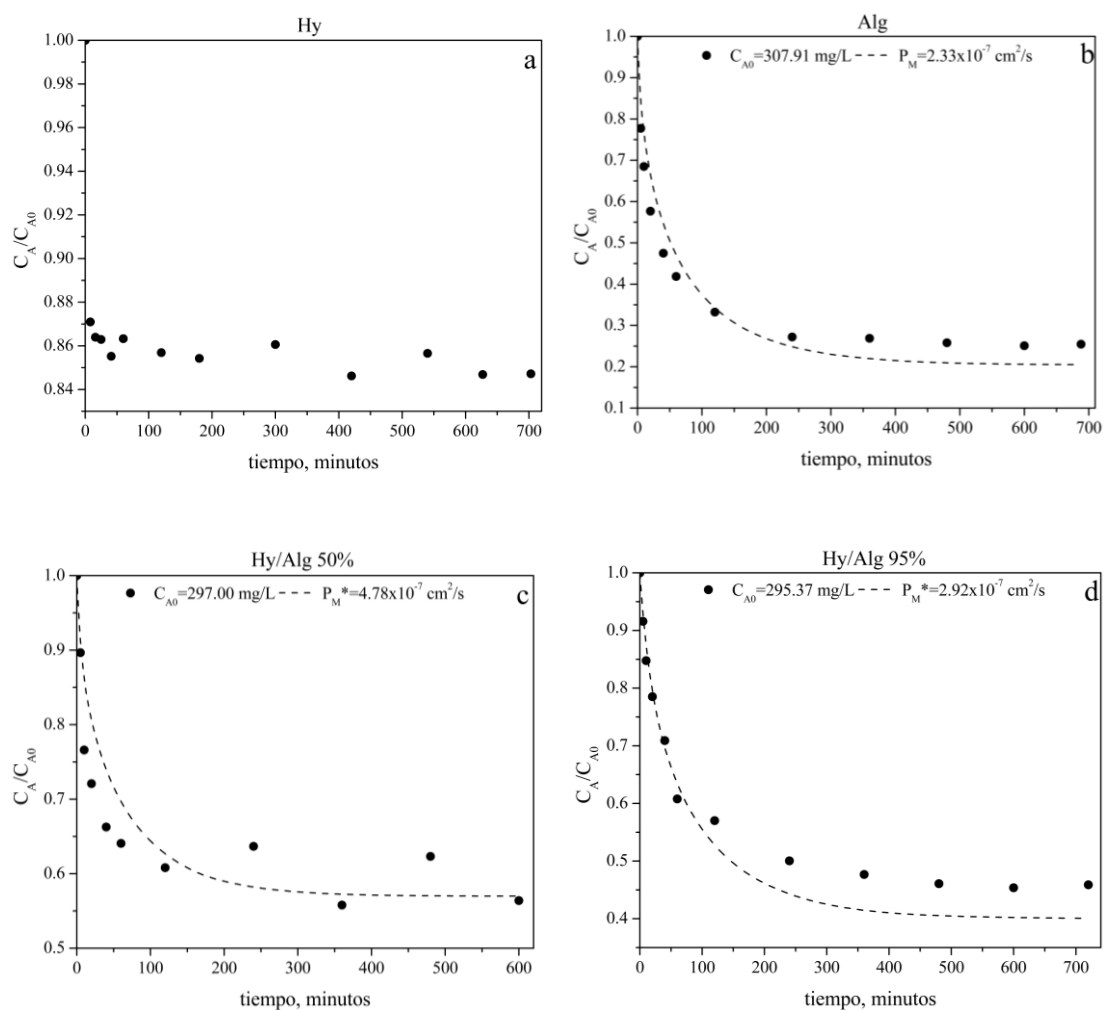


**Figura 5.15** Efecto de la masa de Cd(II) adsorbida al equilibrio sobre el coeficiente de permeación: a) Hy/Alg 50% y b) Hy/Alg 95%.

### 5.5.2 Efecto del contenido de Hy sobre el coeficiente de permeación.

El efecto del contenido de Hy en los materiales sobre la velocidad de adsorción de Cd(II) se evaluó a 25 °C, pH de 7, I. 0.01 N, 200 RPM y una concentración inicial de 300 mg/L de Cd(II). En la Figura 5.16 a, b, c y d se muestran los datos experimentales de las curvas de decaimiento de los materiales Hy, Alg, Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% así como las curvas de decaimiento interpretadas por el modelo de permeación sobre los materiales Alg, Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95%. El  $P_M$  óptimo para el Alg se encontró minimizando la Ecuación 5.6 al igual que en la sección anterior, mientras el coeficiente de  $P_M$  de los bionanocompositos se determinó a partir del promedio aritmético de sus resultados de la sección 5.5.1, según fuera el material. En la Figura 5.16a se observa que la velocidad de adsorción de la Hy es muy rápida, ya que el equilibrio de adsorción se alcanza a los 50 minutos, esto se debe a que su tamaño de partícula es muy pequeño además no es un material poroso por lo que no existen restricciones durante la adsorción del Cd(II). Por lo

anterior, no fue posible obtener datos experimentales de la curva de decaimiento antes de alcanzar el equilibrio, por lo que interpretar los datos experimentales a partir de un modelo de velocidad de adsorción no tendría sentido. Por otro lado, el Alg, Hy/Alg 50%, Hy/Alg 95% alcanzaron el equilibrio a los 400, 300 y 450 minutos. En la Tabla 5.8 se muestra el %D,  $P_M$  y  $k_L$  utilizados para modelar las curvas de decaimiento.

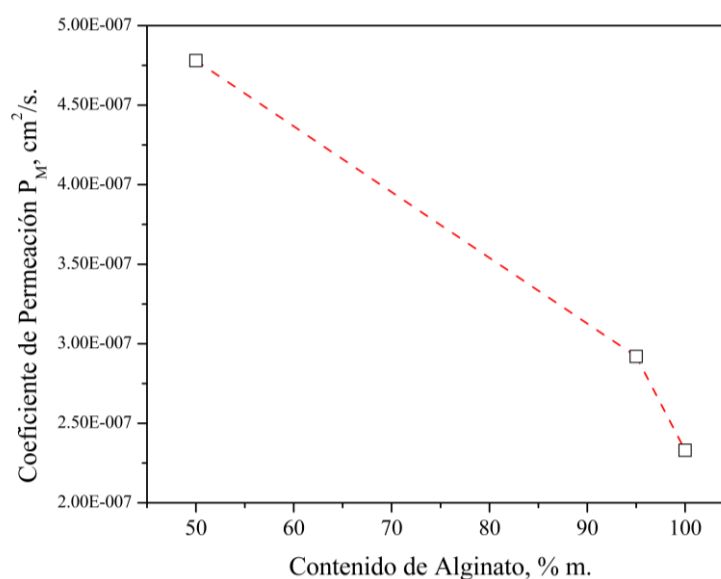


**Figura 5.16** Curvas de decaimiento de Cd(II) a 25 °C, pH de 7, I. 0.01N, 200 RPM y 300 mg/L de Cd(II) para los materiales: a) Hy, b) Alg, c) Hy/Alg 50% y d) Hy/Alg 95%.

**Tabla 5.8** Coeficiente de permeación  $P_M$ , %D y  $k_L$  a 300 mg/L, pH 7, 25 °C, I. 0.01N y 200 RPM para los distintos materiales.

Material	Modelo	$C_{A0}$ [mg/L]	%D	$P_M \times 10^7$ [cm <sup>2</sup> /s]	$k_L$ [cm/min]
Hy/Alg 50%	Permeación	297	6.41	4.78	0.900
Hy/Alg 95%	Permeación	295	6.69	2.92	0.552
Alg	Permeación	308	12.52	2.33	1.87

El efecto del contenido de Hy sobre el coeficiente de permeación se muestra en la Figura 5.17, donde se observa que la presencia de la Hy incrementa la magnitud del coeficiente de  $P_M$ , esto pudiera ser, ya que la arcilla favorece que el polímero se acomode sobre la superficie de la arcilla, misma razón por la cual el incremento en el contenido de Hy favorece el acceso a los sitios de intercambio. Nuevamente, la similitud en el  $P_M$  del Alg y el material Hy/Alg 95% pudiera deberse a que la morfología pareciera ser la misma en ambos materiales (Figura 5.5a-5.5d) a diferencia del material Hy/Alg 50% cuya morfología cambio (Figura 5.5e-f), motivo que pudiera haber incrementado el coeficiente de permeación.



**Figura 5.17** Dependencia del  $P_M$  con el contenido de Alg en el material.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar materiales bionanocompositos a partir del Alg y Hy para emplearlos como adsorbentes en la remoción de Cd(II) de solución acuosa con buenas capacidades de adsorción, rápida velocidad de adsorción y buena estabilidad en solución acuosa. La caracterización física de los bionanocompositos (SEM) mostró que a bajo contenido de Hy (5%) la morfología del Alg no se ve modificada a diferencia del material con alto contenido de arcilla (50%) donde la morfología cambia, demostrando que la presencia de la Hy favorece el acomodo de las cadenas del Alg.

Mediante el FTIR se observó el desplazamiento de la banda correspondiente al grupo químico  $\text{-COO}^-$ , así como ligeras modificaciones en la vibración del grupo OH, demostrando la presencia de interacciones entre el grupo  $\text{-COO}^-$  del Alg con los grupos OH de la Hy presentes en sus bordes. Debido a estas interacciones entre los materiales precursores se encontró en el análisis termogravimétrico que la degradación de la cadena de Alg se eleva a temperaturas mayores, más aún estas temperaturas incrementa conforme se aumenta el contenido de Hy en los bionanocompositos. De la misma manera, la densidad de carga superficial (potencial zeta) que todos los materiales presentaron fue negativo, la cual aumentaba a valores más negativos conforme el contenido de Hy. La CIC de los bionanocompositos se encontró entre la de los materiales precursores debido a que su interacción ocupa sitios de intercambio.

Los estudios preliminares de la capacidad de adsorción de los materiales híbridos con diferente contenido Hy/Alg no mostraron un efecto sinérgico debido a las interacciones de ambos materiales precursores. Aunado a esto se encontró que el aumento en el contenido de  $\text{Ca}^{+2}$  en la estructura de las microesferas mejora la capacidad de adsorción de Cd(II).

El equilibrio de adsorción de los materiales Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% mostraron una capacidad de adsorción 8 y 11 veces mayor que la de la Hy, respectivamente. Además, la presencia de la Hy favorece el acceso a los sitios de adsorción. El estudio del pH mostró que a pH de 5 y 7 no existe un efecto sobre la capacidad de adsorción a diferencia de pH 3 donde la adsorción de Cd(II) se ve disminuida. El estudio de la temperatura demostró que el proceso de adsorción de Cd(II) sobre los materiales híbridos es exotérmico encontrando a 25 °C la máxima capacidad de adsorción. Los estudios de reversibilidad mostraron que el Cd(II) se desorbe a pH 3.

De los estudios anteriores se encontró que el mecanismo de adsorción de Cd(II) sobre los bionanocompositos se lleva a cabo por intercambio catiónico ente el  $\text{Ca}^{+2}$  presente en la estructura del material y él Cd(II) de la solución, además es fuertemente influenciado por las fuerzas electrostáticas entre la carga negativa de la superficie del material y la carga positiva del soluto.

El estudio de la velocidad de adsorción sobre los materiales Alg, Hy/Alg 50% y Hy/Alg 95% demostró que la etapa controlante es la difusión intraparticular. Debido a lo anterior el modelo de permeación interpreto de manera adecuada las cinéticas de adsorción de estos materiales. El estudio del efecto de la masa de Cd(II) adsorbida al equilibrio confirmo que el mecanismo de transporte de masa del Cd(II) sobre el material Hy/Alg 95% es permeación. Por otro lado, no fue posible interpretar las curvas de decaimiento de la Hy.

El efecto del contenido de Hy en los materiales híbridos sobre el coeficiente de permeación elucidó que éste se favorece con el aumento del contenido de arcilla, siendo mayor el coeficiente de los bionanocompositos que el del Alg.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rajak, D.K., Pagar, D.D., Kumar, R. and Pruncu, C.I. (2019). Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials. *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8(6), pp. 6354-6374. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.068>
- [2] Sharma, A.K., Bhandari, R., Aherwar, A. and Rimašauskienė, R. (2020). Matrix materials used in composites: A comprehensive study. *Materials Today: Proceedings*, 21, 1559-1562. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.086>
- [3] Bouhfid N., Raji M., Boujmal R., Essabir H., Bensalah M. O., Bouhfid R. and Qaiss A.K. (2019). Numerical modeling of hybrid composite materials. In Jawaid, M., Thariq, M., and Saba, N. (eds.), *Modelling of damage processes in biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites*, (pp. 57-101). Woodhead Publishing.
- [4] Khaskhoussi A., Calabrese L., Currò M., Ientile R., Bouaziz J. and Proverbio E. (2020). Effect of the compositions on the biocompatibility of new alumina–zirconia–titania dental ceramic composites. *Materials*, 13(6), 1374. <https://doi.org/10.3390/ma13061374>
- [5] Sharma, A.K., Bhandari, R., Aherwar, A., Rimašauskienė R., and Pinca-Bretotean, C. (2020). A study of advancement in application opportunities of aluminum metal matrix composites. *Materials Today: Proceedings*, 26, 2419-2424. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.516>
- [6] Maitra, U., Prasad, K.E., Ramamurty, U., and Rao, C. N. R. (2009). Mechanical properties of nanodiamond-reinforced polymer-matrix composites. *Solid State Communications*, 149(39-40), 1693-1697. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.06.017>
- [7] Miao, C., and Hamad W.Y. (2013). Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose*, 2(5), 2221-2262. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0007-3>
- [8] Karak, N. (2019). Fundamentals of nanomaterials and polymer nanocomposites. In Karak, N. (ed.), *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites Raw Materials to Applications*, (1-45). Elsevier.
- [9] Shchipunov, Y. (2012). Bionanocomposites: Green sustainable materials for the near future. *Pure and Applied Chemistry*, 84(12), 2579-2607. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-12-05-04>
- [10] Ray, S. S., and Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in materials science*, 50(8), 962-1079. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.05.002>

- [11] Khan, W.S., Hamadneh, N.N., and Khan, W.A. (2016). Polymer nanocomposites—synthesis techniques, classification and properties. In Di Sia, P. (ed), *Science and applications of Tailored Nanostructures*, (pp. 50-67). One Central Press
- [12] Saini, R.K., Bajpai, A.K. and Jain, E. (2018). Fundamentals of bionanocomposites. In Shimpri, N. G. (ed.), *Biodegradable and biocompatible polymer composites: Processing, properties and applications*, (pp. 351-377). Woodhead Publishing.
- [13] Guggenheim, S., and Martin, R. T. (1995). Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and clay minerals*, 43(2), 255-256. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213>
- [14] Obaje, S. O., Omada, J. I., and Dambatta, U. A. (2013). Clays and their industrial applications: Synoptic Review. *International Journal of Science and Technology*, 3(5), 264-270.
- [15] Bergaya, F., and Lagaly, G. (2013). General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In Bergaya, F., and Lagaly, G. (eds), *Handbook of Clay Science*, (pp. 1-19). Newnes
- [16] García Romero, E., and Suarez Barrios, M. (2008). Las arcillas: propiedades y usos. [http://nutritime.com.br/arquivos\\_internos/artigosBK/Arcillas\\_%20propiedades%20y%20usos.pdf](http://nutritime.com.br/arquivos_internos/artigosBK/Arcillas_%20propiedades%20y%20usos.pdf)
- [17] Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. K. G. (2013). Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In Bergaya, F., and Lagaly, G. (eds), *Handbook of Clay Science*, (pp. 21-81). Newnes
- [18] Murray, H. H. (2006). Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties. In Murray, H. H. (ed), *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays*, (pp. 7-31). Elsevier
- [19] Velde, B., and Meunier, A. (2008). Fundamentals of clay mineral crystal structure and physicochemical properties. In Velde, B., and Meunier, A. (eds), *The origin of clay minerals in soils and weathered rocks*, (pp. 3-73). Springer
- [20] Raji, M., Mekhzoum, M. E. M., and Bouhfid, R. (2016). Nanoclay modification and functionalization for nanocomposites development: effect on the structural, morphological, mechanical and rheological properties. In Jawaid, M., Qaiss, A., & Bouhfid, R. (eds), *Nanoclay reinforced polymer composites*, (pp. 1-34). Springer
- [21] Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., and Delvaux, B. (2005). Halloysite clay minerals—a review. *Clay minerals*, 40(4), 383-426. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>
- [22] Churchman, G. J., Davy, T. J., Aylmore, L. A. G., Gilkes, R. J., and Self, P. G. (1995). Characteristics of fine pores in some halloysites. *Clay minerals*, 30(2), 89-98. <https://doi.org/10.1180/claymin.1995.030.2.01>



- [23] Wu, Y., Yang, Y., Liu, H., Yao, X., Leng, F., Chen, Y., & Tian, W. (2017). Long-term antibacterial protected cotton fabric coating by controlled release of chlorhexidine gluconate from halloysite nanotubes. *Rsc Advances*, 7(31), 18917-18925. <https://doi.org/10.1039/C7RA01464C>
- [24] Massaro, M., Lazzara, G., Milioto, S., Noto, R., and Riela, S. (2017). Covalently modified halloysite clay nanotubes: synthesis, properties, biological and medical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(16), 2867-2882. <https://doi.org/10.1039/C7TB00316A>
- [25] Niu, J. (2016). Formation mechanisms of tubular structure of halloysite. In Yuan, P., Thill, A., and Bergaya, F., *Nanosized tubular clay minerals: halloysite and imogolite*, (pp. 387-408). Elsevier
- [26] Pasbakhsh, P., Churchman, G. J., and Keeling, J. L. (2013). Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Applied Clay Science*, 74, 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.06.014>
- [27] Saif, M. J., Asif, H. M., and Naveed, M. (2018). Properties and modification methods of halloysite nanotubes: a state-of-the-art review. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 63(3), 4109-4125. <http://dx.doi.org/10.4067/s0717-97072018000304109>
- [28] Levis, S. R., and Deasy, P. B. (2002). Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system. *International Journal of Pharmaceutics*, 243(1-2), 125-134. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(02\)00274-0](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(02)00274-0)
- [29] Dintcheva, N. T., Infurna, G., Baiamonte, M., and D'Anna, F. (2020). Natural compounds as sustainable additives for biopolymers. *Polymers*, 12(4), 732. <https://doi.org/10.3390/polym12040732>
- [30] Chivrac, F., Pollet, E., and Averous, L. (2009). Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 67(1), 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.09.002>
- [31] Balaji, A. B., Pakalapati, H., Khalid, M., Walvekar, R., and Siddiqui, H. (2018). Natural and synthetic biocompatible and biodegradable polymers. In Shimpi, N. G. (ed.), *Biodegradable and biocompatible polymer composites: Processing, properties and applications*, (pp. 3-32). Woodhead Publishing
- [32] Draget, K. I. (2009). Alginates. In Phillips, G. O., and Williams, P. A. (eds.), *Handbook of hydrocolloids*, (pp. 807-828). Boca Raton, FL: CRC press
- [33] Avendaño-Romero, G., López-Malo, A., and Paolu, E. (2013). Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos. *Temas selectos de Ingeniería de Alimentos*, 7(1), 87-96.
- [34] Donati, I., and Paoletti, S. (2009). Material properties of alginates. In Rehm, B. H. (Ed.), *Alginates: biology and applications*, (1-53). Springer

- [35] Draget, K. I., Smidsrød, O., and Skjåk-Bræk, G. (2005). Alginates from Algae. In Steinbüchel, A. and Rhee, S. K., (eds), *Polysaccharides and polyamides in the food industry: properties, production, and patents*, (pp. 1-30). Weinheim
- [36] Draget, K. I., and Taylor, C. (2011). Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. *Food Hydrocolloids*, 25(2), 251-256. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.10.007>
- [37] Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., and Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, 7(2), 60-72. doi: 10.2478/intox-2014-0009
- [38] Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., and Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Jornal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 616-645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>
- [39] Tian, X., Tian, N., Nie, Y., Luo, W., and Wang, Y. (2017). Nano-Geomaterials for Water Treatment. In Torres Martinez, L. M, Kharissova, O. V., Kharisov, B. I., (eds), *Handbook of Ecomaterials*, (pp 1-37). Springer
- [40] Leyva Ramos, R. (2017). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. In Moreno-Castilla, C., and López-Ramón, M.V, (eds), *Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones*, (pp. 155-211).
- [41] Králik, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12), 1625-1638. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>
- [42] Dotto, G. L., and McKay, G. (2020). Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>
- [43] Knaebel, K. S. (2011). Adsorbent selection. *Accessed on*, 6(8).
- [44] Lima, É. C., Adebayo, M. A., and Machado, F. M. (2015), Kinetic and equilibrium models of adsorption. In Bergmann, C. P., and Machado, F. M. (eds.), *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications*, (pp. 33-69). Springer, Cham
- [45] Leyva-Ramos, R., and Geankoplis, C. J. (1985). Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. *Chemical Engineering Science*, 40(5), 799-807. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(85\)85032-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(85)85032-6)
- [46] Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R., Mendoza-Barron, J., & Guerrero-Coronado, R. M. (2011). Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: Surface diffusion and kinetic models. *Journal of Colloid Interface Science*, 364(1), 195-204. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.08.032>
- [47] Worch, E. (2021). Adsorption kinetics. In Worch, E. (ed), *Adsorption technology in water treatment*, (pp. 123-168). De Gruyter

- [48] Leyva-Ramos, R., Salazar-Rábago, J. J., and Ocampo-Pérez, R. (2021). A novel intraparticle mass transfer model for the biosorption rate of methylene blue on white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Diffusion-permeation. *Chemical Engineering Research and Design*, 172, 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.05.029>
- [49] Dong, Y., Liu, Z., and Chen, L. (2012). Removal of Zn (II) from aqueous solution by natural halloysite nanotubes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 292(1), 435-443. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1425-z>
- [50] Maziarz, P., and Matusik, J. (2016). The effect of acid activation and calcination of halloysite on the efficiency and selectivity of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and As(V) uptake. *Clay Minerals*, 51(3), 385-394. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.3.06>
- [51] Li, J., Wen, F., Pan, L., Liu, Z., and Dong, Y. (2013), Removal of radiocobalt ions from aqueous solutions by natural halloysite nanotubes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295(1), 431-438. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1823-x>
- [52] Mellouk, S., Belhakem, A., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., and Khelifa, A. (2011). Cu (II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate. *Journal of colloid and interface science*, 360(2), 716-724. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.001>
- [53] Jing, Q. X., Chai, L. Y., Huang, X. D., Tang, C. J., Huan, G. U. O., and Wei, W. A. N. G. (2017). Behavior of ammonium adsorption by clay mineral halloysite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 27(7), 1627-1635. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60185-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60185-7)
- [54] Choo, C. K., Kong, X. Y., Goh, T. L., Ngoh, G. C., Horri, B. A., and Salamatinia, B. (2016). Chitosan/halloysite beads fabricated by ultrasonic-assisted extrusion-dripping and a case study application for copper ion removal. *Carbohydrate polymers*, 138, 16-26. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.060>
- [55] Nguyen, K. D., Trang, T. T. C., and Kobayashi, T. (2019). Chitin-halloysite nanoclay hydrogel composite adsorbent to aqueous heavy metal ions. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(11), 47207. <https://doi.org/10.1002/app.47207>
- [56] Abu-Danso, E., Peräniemi, S., Leiviskä, T., Kim, T., Tripathi, K. M., and Bhatnagar, A. (2020). Synthesis of clay-cellulose biocomposite for the removal of toxic metal ions from aqueous medium. *Journal of hazardous materials*, 381, 120871. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120871>
- [57] Chiew, C. S. C., Yeoh, H. K., Pasbakhsh, P., Krishnaiah, K., Poh, P. E., Tey, B. T., and Chan, E. S. (2016). Halloysite/alginate nanocomposite beads: Kinetics, equilibrium and mechanism for lead adsorption. *Applied Clay Science*, 119, 301-310. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.032>
- [58] Polat, G., and Açikel, Y. S. (2019). Synthesis and Characterization of Magnetic Halloysite–Alginate Beads for the Removal of Lead (II) Ions from Aqueous Solutions. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(9), 1971-1987. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01489-w>

- [59] Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential—what they are and what they are not?. *Journal of controlled release*, 235, 337-351. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
- [60] dos Santos Araújo, P., Belini, G. B., Mambrini, G. P., Yamaji, F. M., and Waldman, W. R. (2019). Thermal degradation of calcium and sodium alginate: a greener synthesis towards calcium oxide micro/nanoparticles. *International journal of biological macromolecules*, 140, 749-760. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.103>
- [61] Deze, E. G., Papageorgiou, S. K., Favvas, E. P., and Katsaros, F. K. (2012). Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ion sorption. *Chemical Engineering Journal*, 209, 537-546. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.133>
- [62] Smitha, B., Sridhar, S., and Khan, A. A. (2005). Chitosan–sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. *European Polymer Journal*, 41(8), 1859-1866. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.02.018>
- [63] Carroll, D. (1959). Ion exchange in clays and other minerals. *Geological Society of America Bulletin*, 70(6), 749-779. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1959\)70\[749:IEICAO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1959)70[749:IEICAO]2.0.CO;2)
- [64] Joussein, E., Petit, S., and Delvaux, B. (2007). Behavior of halloysite clay under formamide treatment. *Applied Clay Science*, 35(1-2), 17-24. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.07.002>
- [65] Lima, E. C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J. C., and Anastopoulos, I. (2019). A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 425-434. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>
- [66] Padilla-Ortega, E., Leyva-Ramos, R., and Mendoza-Barron, J. (2014). Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto vermiculite. *Applied Clay Science*, 88, 10-17..
- [67] Cheraghali, R., Tavakoli, H., and Sepehrian, H. (2013). Preparation, characterization and lead sorption performance of alginate-SBA-15 composite as a novel adsorbent. *Scientia Iranica*, 20(3), 1028-1034. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2013.05.013>
- [68] Hassan, A. F., Abdel-Mohsen, A. M., and Elhadidy, H. (2014). Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. *International journal of biological macromolecules*, 68, 125-130. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.04.006>
- [69] Hassan, M., Liu, Y., Naidu, R., Du, J., Qi, F., Donne, S. W., and Islam, M. M. (2021). Mesoporous Biopolymer Architecture Enhanced the Adsorption and Selectivity of Aqueous Heavy-Metal Ions, *ACS Omega*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01642>

[70] Furusawa, T., and Smith, J. M. (1973). Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 12(2), 197-203. <https://doi.org/10.1021/i160046a009>