

0052/
20



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**REMOCIÓN DE COMPUESTOS ORGANOAZUFRADOS
EN DESTILADOS INTERMEDIOS MEDIANTE EL USO
DE MATERIALES POLIMÉRICOS ADSORBENTES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

JAZMÍN BETANZOS SÁNCHEZ



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

MÉXICO, D. F., 2003

A



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente **Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado**

Vocal **Prof. Jesús Gracia Fadrique**

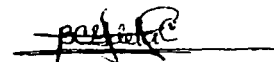
Secretario **Profa. Beatriz Castro García de la Cadena**

1er. Suplente **Prof. Juvenal Flores de la Rosa**

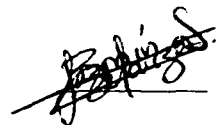
2° Suplente **Prof. Eduardo Vivaldo Lima**

Instituto Mexicano del Petróleo.

Asesora: **M. en B. Beatriz Castro García de la Cadena**



Sustentante: **Jazmín Betanzos Sánchez**



Agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo por la beca otorgada para la realización de este trabajo, a través del proyecto D.00020, del Programa de Biotecnología del Petróleo.

Dedicatorias

“Convéncete bien de esta verdad: un día tu alma se desprenderá de tu cuerpo, y serás arrojado tras el velo que flota entre el universo y lo desconocido. Mientras tanto sé feliz: no sabes de dónde vienes; ignoras a dónde vas”

Omar Khayyam

A Dios: por todo lo otorgado día con día.

A mis padres Jorge Emilio y Catalina: porque gracias a una flor me concedieron el regalo más grande: la vida.

A mis hermanos Francisco Xavier y María de Guadalupe: por todo lo que aprendo de ellos día con día; por toda su comprensión y apoyo.

A mis tíos y primos: porque a pesar de estar lejos, siempre han sido un apoyo para mí.

A mis compañeros y amigos por todo lo compartido.

A mis amigas de la Tuna Femenil Azul y Oro: por todos los momentos, con el deseo de llegar a ser hermanas de beca y capa.

A la música: por despertar mis mejores sentimientos y porque “Sin la música la vida sería un error” Nietzsche.

Agradecimientos

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México: por la formación que obtuve y por llegar a ser en su momento mi segunda casa.

A mis profesores: por todo lo que compartieron conmigo.

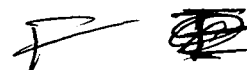
A mi "Maestra Bety" por todo lo que aprendí de ella y por ser uno de mis ángeles.

A todos los que hicieron más grata mi estancia en el Instituto.

Al Dr. Manuel Jiménez Estrada, así como al Instituto de Química de la UNAM por el apoyo otorgado para la realización de esta tesis.

Índice General

	<i>Página</i>
<i>Índice General</i>	i
<i>Abreviaturas</i>	iv
<i>Índice de tablas</i>	v
<i>Índice de figuras</i>	vii
<i>Resumen</i>	ix
1 <i>Introducción</i>	1
1.1 Justificación	5
2 <i>Objetivos</i>	6
3 <i>Antecedentes</i>	7
3.1 Adsorción	7
3.1.1 Adsorción Física	7
3.1.2 Adsorción química	8
3.1.3 Criterios para diferenciar entre quimisorción y adsorción física	9
3.1.4 Adsorción en fase líquida	10
3.1.5 Adsorbentes	10
3.1.6 Tipos de adsorbentes y usos	13
3.2 Polímeros	17
3.2.1 Mecanismos de polimerización	17
3.2.2 Procesos de polimerización	20



3.3	Impresión molecular	22
3.3.1	Metodologías de impresión	23
3.3.2	Configuraciones	23
3.3.3	Propiedades	24
3.3.4	Especificidad	24
3.3.5	Impresión molecular no-covalente	24
3.3.6	Mecanismo de reconocimiento	25
3.3.7	Los arreglos monómero-templado	26
3.3.8	Morfología del polímero	28
3.3.9	El agente entrecruzante	29
3.3.10	El efecto del solvente	30
4	<i>Materiales y Métodos</i>	31
4.1	Monómeros y reactivos utilizados	31
4.2	Síntesis orgánica del receptor polimerizable 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil)-isoftalamida	32
4.3	Preparación de los polímeros	35
4.4	Ensayos de remoción	36
4.4.1	Ensayos de remoción a partir de soluciones modelo	36
4.4.2	Ensayos de remoción a partir de destilados intermedios	36
4.5	Ensayos de desorción	37
4.6	Método de cromatografía HPLC	37
4.7	Método de cromatografía de gases	37
4.8	Método de cuantificación de azufre por rayos X	38

4.9	Método de análisis calorimétrico de los polímeros	38
4.10	Método de determinación del área superficial	38
5	<i>Resultados y Discusión</i>	39
5.1	Adsorción de DBT mediante los polímeros 36, 14NI y 14I	39
5.2	Adsorción de DBT mediante serie de polímeros no impresos	41
5.3	Ensayos de remoción de compuestos organoazufrados en diesel mediante serie de no impresos	43
5.4	Adsorción de DBTS mediante serie de polímeros sintetizados con diferentes monómeros funcionales	47
5.5	Adsorción de DBT mediante serie de polímeros sintetizados	53
5.6	Adsorción de organoazufrados presentes en diesel mediante polímeros sintetizados	57
5.7	Adsorción de organoazufrados presentes en gasóleo mediante polímeros sintetizados	59
5.8	Efecto de impresión molecular	60
5.9	Análisis de la adsorción con respecto a la temperatura	61
6	<i>Conclusiones</i>	64
7	<i>Bibliografía</i>	66
8	<i>Anexo</i>	75

Abreviaturas

ABREVIATURA	SIGNIFICADO
4,6-DMDBT	4,6-Dimetil dibenzotiofeno
A	Acrilamida
ACN	Acetonitrilo
AMA	Ácido metacrílico
DBT	Dibenzotiofeno
DBTS	Sulfona de dibenzotiofeno
DMF	Dimetilformamida
DVB	Divinilbenceno
EGDMA	Etilénglicoldimetacrilato
EtOH	Etanol
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HEP	n-Heptano
I	Impreso
MA	Metacrilamida
MBA	N,N'-Metilénbisacrilamida
MeOH	Metanol
MM	Metilmetacrilato
NaOH	Hidróxido de sodio
NI	No impreso
NMM	2-N-metacrilamido-6-metilpiridina
REC	Receptor polimerizable 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil)-isofalamida
THF	Tetrahidrofurano
TIAN	Tiantreno
TOL	Tolueno
VP	Vinilpiridina

Índice de tablas

	<i>Página</i>
3.1	Influencia de la subdivisión de un material en la extensión de la superficie 11
3.2	Sistemas de polimerización de acuerdo a la fase presentada en la mezcla de polimerización 20
3.3	Tipos de sistemas de polimerización 21
3.4	Ejemplos de monómeros utilizados en la impresión molecular no-covalente 26
3.5	Templados utilizados en la impresión molecular 27
3.6	Agentes entrecruzantes más utilizados 30
4.1	Estructuras químicas de los monómeros funcionales pertenecientes a los polímeros utilizados 31
4.2	Polímeros sintetizados por la M en B. Beatriz Castro García de la Cadena en el Instituto Mexicano del Petróleo 35
4.3	Polímeros sintetizados, mediante iniciación térmica 35
4.4	Representación de la molécula blanco y de templado utilizadas 36
4.5	Descripción del método de cromatografía de gases para destilados intermedios 37
5.1	Porcentajes de remoción de DBT, 4,6-DMDBT y azufre total, a partir de diesel 46
5.2	Áreas superficiales y diámetros promedio de poros de los polímeros impresos 48
5.3	Remociones de DBTS logradas con los polímeros sintetizados, para tres ciclos de adsorción 50

5.4	Comparación de la adsorción con respecto al área superficial	52
5.5	Remoción de DBT mediante los polímeros sintetizados, para soluciones iniciales de 1mM y 10 mM en ACN	55
5.6	Comparación de los resultados obtenidos con los polímeros iniciados fotoquímicamente con aquellos iniciados con calor	56
5.7	Comparación de las adsorciones totales de azufre con los polímeros iniciados fotoquímicamente	58
5.8	Efecto de impresión para los polímeros de REC y MM	61

Índice de figuras

	<i>Página</i>	
1.1	Representación esquemática del proceso de HDS	2
3.1	Propiedades físicas de los adsorbentes más utilizados industrialmente	14
3.2	Representación esquemática de la técnica de impresión molecular	22
3.3	Diferentes tipos de sitios en polímeros impresos molecularmente	29
4.1	Ruta para la síntesis del receptor polimerizable 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil)-isoftalamida	34
5.1	Adsorción de DBT en función de la concentración inicial de ligando	40
5.2	Adsorción de dibenzotiofeno a partir de solución 1 mM en ACN	41
5.3	Adsorciones específicas de DBT en función de la carga de polímero usada en el microensayo	42
5.4	Cromatogramas para el diesel Salina Cruz	44
5.5	Remoción de DBT expresada como áreas cromatográficas del compuesto presente en muestras de diesel procesadas con los polímeros	44
5.6	Remoción del 4,6-DMDBT presente en una muestra de diesel Salina Cruz, representado como áreas cromatográficas obtenidas de un perfil de compuestos organoazufrados	45
5.7	Remoción de azufre total mediante la serie de polímeros no impresos	46
5.8	Adsorciones presentadas por los polímeros sintetizados a partir de una solución 1mM de DBTS en una mezcla de TOL-HEP	49
5.9	Remoción de DBTS a partir de una solución 10 mM de la sulfona de dibenzotiofeno en ACN	52

5.10	Adsorción de DBT a partir de una solución 1mM en ACN	53
5.11	Ensayo en una solución de DBT 10 mM en ACN	54
5.12	Adsorción de compuestos organoazufrados a partir de diesel Salina Cruz	57
5.13	Adsorción de organoazufrados a partir de diesel, en dos ciclos de adsorción	59
5.14	Adsorción de organoazufrados a partir de gasóleo para los diferentes polímeros	60
5.15	Adsorción de organoazufrados a partir de diesel a diferentes temperaturas, para un polímero de acrilamida	61
5.16	Análisis calorimétrico del polímero de acrilamida	62

Resumen

Existen compuestos recalcitrantes al proceso de hidrodesulfuración (HDS), como son los benzotiofenos y dibenzotiofenos, con y sin sustituciones. Estos compuestos se encuentran presentes en los combustibles, y son causantes de los óxidos de azufre presentes en las emisiones de los vehículos automotores, así como de algunas industrias. Dichos óxidos sufren una serie de reacciones químicas en la atmósfera, llegando a producir ácido sulfúrico, el cual acidifica la lluvia, la nieve y neblina, ocasionando con su precipitación el fenómeno llamado *lluvia ácida*. Esta posee un pH menor a 5.5 y ocasiona grandes estragos como contaminación de ecosistemas, daños a la salud en plantas, animales y seres humanos, así como la destrucción de estructuras arquitectónicas por corrosión.

Con el fin de disminuir el contenido de azufre de los combustibles, se busca implementar nuevas tecnologías complementarias al proceso de HDS. Una de ellas podría ser el uso de materiales poliméricos adsorbentes, capaces de remover dichos compuestos. Los polímeros son materiales muy resistentes tanto física como químicamente, además de que pueden ser regenerados fácilmente.

Una buena alternativa para preparar adsorbentes con buenas propiedades es la *impresión molecular*, la cual permite crear sitios de reconocimiento dentro de matrices poliméricas mediante la adición de un templado. Estos materiales, se obtienen por polimerización por radicales libres y se utiliza un agente entrecruzante que forma la base de la matriz polimérica. Se sintetizan dos tipos de materiales, los impresos (a los cuales se les adiciona el templado) y los no impresos (sin la adición de esta molécula). Éstos últimos fungen como controles. Las composiciones de estos materiales son variadas y con características especiales para cada una de ellas. Ya procesados, los materiales se ensayan en soluciones modelo para cuantificar su capacidad de adsorción y posteriormente se utilizan en los destilados intermedios como el diesel o el gasóleo para la remoción de compuestos aromáticos de azufre.

El contenido de azufre (para las soluciones modelo) se analiza mediante cromatografía de líquidos (HPLC), y para los destilados intermedios mediante un analizador de azufre. Se discuten variables de proceso asociadas a la síntesis de este tipo de polímeros, así como aspectos importantes que debiesen tomarse en cuenta para trabajos futuros en diseño de procesos de adsorción basados en estos materiales.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

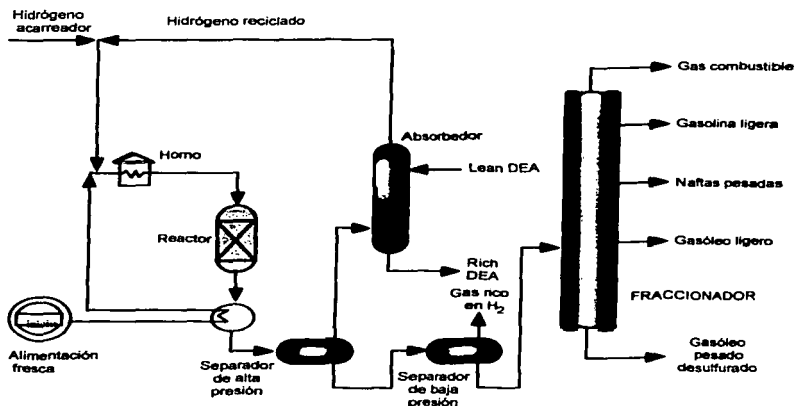
Capítulo 1

Introducción

La lluvia ácida es uno de los problemas ambientales más frecuentes en gran parte del mundo. Tuvo su origen en la Revolución Industrial y no ha dejado de empeorar desde entonces. Esta precipitación (en forma de lluvia, nieve o niebla) posee un pH menor a 5.5 y es producida por los óxidos de azufre (SO_x) (así como de nitrógeno) provenientes de las emisiones tanto de vehículos automotores (fuentes móviles) como de diferentes industrias (fuentes fijas). Estos compuestos sufren diversas reacciones con el oxígeno atmosférico, convirtiéndose en ácido sulfúrico y nítrico respectivamente, provocando impactos ambientales importantes como acidificación del agua, agotamiento del suelo, desaparición de plantas y animales, así como la corrosión de estructuras arquitectónicas (Encarta; 2000; www.ideal.es/canalagro).

Las medidas para reducir compuestos organoazufrados en las emisiones de vehículos automotores son: eliminando el azufre del combustible o desulfurando los gases emitidos.

El proceso tradicional de hidrotratamiento (**figura 1.1**) tiene como propósito primordial saturar las olefinas y/o reducir el contenido de azufre de la corriente alimentada. El hidrotratamiento es un proceso para estabilizar catalíticamente productos del petróleo y/o remover elementos no deseados de productos o corrientes de alimentación, haciéndolos reaccionar con hidrógeno. Dicha estabilización involucra la conversión de hidrocarburos insaturados (tales como las olefinas y diolefinas inestables) a parafinas, así como la remoción de elementos no deseados como son: azufre, nitrógeno, oxígeno, haluros y trazas de metales (Gary, J. H. y Handwerk, G. E.; 1994). Cuando el proceso es empleado específicamente para remover azufre, es llamado hidrosulfuración o HDS.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1.1. Representación esquemática del proceso de HDS.

Para el caso de los combustibles, existen normas ambientales que regulan el contenido máximo de azufre que deben contener. En México, la norma mexicana NOM-086-ECOL-1994 (modificada en 1997), indica un límite máximo de 500 ppm de contenido de azufre para el diesel desulfurado, mientras que para el diesel SIN de 50 ppm. En Europa, existe una propuesta de reducir el contenido de azufre en el diesel de 500 ppm a 50 ppm, para el año 2005. En el caso de Estados Unidos, se busca reducir el contenido de azufre a 15 ppm como máximo para el año 2006 (Da Costa, P., *et al*; 2002; Koltai, T. *et al*; 2002; Yang, R. T. *et al*; 2001).

Con el propósito de disminuir el contenido de azufre en los combustibles y cumplir con las especificaciones ambientales, se han llevado a cabo esfuerzos importantes de investigación a nivel mundial, con el fin de mejorar los procesos de hidrotratamiento, así como implementar procesos alternativos. Existen tecnologías que actualmente se aplican comercialmente, otras que se encuentran en etapa de prueba (para aplicarse a más tardar en el 2005) y aquellas en etapa embrionaria (las cuales se considera implementarlas dentro de 15 años).

Dentro de los procesos aplicados comercialmente, se encuentran los que combinan hidrodesulfuración en la primera etapa e hidrogenación en la segunda, de Shell SMDH (Mindherhoud, J. K. y Lucien, J. P.; 1988), SynSat SM (Tippett, T., *et al*; 1999), Topsøe, IFP [Instituto Francés del Petróleo] (Hennico, A., *et al*; 1994) y UnionFinning-UNISAR de UOP (Dolbear, G. E. y Skov, E. R.; 2000) y aquellos que combinan hidrot ratamiento con hidro craqueo como son MHUG (Lin, S. Y., *et al*; 1993) y Texaco Tri-Star (William, F., *et al*; 1993).

La tendencia que se observa para cumplir con las normas ambientales mundiales, es utilizar procesos de dos etapas (donde los catalizadores generalmente usados son de Co-Mo, Ni-Mo y de metales nobles soportados en zeolitas), implementar la HDS profunda, (Suchanek, A., *et al*; 1993; Hennico, A., *et al*; 1994), así como recurrir al "revamping" en el cual se optimizan las condiciones de proceso de HDS. El revamping consiste en la modernización de plantas existentes, ya sea adicionando un reactor o una segunda sección al proceso con el fin de aprovechar las instalaciones actuales. Una de las ventajas que presentan los procesos de dos etapas es que pueden adaptarse a través de modificaciones a los procesos existentes, lo que representa una ventaja económica.

Dentro de las tecnologías en etapa de prueba, se encuentran aquellas que utilizan principios diferentes al hidrot ratamiento y que permiten separar los compuestos más refractarios de azufre (dibenzotiofeno y sus principales homólogos sustituidos), como son adsorción y oxidación, que podrían aplicarse como procesos complementarios.

Dentro de los procesos de adsorción se encuentra el "S Zorb" desarrollándose por Phillips Petroleum Co., en el cual los compuestos azufrados se adsorben en el catalizador después de que la mezcla de alimentación-hidrógeno interactúa con el catalizador. De igual forma, se ha demostrado la utilidad de adsorbentes generados mediante las metodologías de impresión molecular, en la remoción de hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos aromáticos azufrados (Castro, B., *et al*; 2001) y nitrogenados (Kirsch, N., *et al*; 2000).

Para el caso de la oxidación se convierten los compuestos de azufre a sulfonas (mediante un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno), las cuales se separan de los hidrocarburos mediante algún disolvente de extracción. Dentro de las tecnologías, se encuentra UniPure (Les, K. S. y Romanow, S.; 2001) en donde en planta piloto han logrado 5ppm de azufre, mediante la ultra desulfurización de compuestos dibenzotiofénicos sustituidos; Sulphco, en la cual la reducción de azufre puede llegar hasta 10ppm para productos terminados como gasolina y diesel y CED de Petro Star (Chapados, D., *et al*; 2000; Gray, K. A., *et al*; 1996), donde a escala laboratorio han conseguido remover azufre a menos de 10ppm.

También en etapa de prueba, se encuentran los procesos de hidrodesulfuración ultra profunda como la tecnología JCG, en la cual el diesel es separado en dos fracciones, ligera y pesada (contiene compuestos refractarios como el 4,6-DMDBT). Cortando la fracción pesada del diesel, la reacción de desulfuración puede proceder de manera más fácil y se puede obtener un producto con menor contenido de azufre. Otro caso es un proceso de purificación para reducir azufre en destilados intermedios; este consta de una etapa de separación de la corriente de destilados intermedios que contiene dibenzotiofenos en 2 corrientes, la primera corriente contiene menos DBT que la segunda. La primera pasa a través de un reactor a presión moderada en la presencia de hidrógeno para producir una tercera corriente con menor contenido de azufre y la segunda, pasa a través de un reactor de alta presión en la presencia de hidrógeno para producir una cuarta corriente con un contenido aún menor de azufre (Wood, P.; 2000). Asimismo se prueba un proceso que consta de varias etapas (destilación, extracción líquido/líquido, separación e hidrotatamiento) para obtener combustible a partir de una carga de hidrocarburos. Este consume poco hidrógeno y se pueden aprovechar las instalaciones existentes en la refinería (Morel, F., *et al*; 1994).

Dentro de las tecnologías en etapa embrionaria, se encuentran la biodesulfuración [BDS](Dordick, J. S., *et al*; 1998; Fetzer, S.; 1998; Monticello, D. J.; 2000) en la cual han identificado varias cepas que transforman a los compuestos organoazufrados oxidándolos. El proceso resulta en la formación de un subproducto soluble en agua, que puede ser separado del combustible, y de compuestos orgánicos libres de azufre que permanecen en el combustible. Lamentablemente esta técnica se encuentra limitada por la baja actividad del biocatalizador, la degradación colateral de hidrocarburos y la toxicidad de los combustibles para las células. Como se mencionó anteriormente, los compuestos nitrogenados generan también sustancias contaminantes como los NO_x, pero además inhiben a los catalizadores de desulfuración, afectando el rendimiento de la HDS. Por ello, ha surgido un gran interés en la biodesnitrificación, la cual es un proceso en donde la eliminación de compuestos nitrogenados antes de la HDS permite alcanzar un mayor nivel de desulfuración en gasóleos intermedios y diesel. Otro proceso es la tecnología de líquidos iónicos (Bossman, A.; 2001), los cuales reaccionan con los compuestos organoazufrados del diesel, pero no con el combustible. Varias etapas de extracción reducen el contenido de azufre de un diesel sintético, aunque con un diesel real el método es menos efectivo debido a que presenta familias de compuestos de azufre más complicadas. Existe además el sistema de membranas compactas que se contraen en forma estable y no se humedecen, con el fin de suministrar oxígeno sin burbujeo permitiendo el crecimiento de las bacterias para BDS en diesel y otros combustibles.

En México, existen 18 tipos de crudo, dividiéndose la producción en dos principales usos; aquellos que presentan un contenido menor o igual al 2%, son destinados para la mezcla de exportación, y aquellos con un contenido superior al 2% se procesan para consumo nacional.

Con las propuestas internacionales que buscan obtener combustibles como el diesel con un contenido de azufre de 15ppm, existe la necesidad de encontrar el proceso idóneo para producir combustibles limpios y de bajo costo, pues se busca caminar paralelamente a lo estipulado en otros países. Por su parte, en el sistema PEMEX-Refinación existen 12 plantas con el proceso tradicional y 4 con el proceso de hidrodesulfuración profunda de las cuales 2 son diseño IMP y 2 diseño Texaco (Suchanek, A., *et al*; 1993). Para lograr cumplir con las normas ambientales, los tecnólogos evalúan la posibilidad de combinar las tecnologías mencionadas, pues piensan que los procesos de hidrotatamiento por sí solos no alcanzarán los niveles requeridos.

1.1 Justificación

Con todo esto como antecedente se busca un método alternativo para remover los compuestos organoazufrados recalcitrantes a la HDS, el cual debería ser selectivo y barato.

Como se sabe, los polímeros son materiales muy resistentes y con muy buenas propiedades. La técnica de impresión molecular para producción de matrices poliméricas de alto entrecruzamiento, constituye una buena opción para generar materiales poliméricos selectivos, los cuales presentan buena estabilidad tanto física como química. Dentro de las ventajas que presentan estos materiales es que no requieren de condiciones de operación extremas ya que pueden ser utilizados a temperaturas y presiones ambientales, además de ser fácilmente regenerados mediante el uso de algún disolvente polar como el etanol.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 *Objetivo general*

Sintetizar materiales poliméricos capaces de remover compuestos organoazufrados presentes en destilados intermedios.

2.2 *Objetivos particulares*

- i. Sintetizar copolímeros de alto entrecruzamiento, utilizando diferentes monómeros funcionales (amidas, ácidos carboxílicos, metacrilatos, derivados con grupos vinilo, etc).
- ii. Determinar la capacidad de adsorción de los diferentes materiales en soluciones modelo de dibenzotiofeno (molécula blanco) y la sulfona del dibenzotiofeno (templado).
- iii. Determinar la capacidad de adsorción de los diferentes materiales en un gasóleo ligero primario y diesel desulfurado.
- iv. Estudiar la capacidad de los materiales para regenerarse y utilizarse durante varios ciclos de adsorción.

Capítulo 3

Antecedentes

3.1 Adsorción

La adsorción es un proceso donde las moléculas de una fase gaseosa o de una solución se enlazan a un sólido o superficie líquida (Masel, R. I.; 1996). En los materiales sólidos, llamados "adsorbentes", se concentra un adsorbato. Este término se refiere al compuesto o compuestos que son transferidos de una fase a otra y que son retenidos o adsorbidos en una fase diferente a aquella en la que se encontraban disueltos inicialmente. Los materiales adsorbentes tienen la capacidad de separar gases específicos a partir de mezclas gaseosas, o bien vapores a partir de gases. También se presenta la capacidad para separar, concentrar o fijar líquidos, solutos o materiales dispersos en fases líquidas. La magnitud de la adsorción depende de la naturaleza química y física tanto del adsorbente como del adsorbato (Mantell, C. L.; 1951).

Los átomos o moléculas adsorbidas pueden ser enlazados a la superficie del sólido de diferentes maneras, ya sea por interacciones débiles o por enlaces covalentes, dando como resultado dos tipos de adsorción.

3.1.1 Adsorción Física

Este tipo de adsorción no es específico. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son fuerzas de van der Waals (Hill, C. G.; 1977), y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del orden de 0.5 a 5 Kcal/mol. El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas adsorbidas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños (Smith, J. M.; 1997).

La adsorción física no depende, de una manera definitiva, de las irregularidades en la naturaleza de la superficie, sino que, por lo general, es directamente proporcional a la extensión de la superficie o área superficial. La capacidad de adsorción no se limita a una capa monomolecular en la superficie del sólido, sino que se depositan varias capas (Smith, J. M.; 1997).

Se dice que una molécula es adsorbida físicamente si, al llevarse a cabo la adsorción, no experimenta algún cambio significativo en su estructura electrónica (Masel, R. I.; 1996).

3.1.2 Adsorción química (quimisorción)

La quimisorción es un proceso específico e involucra fuerzas de enlace mucho mayores que la adsorción física. Las especies adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas del mismo tipo que las que se presentan entre átomos en las moléculas. Por lo tanto, para que se dé una adsorción química debe de existir una interacción química entre el adsorbato y el adsorbente (Hill, C. G.; 1977).

Una interpretación más moderna es que una molécula es quimisorbida cuando la estructura electrónica de la molécula en la superficie es significativamente diferente que en la fase fluida (Masel, R. I.; 1996).

Existen dos clases de quimisorción: la de tipo activada y, menos frecuentemente la no activada. La *quimisorción activada* significa que la velocidad varía con la temperatura, de acuerdo con una energía de activación finita en la ecuación de Arrhenius (ec. 3.1). Sin embargo, en algunos sistemas, la quimisorción se verifica con gran rapidez, lo que sugiere una energía de activación cercana a cero. A ésta se le llama *quimisorción no activada*. Es muy frecuente que para un determinado sistema la quimisorción inicial sea no activada, mientras que las últimas etapas del proceso son lentas y dependen de la temperatura, lo cual implica una adsorción activada (Smith, J. M.; 1997).

$$k = Ae^{-(E_a / RT)} \quad (3.1)$$

La ecuación 3.1 es la ecuación de Arrhenius mencionada, donde k es la constante de velocidad, A el factor de frecuencia, E_a la energía de activación, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta (Brown, T. L., *et al*; 1993).

Una característica importante de la quimisorción es que su magnitud no excederá de manera apreciable a la que corresponde a una capa monomolecular.

3.1.3 Criterios para diferenciar entre quimisorción y adsorción física.

En la práctica, se puede distinguir bien entre la quimisorción y la adsorción física basándose en las evidencias experimentales. Sin embargo, es frecuentemente necesario considerar algunos criterios para llevar a cabo la clasificación.

1. La magnitud del cambio de entalpía que acompaña al proceso de adsorción, ya que el calor de adsorción es considerado como una medida directa de la fuerza de las interacciones adsorbato y adsorbente (Ruthven, D. M.; 1984). La energía de activación de la adsorción física es, por lo general, inferior a 5 kcal/mol. En cambio para la quimisorción es significativamente más grande. Por lo regular se encuentra entre las 10 y 50 kcal/mol.

2. La velocidad a la cual ocurre el proceso y, en particular la dependencia de la velocidad con la temperatura. La adsorción física ocurre tan rápido que la velocidad observada es limitada por la velocidad a la que las moléculas son transportadas a la superficie, y no por el proceso de adsorción en sí mismo. Por su parte, la quimisorción puede ocurrir a velocidades comparables a las de la adsorción física o puede ser más lenta, dependiendo de las temperaturas involucradas.

3. El efecto de la temperatura sobre la cantidad adsorbida. Para la adsorción física la cantidad adsorbida siempre decrece conforme aumenta la temperatura. Para la quimisorción, existe lo contrario, a elevadas temperaturas se da una mayor adsorción (Hill, C. G.; 1977). También es posible que ocurran simultáneamente ambos fenómenos en la misma superficie. Aunque este hecho dificulta el poder generalizar el efecto de la temperatura con la cantidad adsorbida, pues existen distintos comportamientos para diferentes sistemas adsorbente-adsorbato.

4. El grado de especificidad en la interacción adsorbato-adsorbente. La adsorción física es no específica, debido al tipo de interacciones que el fenómeno involucra. En cambio, la quimisorción se considera una reacción química confinada a la superficie de un sólido. La quimisorción puede llevarse a cabo solamente si el adsorbato es capaz de formar enlaces químicos con el adsorbente puesto que se trata de una reacción química altamente específica a la naturaleza de las especies involucradas. Por ello, está limitada a un máximo de una monocapa de moléculas en la superficie del adsorbente (Hill, C. G.; 1977).

La adsorción física y química pueden ocurrir simultáneamente, pero cualquier capa adsorbida más allá de la primera, será por adsorción física. La adsorción física es fácilmente reversible. Además, la adsorción y desorción alternadas pueden llevarse repetidamente sin cambiar el carácter de la superficie del adsorbato. La quimisorción puede o no ser reversible.

3.1.4 Adsorción en fase líquida

A pesar de que la adsorción en fase líquida es de gran importancia industrial, ésta ha sido mucho menos estudiada que la adsorción en fase vapor. Se ha observado que no existe diferencia entre la adsorción en fase líquida y en fase vapor, puesto que la concentración en el equilibrio de la fase adsorbida con un líquido debe ser precisamente la misma que aquella en equilibrio con el vapor saturado (Ruthven, D. M.; 1984).

Los principales usos de la adsorción en fase líquida incluyen (Perry, R. H., *et al*; 1992; McCabe, W. L., *et al*; 1991):

- La decoloración, el tefido o el desengomado de combustibles y lubricantes, disolventes orgánicos y aceites vegetales y animales.
- La recuperación de productos químicos biológicos (antibióticos, vitaminas, saborizantes) procedentes de caldos de fermentación o extractos de plantas.
- La clarificación de los alimentos y los productos farmacéuticos.
- La decoloración de las mieles crudas de azúcar.
- La purificación de efluentes de proceso para control de la contaminación.
- El tratamiento del suministro de agua para la remoción o modificación de olores, sabor o color.
- La separación de hidrocarburos isoméricos aromáticos o alifáticos.
- La separación de agua de líquidos orgánicos.
- La recuperación de productos de reacción que no son fácilmente separables por destilación o cristalización.

3.1.5 Adsorbentes

La capacidad de adsorción reversible de sólidos porosos fue reconocida desde el siglo XVIII, pero la aplicación a gran escala en procesos de separación y purificación es relativamente reciente (Ruthven, D. M.; 1984). Los adsorbentes se utilizan en una gran cantidad de procesos. Dentro de ellos se encuentran principalmente los de purificación, donde el adsorbato es un compuesto indeseable que se presenta en bajas concentraciones, no tiene valor económico y frecuentemente no desea recuperarse. El adsorbente es generalmente un sólido extremadamente poroso con gran superficie interna, la superficie externa es solamente una pequeña parte de la superficie total. La cantidad de material adsorbido por gramo de adsorbente en el equilibrio depende de la temperatura, la presión, y la naturaleza del adsorbente, la preparación e historia de uso del adsorbente, así como la naturaleza química del adsorbato (Mantell, C. L.; 1951).

La magnitud del área superficial, la estructura de la superficie, el tamaño y distribución de los poros, la "limpieza" de la superficie, los procesos de activación o preparación de los adsorbentes y el tamaño de partícula son factores que también juegan un papel muy importante en la adsorción.

La influencia del tamaño de partícula en la capacidad de adsorción puede explicarse analizando la subdivisión de un material sólido en partículas más pequeñas, las cuales dan como resultado un aumento en la extensión de la superficie (razón área/volumen), como puede verse en la siguiente tabla (Toral, M. T.; 1973).

Tabla 3.1. Influencia de la subdivisión de un material en la extensión de la superficie.

Número de cubos	Longitud del lado	Área de la superficie total	Superficie específica
1	1 cm	6 cm ²	6
10 ³	0.1 cm	60 cm ²	60
10 ⁶	0.001 cm	600 cm ²	600
10 ⁹	0.01mm	6000 cm ²	6 000
10 ¹²	1 μm	6 m ²	60 000
10 ¹⁵	0.1 μm	60 m ²	600 000

Cuando la superficie del cubo original (6cm²), con una superficie específica de 6, se divide en cubos de dimensiones tales que dan al sólido característica de partículas en un sistema disperso, se pasa de 6 cm² a 60-60 000 m², con una superficie específica de 600 000 a 60 000 000. Si además el sólido es de estructura porosa o capilar, el aumento es aún mayor. Con esto, puede decirse que entre más fino sea el adsorbente, tendrá un área superficial mucho mayor, lo cual influirá directamente en la capacidad de adsorción.

Además del tamaño de partícula existen otros tres factores igualmente importantes (Slejko, F. L.; 1985):

1. Características del adsorbato

El carácter químico del adsorbato es muy importante pues determina el tamaño así como la configuración de la molécula a ser adsorbida. Las fuerzas causantes de que el adsorbato migre a la superficie del adsorbente son función de la concentración, por lo tanto la adsorción en sistemas que contienen altas concentraciones de adsorbato poseerá un mayor equilibrio que aquellas en las cuales la concentración sea más baja. Conforme el tamaño de la molécula aumenta, generalmente la solubilidad decrece. Por lo tanto, si una molécula es poco soluble, tendrá mayor afinidad por superficies sólidas que por la fase fluida y tenderá a concentrarse en dichas superficies.

Como regla general, puede decirse que la capacidad de adsorción aumenta conforme la solubilidad del adsorbato decrece (Torral, M. T.; 1973), aunque existen sus excepciones.

También la capacidad de adsorción depende de la porosidad del material ya que moléculas muy grandes no penetrarán en los poros del adsorbente. Además si el poro es muy pequeño la difusión de la solución será más lenta, lo cual repercutirá en el tiempo requerido para llegar al equilibrio de adsorción.

2. Características del adsorbente

De igual forma, las propiedades físicas y químicas del adsorbente son muy importantes. Dentro de las propiedades químicas se encuentran el grado de ionización de la superficie del adsorbente, los tipos de grupos funcionales presentes en el adsorbente y el grado al cual estas propiedades cambian por el contacto con la solución. Las propiedades físicas son igualmente importantes. Por ejemplo, el adsorbente puede estar en forma de gránulos o partículas que poseen una densidad cercana o muy diferente a la de la solución a ser tratada, o también en polvo muy fino el cual será fácilmente suspendido en la solución a ser tratada.

3. Características de la solución

Las tres principales características que tienen un impacto en la capacidad de adsorción son el pH de la solución, la temperatura y la presencia de otros compuestos compitiendo con el adsorbato. La presencia y/o concentración de iones hidrógeno (H^+) en la solución afectará tanto las características químicas del adsorbato como del adsorbente. Esto es porque algunos adsorbentes tienen afinidad por iones H^+ o OH^- , lo cual puede afectar directamente el pH de la solución así como la solubilidad y la capacidad de adsorción. Por su parte, la temperatura tiene dos principales efectos en la adsorción. La velocidad de adsorción usualmente se incrementa a altas temperaturas debido al incremento de la difusión de las moléculas de adsorbato, de la solución hacia el adsorbente. Además, la solubilidad y la adsorción son inversamente dependientes, como la temperatura afecta la solubilidad, esto afectará la magnitud de la adsorción.

Pocos adsorbentes son selectivos para compuestos específicos. Por lo tanto, todos los compuestos adsorbibles presentes en la solución, competirán por los sitios de adsorción.

En muchas aplicaciones el re-uso del adsorbente mediante una regeneración es un factor necesario por la implicación económica que tiene en el proceso. La regeneración de adsorbentes puede llevarse a cabo con calor, cambio químico o acción de un solvente.

3.1.6 Tipos de adsorbentes y usos

En general existen dos tipos de adsorbentes, dependiendo de la polaridad de su superficie: hidrofílicos e hidrofóbicos. Algunos ejemplos de los adsorbentes polares (llamados hidrofílicos) son aluminosilicatos (zeolitas), alúmina porosa, sílica gel o sílica-alúmina. Los adsorbentes carbonáceos, algunos polímeros sintéticos adsorbentes y silicatos son adsorbentes no polares (hidrofóbicos) los cuales tienen mayor afinidad con las fases orgánicas que con el agua (Susuki, M.; 1990).

En la **figura 3.2** se presentan algunas propiedades de los adsorbentes más utilizados industrialmente. De igual forma se mencionan ciertas características, así como sus principales usos.

A. Alúmina activada

La alúmina activada (alúmina porosa) usada como adsorbente es principalmente la γ -alúmina. Es una forma de óxido de aluminio, preparada directamente de la bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Es comúnmente usada como desecante para el secado de aire caliente o corrientes de gas (Ruthven, D. M.; 1984), así como para la remoción de gases polares de corrientes de hidrocarburos (Susuki, M.; 1990).

B. Zeolita

La zeolita es un aluminosilicato que consiste de ensambles tetraédricos de SiO_4 y AlO_4 , unidos en arreglos regulares compartiendo átomos de oxígeno. Estos conforman una red cristalina abierta que contiene poros de dimensiones moleculares, dentro de los cuales las moléculas hospederas pueden penetrar. La principal característica que distingue a las zeolitas de otros adsorbentes microporosos es que no presentan distribuciones de tamaño de poro, debido a la uniformidad de la red cristalina. La relación Si/Al siempre es mayor a 1. La transición de una zeolita hidrofílica a una hidrofóbica ocurre normalmente a una relación Si/Al entre 8 y 10. Por lo tanto una zeolita rica en aluminio tendrá mayor afinidad por moléculas polares (Ruthven, D. M.; 1984).

Existen más de 30 tipos de cristales de zeolita encontrados en minas naturales, aunque otros tipos son sintetizados industrialmente (Ruthven, D. M.; 1984; Susuki, M.; 1990):

a) **Zeolita tipo A.** La zeolita 4A contiene un ion Na permite el paso de moléculas menores a 4Å; cuando el ion sodio es cambiado por un ion potasio disminuye la apertura a 3Å (zeolita 3A). Igualmente si se introduce un ion Ca, la apertura llega a ser de 5Å (zeolita 5A).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Material y empleo	Forma de las partículas*	Intervalo de diámetro, malla estándar U.S.†	Porosidad interna γ , %	Densidad masiva seca, %	Diámetro promedio del poro, μm	Área de la superficie	Capacidad de sorción, kg/kg (seco)
Alúminas							
Baja porosidad (sorbetes de fluoruro)	G, S	8-14, etc.	40	0.70	~7	0.32	0.20
Alta porosidad (secado, separaciones)	G	Varios	57	0.85	4-14	0.25-0.36	0.25-0.33
Desecante, CaCl_2 recubierta	G	3-8, etc.	30	0.91	4.5	0.2	0.22
Bauxita activada	G	8-20, etc.	35	0.85	5	0.1-0.2
Alúminas cromatográficas	G, P, S	80-200, etc.	30	0.93	-0.14
Silicatos y aluminosilicatos							
Mallas moleculares							
Tipo 3A (dehidratación)	S, C, P	Varios	~30	0.62-0.68	0.3	-0.7	0.21-0.23
Tipo 4A (dehidratación)			~32	0.61-0.67	0.4	-0.7	0.22-0.26
Tipo 5A (separaciones)			~34	0.60-0.66	0.5	-0.7	0.23-0.28
Tipo 13X (purificación)			~38	0.58-0.64	1.0	-0.6	0.25-0.36
Mordente (secado ácido)			0.88	0.3-0.8	0.12
Cebada (secado ácido)			0.72	0.4-0.5	0.20
Gel de sílice (secado, separaciones)	G, P	Varios	38-48	0.70-0.82	2-5	0.6-0.8	0.35-0.50
Silicato de magnesio (decoloración)	G, P	Varios	~33	-0.50	0.18-0.30	
Silicato de calcio (eliminación de ácidos grasos)	P	75-80	-0.20	-0.1	
Arcilla usada con ácido (refinación del petróleo, producción elemental)	G	4-8		0.85		
Tierra de Fuller (igual)	G, P	<200	0.80			
Tierra de diatomáceas	G	Varios	0.44-0.50	-0.002	
Carbones							
A base de conchas	G	Varios	60	0.45-0.55	2	0.8-1.6	0.40
A base de madera	G	Varios	~80	0.25-0.30	0.8-1.8	-0.70
A base de petróleo	G, C	Varios	~80	0.45-0.55	2	0.9-1.3	0.3-0.4
A base de turba	G, C, P	Varios	~55	0.30-0.50	1-4	0.8-1.6	0.5
A base de lignito	G, P	Varios	70-85	0.40-0.70	3	0.4-0.7	0.3
A base de carbón bituminoso	G, P	8-30, 12-40	60-80	0.40-0.60	2-4	0.9-1.2	0.4
Polímeros orgánicos							
Poliestireno (eliminación de sustancias orgánicas, por ejemplo, fecal, recuperación de anestésicos)	S	20-60	40-50	0.64	4-9	0.3-0.7	
Ester poliacrílico (purificación del agua de desmenuamiento de la pulpa de papel, recuperación de anestésicos)	G, S	20-60	30-55	0.65-0.70	10-25	0.15-0.4	
Resinas fenólicas (también la amina fenólica) (decoloración y decoloración de soluciones)	G	16-50	45	0.42	0.08-0.12	0.45-0.55

* Formas: C, cilindros cilíndricos; F, botellas flocculantes; G, granules; P, polvo; S, esférica.

† Los diámetros de las mallas estándar U.S. (dados entre paréntesis) corresponden a los siguientes diámetros en milímetros: (3) 6.75, (4) 4.76, (8) 2.98, (12) 1.68, (14) 1.41, (16) 1.19, (20) 0.841, (30) 0.595, (40) 0.420, (50) 0.297, (60) 0.250, (80) 0.177, (200) 0.074.

Figura 3.1. Propiedades físicas de los adsorbentes más utilizados industrialmente (Perry, R. H., et al; 1992).

b) **Zeolitas tipo X y Y.** Las zeolitas X posee una relación Si/Al entre 1-1.5 y de 1.5-3.0 para Y. En general este tipo de zeolitas tienen ventanas más grandes (aperturas).

Las zeolitas se utilizan como agentes desecantes, separación de mezclas de hidrocarburos (Treybal, R. E.; 1996), desodorantes, intercambiadores iónicos, y en la purificación de agua especialmente para remover iones amonio (Susuki, M.; 1990).

C. Sílica gel

La sílica gel pura (SiO_2) es un material no polar químicamente inactivo, pero cuando contiene un grupo funcional hidroxilo (grupo silanol) la superficie llega a ser muy polar e hidrofílica (Susuki, M.; 1990), con capacidad para adsorber agua, alcoholes, fenoles y aminas (Ruthven, D. M.; 1984). Su principal uso es en la deshumidificación de gases tales como el aire e hidrocarburos.

D. Tierras de Fuller

Son arcillas naturales, principalmente silicatos de aluminio y magnesio. Los tamaños van desde gránulos hasta polvos finos. Se utilizan principalmente para decolorar, neutralizar y secar productos del petróleo como aceites lubricantes, querosenos y gasolinas (Treybal, R. E.; 1996).

E. Carbón activado

Los carbones activados utilizados industrialmente son preparados a partir de materiales que contienen carbón, tales como antracita, lignita, madera, cáscara de nuez, petróleo y en ocasiones polímeros sintéticos. La superficie del carbón es esencialmente no polar, pero la oxidación de la misma puede provocar una ligera polaridad. Como resultado los adsorbentes de este tipo tienden a ser hidrofóbicos y organofílicos (Ruthven, D. M.; 1984), aunque son susceptibles a problemas de adsorción competitiva (Slejko, F. L.; 1985).

Las siguientes variantes del carbón activado (Ruthven, D. M.; 1984; Susuki, M.; 1990) son:

- Pulverizado
- Granular
- Con capacidad de tamizado molecular
- De fibra

Entre los usos más comunes se encuentran decoloración en procesos alimenticios, desulfuración de efluentes gaseosos, remoción de sustancias orgánicas, separación de nitrógeno y oxígeno del aire y recuperación de solventes.

F. Polímeros adsorbentes

Los adsorbentes poliméricos sintéticos han encontrado una infinidad de usos selectos, entre ellos se encuentra la remoción de compuestos orgánicos (Slejko, F. L.; 1985) y la adsorción selectiva de iones metálicos (Salamone, J. C.; 1996) a partir de sistemas acuosos. Los polímeros con estructura tridimensional poseen una matriz porosa, un incremento en el entrecruzamiento del material polimérico da como resultado una mayor estabilidad a la oxidación haciéndolo más durable. Estos materiales poliméricos pueden ser de dos tipos, de acuerdo al monómero utilizado. Los fabricados a partir de aromáticos insaturados como estireno y divinilbenceno (útiles para solutos orgánicos) y los fabricados a partir de ésteres acrílicos [adecuados para solutos más polares] (Treybal, R. E.; 1996). Dentro del primer tipo se encuentran la Amberlita® XAD-2, la Amberlita® XAD-4, Dow XFS 4257 y Duolita ES-865. Mientras que la Amberlita® XAD-7 y la Amberlita® XAD-8 forman parte del segundo grupo (Slejko, F. L.; 1985).

Otros materiales poliméricos utilizados como adsorbentes son las llamadas resinas de intercambio iónico. Estas presentan adsorción selectiva para ciertos iones metálicos como Mg, Ca, Fe(III), Hg, Ag y Co entre otros. Los grupos funcionales (dentro de la matriz polimérica) responsables de la capacidad de adsorción, contienen átomos donadores de electrones como O, N o S. Dentro de dichos grupos tenemos: ácido fosfórico, ácido iminodiacético, ácido amino fosfórico, tioles, tioureas, etc. Estas resinas se utilizan principalmente para remover iones calcio y magnesio, iones uranilo, cationes polivalentes, e iones mercurio, plata y oro de sistemas acuosos. Algunos ejemplos de resinas adsorbentes son Chelex 100, Eporas MX-10, Uniselec UR-3300, Bio-Rex 63 y Ligandex E. Estos materiales son utilizados en columnas empacadas (Salamone, J. C.; 1996).

G. Otros adsorbentes

Existen otros adsorbentes como el hueso carbonizado y los óxidos metálicos. El primero se obtiene de huesos de animales y se cree que los grupos funcionales del hidróxido de calcio provenientes de la materia animal le dan una mejor capacidad de adsorción que la que posee el carbón activado. Por su parte los óxidos metálicos utilizados como adsorbentes son el óxido de magnesio, el óxido de titanio, óxido de zirconio y el óxido de cerio.

El óxido de magnesio es utilizado para remover color, ácidos y compuestos sulfurados de gasolinas y solventes, con propósitos de limpieza. Los óxidos metálicos de cuatro valencias (titanio, zirconio, cerio) se utilizan para remover aniones de fases acuosas (Susuki, M.; 1990).

3.2 Polímeros

Los adsorbentes que se usaron en este trabajo de tesis son materiales copoliméricos de alto entrecruzamiento producidos mediante un mecanismo de radicales libres. A continuación se da una explicación general sobre el procedimiento que se sigue para la producción de este tipo de materiales.

3.2.1 Mecanismos de polimerización

Los dos principales mecanismos de polimerización de acuerdo con Carothers (Flory, P. J.; 1978) son:

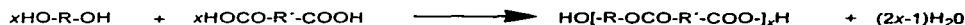
- a) Polimerización por condensación
- b) Polimerización por adición

Esto lo hizo basándose en si la unidad de repetición del polímero contiene los mismos átomos que el monómero o no (Seymour, R. B. y Carraher, C. E.; 1995).

3.2.1.1 Polimerización por condensación (etapas)

Los polímeros de condensación son aquellos en los que la unidad repetitiva de la cadena de polímero carece de algunos átomos presentes en el monómero del que está formado (Billmeyer, F. W.; 1971; Cowie, J. M. G.; 1991). En la obtención del polímero, la condensación toma lugar entre dos moléculas para producir una más grande, con la posible eliminación de una molécula pequeña (Cowie, J. M. G.; 1991). El tipo de producto formado es determinado por la funcionalidad (número de grupos funcionales reactivos por molécula) de los monómeros. Monómeros monofuncionales dan solamente productos de bajo peso molecular. Los monómeros bi funcionales dan polímeros lineales y los poli funcionales con más de dos grupos funcionales por molécula, dan polímeros ramificados o entrecruzados [tridimensionales] (Billmeyer, F. W.; 1971; Ravve, A.; 1995).

Como ejemplo tenemos la formación de un poliéster:



Este se forma por reacciones típicas de condensación entre monómeros bifuncionales con la eliminación de agua. La reacción continúa hasta que alguno de los reactivos se termine.

El peso molecular de los polímeros obtenidos mediante este mecanismo crece lentamente, conforme aumenta el tiempo de reacción, debido a la formación escalonada de las cadenas. Por esto se necesitan tiempos de reacción largos para obtener pesos moleculares elevados.

Dentro de los polímeros de condensación se encuentran el nylon, el poliuretano, el poliéster, el policarbonato, las resinas de fenolformaldehído y los polisiloxanos (Seymour, R. B. y Carraher, C. E.;1995).

3.2.1.2 Polimerización por adición (en cadena)

Los polímeros de adición son aquellos en los que no existe pérdida de moléculas pequeñas (la unidad de repetición tiene los mismos átomos que el monómero). La polimerización se lleva a cabo a partir de monómeros insaturados e implica una reacción en cadena que comprende algún tipo de centro activo (Billmeyer, F. W.; 1971). Este es responsable del crecimiento de las cadenas y puede ser un catión, un anión o un radical libre. En la polimerización por adición son esenciales tres etapas:

- **Iniciación**—Creación del centro activo
- **Propagación**—Adición de más monómero en el extremo de una cadena en crecimiento
- **Terminación**—Desaparición del centro activo

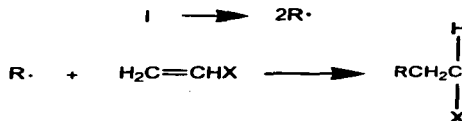
En este tipo de polimerización se forma rápidamente el alto polímero y el peso molecular cambia poco en el transcurso de la reacción. Por lo tanto, los tiempos de reacción largos conducen a elevados rendimientos pero afectan poco el peso molecular.

Dentro de los polímeros de adición comercialmente importantes se encuentran el poliacrilonitrilo, el poliacetato de vinilo, el policloruro de vinilo (PVC), politetrafluoroetileno (teflón), el polietileno, el poliestireno, el polimetacrilato de metilo y el polipropileno (Seymour, R. B. y Carraher, C. E.;1995).

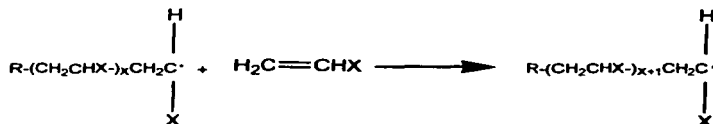
3.2.1.2.1 Polimerización por radicales libres

Para el caso de los radicales libres, éstos pueden ser iniciados por descomposición térmica de peróxidos o hidroperóxidos orgánicos, descomposición fotolítica de compuestos enlazados covalentemente, reacciones de oxidación-reducción e iniciación electroquímica. La polimerización se lleva a cabo mediante las etapas mencionadas (Billmeyer, F. W.; 1971):

Iniciación. En esta se contemplan dos reacciones. La primera es la producción de radicales libres. El caso más usual es una disociación homolítica de un iniciador o catalizador I para producir un par de radicales R· (Odian, G.; 1991). Cuando se generan los radicales libres en la presencia de un monómero vinílico, éstos se adicionan al doble enlace de la molécula de monómero y se genera otro radical.

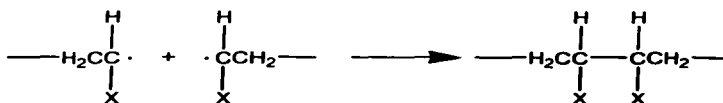


Propagación. El radical formado en la etapa de iniciación es capaz de adicionarse sucesivamente a monómeros para propagar la cadena: En cada adición se crea un nuevo radical el cual tiene la misma identidad que el previo, solo que es más largo que la unidad de monómero.



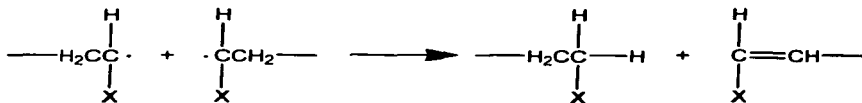
Terminación. La propagación continúa hasta que el centro activo se destruye, lo cual puede ser mediante dos formas (Billmeyer, F. W.; 1971; Cowie, J. M. G.; 1991).

Combinación o asociación:



Donde se da una reacción bimolecular entre radicales. Y

Desproporción:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En donde se producen dos moléculas de polímero, una saturada y otra insaturada. La terminación puede además ocurrir mediante una mezcla de combinación y desproporción.

Aunque las tres etapas son necesarias y suficientes, pueden además ocurrir otros procesos durante la polimerización como:

Transferencia de cadena. Es un proceso en el cual una cadena en crecimiento se convierte en un polímero muerto tomando un grupo de alguna otra especie (disolvente, iniciador, monómero u otro polímero) creando así otra posición activa (Billmeyer, F. W.; 1971; Cowie, J. M. G.;1991; Rodríguez, F.; 1984). Cuando la transferencia se da al polímero o al monómero con la subsiguiente polimerización del doble enlace se conduce a la formación de moléculas ramificadas. Además existen polimerizaciones en las cuales se adicionan agentes de transferencia cuando se desea reducir el peso molecular.

Inhibición y retardo. Existen sustancias capaces de reaccionar con los radicales libres para formar productos incapaces de adicionar monómeros. A dichas moléculas se les llama retardadores. Si el retardador es muy eficaz, no pueden formarse polímeros dando como consecuencia una inhibición. Normalmente el oxígeno disuelto actúa como inhibidor, por ello las polimerizaciones de radicales libres generalmente se llevan a cabo en atmósferas inertes (Rodríguez, F.; 1984).

Dentro de los iniciadores más utilizados se encuentran el 2,2'-Azo,bis-isobutironitrilo (AIBN), el 2,2'-Azo,bis-(2,4-dimetilpentanonitrilo), el peróxido de benzoilo (BPO) y el 1,1'-Azo,bis-(ciclohexanocarbonitrilo) (Odian, G.; 1991). La velocidad de descomposición de éstos depende del disolvente y de la temperatura de polimerización (Seymour, R. B. y Carraher, C. E.;1995).

3.2.2 Procesos de polimerización

Las polimerizaciones pueden llevarse a cabo en dos tipos de sistemas: homogéneo y heterogéneo, de acuerdo a la fase en la que se encuentre la mezcla de polimerización (Odian, G.; 1991; Seymour, R. B. y Carraher, C. E.;1995). Los diversos tipos de sistemas de polimerización se describen en la **tabla 3.3**.

Tabla 3.2. Sistemas de polimerización de acuerdo a la fase presentada en la mezcla de polimerización.

RELACIÓN DE FASE MONÓMERO-POLÍMERO	POSICIÓN DEL MONÓMERO	
	Continuo	Disperso
Homogénea	En disolución, en estado sólido, en bloque	En suspensión
Heterogénea	En bloque con precipitación del polímero	En emulsión En suspensión con precipitación del polímero

Tabla 3.3. Tipos de sistemas de polimerización (Seymour, R. B. y Carraher, C. E.;1995).

Tipo	Ventajas	Inconvenientes
Homogéneo		
En bloque limitado	Equipos sencillos	Puede ser necesaria la disolución y posterior precipitación para la purificación o la fabricación. Puede ser necesaria la reducción a un tamaño de partícula utilizable. Control térmico difícil. Amplia distribución de pesos moleculares.
En bloque continuo	Control térmico más fácil Distribución de pesos moleculares más estrecha	Necesita el reciclado del reactivo. Puede ser necesaria la disolución y posterior precipitación para la purificación y/o la fabricación. Requiere equipos más complicados. Puede ser necesaria la reducción a un tamaño de partícula utilizable.
En disolución	Agitación fácil Puede permitir la formación de cadenas más largas Control térmico fácil	Es necesaria una cierta agitación. Es necesaria la eliminación y reciclado del disolvente. Requiere la recuperación del polímero. La transferencia de cadena con el disolvente puede ser nociva.
Heterogéneo		
En emulsión	Control térmico fácil Agitación fácil El látex producido puede ser de utilización directa Posibles velocidades de polimerización altas Es posible controlar el peso molecular Posibles tamaños pequeños de partícula Utilizable para producir productos pegajosos, blandos y sólidos	El polímero puede requerir una limpieza y purificaciones adicionales. Es difícil adicionar los coagulantes incrustados, los emulsificadores, los surfactantes, etc. A menudo es necesaria una agitación rápida.
Precipitación	El peso molecular y la distribución de pesos moleculares son controlables mediante el control del entorno de polimerización	Puede requerir la disolución y reprecipitación del producto para eliminar materias no deseadas. La precipitación puede limitar el peso molecular, no permitiendo la formación de productos de peso molecular muy elevado.
En suspensión	Agitación fácil Producto de mayor pureza que el obtenido por emulsión	Sensible a la agitación. Tamaño de partícula difícil de controlar.

En general puede decirse que son cuatro sistemas: en masa (bloque), en disolución, en emulsión y en suspensión. Las polimerizaciones por radicales libres pueden llevarse a cabo mediante los cuatro sistemas. Mientras que las de condensación, sistemas iónicos y de complejos de coordinación se llevan a cabo en masa o en disolución (Seymour, R. B. y Carraher, C. E.;1995).

3.3 Impresión molecular

El reconocimiento molecular es crucial para el funcionamiento de sistemas vivos, donde las macromoléculas biológicas incluyendo proteínas, ácidos nucleicos, y sacáridos juegan papeles decisivos en actividades biológicas (Takeuchi, T. y Haginaka, J.; 1999).

Puesto que el reconocimiento debe estar basado en interacciones simples entre especies químicas, la síntesis de moléculas artificiales capaces de reconocimiento ha marcado un gran interés en este campo de la química. Una técnica alternativa para sintetizar moléculas huésped capaces de reconocer especies hospederas es la llamada "impresión molecular" (Shea, K.; 1994; Wulff, G.; 1995).

El concepto de impresión molecular fue introducido por Linus Pauling alrededor de 1940, pero realmente se les atribuye a Wulff y Sarhan en 1972 quienes imprimieron anticuerpos artificiales (Bartsch, R. A. y Maeda, M.; 1998).

Esta técnica permite la formación de sitios de reconocimiento específicos en matrices poliméricas, mediante el uso de templados. La molécula de templado se asocia con un monómero funcional para formar un complejo, el cual se "congelará" mediante una polimerización (por radicales libres) con un alto grado de entrecruzamiento (figura 3.3). Una vez que se remueve el templado, se forman las cavidades dentro de la matriz polimérica dando como consecuencia los sitios específicos de reconocimiento, que han memorizado las características espaciales y preferencias de enlace del templado.

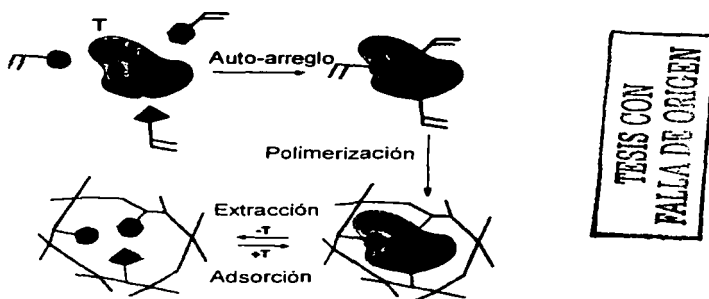


Figura 3.2. Representación esquemática de la técnica de impresión molecular.

La técnica ha sido aplicada exitosamente a la creación de sitios de reconocimiento en polímeros sintéticos para varios tipos de moléculas orgánicas pequeñas (Andersson, L. I., *et al*; 1995; Viatakis, G., *et al*; 1993), iones inorgánicos (Kempe, M. y Mosbach, K.; 1995a) y algunas macromoléculas biológicas (Glad, M., *et al*; 1985; Kempe, M. y Mosbach, K.; 1995b). Los polímeros impresos molecularmente han sido usados como fases estacionarias en separaciones cromatográficas de moléculas, incluyendo aquellas que tienen diferencias estructurales muy pequeñas (por ejemplo isómeros ópticos), para separaciones iónicas y moleculares por adsorción selectiva, como entidades de reconocimiento en sensores e inmunoensayos y como catalizadores (Ramström, O. y Mosbach, K.; 1999; Bartsch, R. A. y Maeda M.; 1998).

3.3.1 Metodologías de Impresión

En general, los procesos de impresión molecular pueden ser clasificados en dos grupos dependiendo del tipo de interacción que exista entre la molécula de templado (huésped) y la del monómero funcional (hospedero):

- a) Impresión covalente
- b) Impresión no-covalente

El sistema covalente emplea un complejo templado-monómero formado mediante enlaces covalentes reversibles. La principal desventaja que presenta esta técnica es la de no ser muy flexible en cuanto a opciones de especies químicas.

Para los sistemas de impresión no-covalente, las interacciones incluyen puentes de hidrógeno e interacciones electrostáticas, entre otras.

En la impresión molecular en general, un factor importante es el uso de un agente entrecruzante, ya que el tipo y calidad de éste son factores críticos para alcanzar alta afinidad, así como el uso de un solvente porogénico, ya que nos da una estructura porosa, creando así vías de acceso hacia los sitios impresos.

3.3.2 Configuraciones

Los polímeros impresos molecularmente pueden ser preparados en una variedad de configuraciones.

La "clásica" es la síntesis de polímeros microporosos "en bloque"; esto quiere decir que al polimerizar se forma un bloque de la forma del recipiente que contiene al polímero, el cual es subsecuentemente pulverizado a un tamaño de partícula de aproximadamente 25 μm (Mosbach, K. y Haupt, K.; 1998). Estas partículas pueden ser usadas directamente como medio de separación en cromatografía (Andersson, L., *et al*; 1990) y en otras aplicaciones como en electroforesis capilar (Vlatakis, G., *et al*; 1993, Takeuchi, T. y Haginaka, J.; 1999).

Otro formato para imprimir polímeros son películas delgadas o membranas (Wang, H. Y., *et al*; 1997), particularmente si el polímero está proyectado como elemento de reconocimiento en un sensor, o va a ser depositado en forma de película delgada sobre la superficie del transductor (Hedborg, E., V., *et al*; 1993). También pueden sintetizarse en emulsión o suspensión, con las que se obtienen partículas esféricas, evitando el trabajo de pulverizado (Yoshida, M., *et al*; 1999).

3.3.3 Propiedades

Debido a su alta naturaleza polimérica de alto entrecruzamiento, estos materiales son resistentes no solo a esfuerzos mecánicos, presiones altas y temperaturas elevadas, sino también a ácidos, bases, solventes orgánicos, así como a iones metálicos, además de que son materiales de bajo costo (Yu, C. y Mosbach, K.; 1998). Además pueden ser almacenados en un ambiente seco y temperaturas ambientales por muchos años, y si es necesario, ser regenerados y reutilizados más de 100 veces, sin perder su memoria molecular (Fischer, L., *et al*; 1991).

3.3.4 Especificidad

La especificidad de un material impreso molecularmente es una medida de su capacidad para distinguir un compuesto particular de otros similares. Muchos factores influyen sobre la especificidad de estos materiales: el primero y más destacado es la calidad del sitio de reconocimiento, la cual está relacionada con la estabilidad del complejo en las etapas de auto-arreglo y polimerización. En segundo lugar, se encuentra el solvente utilizado para la polimerización, ya que este puede incrementar o desestabilizar las interacciones específicas y en tercer lugar tenemos a la presión y temperatura que también pueden influir.

3.3.5 Impresión molecular no-covalente

El primer ejemplo de impresión no-covalente fue dado por Dickey quien imprimió sílica gel con series homólogas de tinturas (Bartsch, R. A. y Maeda, M.; 1998).

En una de las rutas más simples de impresión, un templado (usualmente la molécula blanco a ser reconocida) y un monómero funcional se asocian en un auto-arreglo en solución, seguidos por una copolimerización con un agente entrecruzante (Selligren, B.; 1997; Mayes, A. G., *et al*; 1997). Después del triturado y tamizado del polímero resultante, el templado es removido mediante un proceso simple de lavado.

Un monómero funcional típico para este tipo de impresión es el ácido metacrílico (Selligren, B.; 2001; Bartsch, R. A. y Maeda, M.; 1998), el cual ha sido utilizado para una variedad de templados incluyendo nucleótidos, sacáridos, iones inorgánicos y herbicidas. Aunque la impresión no-covalente es simple y conveniente, cada interacción es débil y por lo tanto se debe utilizar un exceso de monómero (al menos de 4 veces) para evitar sitios no-específicos.

3.3.6 Mecanismo de reconocimiento

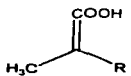
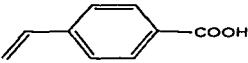
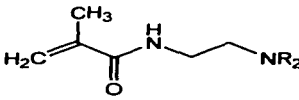
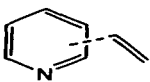
El mecanismo de reconocimiento dentro del estampado molecular no-covalente se da por un supuesto auto-arreglo entre el monómero funcional y la molécula impresa:

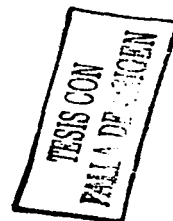
Primero se disuelven el monómero funcional y el templado en el solvente, para que interactúen espontáneamente formando el complejo; posteriormente se agregan el iniciador y el agente entrecruzante para que sea iniciada la polimerización, donde empiezan a crecer las cadenas y a darse un alto entrecruzamiento que dejará "atrapadas" a las moléculas del templado dentro de la matriz polimérica.

En los sistemas no-covalentes la especificidad se da mediante interacciones iónicas y puentes de hidrógeno entre los ligandos y los grupos funcionales del polímero (Selligren, B., *et al*; 1988). Esas interacciones son de gran importancia para la etapa inicial de auto arreglo, y para mantener la integridad de los complejos durante la polimerización. Además de las interacciones polares fuertes tenemos también otros tipos de interacciones como fuerzas de Van der Waals, interacciones de transferencia de carga e interacciones π - π .

En la **tabla 3.4** (Bartsch, R. A. y Maeda, M.; 1998) se presentan ejemplos de tipos de monómeros funcionales y los tipos de interacciones correspondientes en los sistemas de impresión mediante auto-arreglo.

Tabla 3.4. Ejemplos de monómeros utilizados en la impresión molecular no-covalente.

MONÓMERO FUNCIONAL	TIPO DE INTERACCIÓN
<p>Ácidos acrílicos</p>  <p>(R= H, CH₃, CF₃, CH₂COOH)</p>	<p>Cargas iónicas Puentes de hidrógeno</p>
<p>Ácidos vinilbenzoicos</p> 	<p>Cargas iónicas Puentes de hidrógeno</p>
<p>Amino-metacrilamidas</p>  <p>(R= H, C₂H₅)</p>	<p>Cargas iónicas</p>
<p>Vinilpiridinas</p> 	<p>Cargas iónicas Puentes de hidrógeno Transferencia de carga</p>



3.3.7 Los arreglos monómero-templado

Es de gran importancia la fuerza de la interacción entre el templado y el monómero previo a la polimerización, puesto que la estructura de los arreglos resultantes define los sitios de enlace. Mediante la estabilización de estos arreglos es posible obtener un gran número de sitios impresos y al mismo tiempo se reduce el número de sitios no-específicos (Sellergen, B., *et al*; 1993). Considerando un sitio de enlace particular, pueden identificarse cuatro factores que afectan las propiedades de reconocimiento de dicho sitio (Bartsch, R. A. y Maeda, M.; 1998).

a) Número de interacciones

Entre mayor sea el número de sitios de interacción en el templado, se darán sitios de más alta especificidad.

Lo que se busca es que entre el monómero funcional y el templado exista el mayor número de "uniones" posible, esto con el fin de que el complejo sea más estable y no se vea afectado durante la polimerización.

b) Fuerza de las interacciones

La fuerza y posición de cada interacción monómero-templado es de suma importancia para una alta afinidad de enlace. La contribución electrostática al enlace se incrementa con la basicidad del templado (Dauwe, C., *et al*; 1996) o con la acidez del monómero funcional (Matsui, J., *et al*; 1995); por lo tanto arreglos monómero-templado más fuertes, darán como consecuencia un gran número de sitios de enlace selectivos.

c) Forma del templado

La forma del templado por sí sola puede crear el espacio estérico necesario para una discriminación eficiente entre dos moléculas, puesto que al ser removido el templado posteriormente, dejará su forma impresa en la matriz que por supuesto será ocupada solamente por otra molécula igual o análoga a ella. Algunos ejemplos de templados utilizados en impresión molecular no-covalente, se muestran en la **tabla 3.5**.

Tabla 3.5. Templados utilizados en la impresión molecular (Bartsch, R. A. y Maeda, M.; 1998).



TESIS CON
PALLA DE ORIGEN

d) La matriz

Para la formación de sitios de reconocimiento definidos, la integridad estructural de los arreglos monómero-templado debe ser preservada durante la polimerización, lo cual se logra con el uso de un agente entrecruzante, ya que este “congela” el complejo al formar la red polimérica.

Otro papel importante que tiene la matriz polimérica es que dentro de ella albergará poros, los cuales permitirán el fácil acceso del templado hacia todos los sitios. Dentro de la matriz puede existir una gran distribución de tamaños de poro, asociada con varios grados de limitaciones de transferencia de masa difusional. De acuerdo al tamaño de poro, los sitios pueden ser clasificados como sigue: los sitios asociados con meso- y macro-poros ($> 20 \text{ \AA}$, sitio A, **figura 3.3**) los cuales son mucho más accesibles comparándolos con los sitios localizados en los micro-poros ($< 20 \text{ \AA}$, sitio B, **figura 3.3**) donde la difusión es más lenta (Bartsch, R. A. y Maeda, M.; 1998).

3.3.8 Morfología del polímero

La porosidad es determinada por la morfología del material, la cual puede ser influenciada mediante el control del grado de entrecruzamiento, el tipo y cantidad de solvente inerte (porógeno), la temperatura y tiempo de polimerización (Santora, B. P., *et al*; 2001) y varios tratamientos posteriores tales como el calentamiento o la hidrólisis. Esto es claramente visto comparando polímeros impresos con un mismo templado y utilizando diferentes porógenos (Sellergen, B., *et al*; 1993), ya que esta variación del solvente dará como consecuencia diversos tamaños y volúmenes de poro que implican diferencias estructurales.

Se ha reportado que la impresión molecular es un proceso muy complicado, por lo cual no se pueden crear sitios de reconocimiento homogéneos, esto implica sitios de enlace con diferentes afinidades (Matsui, J., *et al*; 1996; Svenson, J., *et al*; 1998; Umpleby, R. J. II, *et al*; 2001b; Yu, C. Y Mosbach, K; 1997), como puede apreciarse en la **figura 3.3**.

Los macroporos poseen alta accesibilidad y por lo tanto una rápida transferencia de masa. Por su parte los microporos presentan limitaciones en la difusión; una de sus propiedades es su gran área superficial, y alta capacidad de carga de muestra. Obviamente los sitios empotrados tienen muy baja o nula accesibilidad. Los sitios D poseen baja selectividad y pueden deberse a un exceso de templado. Los sitios E, llamados sitios de enlace inducidos, poseen baja estabilidad. Los sitios F son los menos deseados dentro de este tipo de materiales, pues son los sitios no específicos. Por último, durante la impresión de un material existe la posibilidad de que quede templado atrapado (G) durante el entrecruzamiento, lo cual podría repercutir en un menor número de sitios creados.

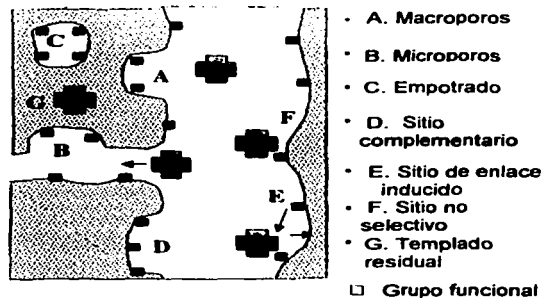


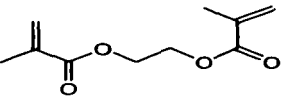
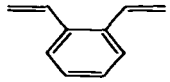
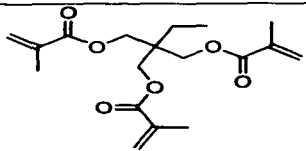
Figura 3.3. Diferentes tipos de sitios en polímeros impresos molecularmente (Selligren, B.; 2001).

Como la heterogeneidad de sitios en la impresión molecular es un problema común, han realizado trabajos en los que determinan la heterogeneidad de los polímeros impresos molecularmente (Nicholls, I. A.; 1998; Umpleby, R. J. II, *et al*; 2001a; Umpleby, R. J. II, *et al*; 2001b; Charms, B. y Leboda, R.; 2000), asimismo realizan modificaciones posteriores a la polimerización (Kirsch, N., *et al*; 2000; Uezu, K., *et al*; 1999; Umpleby, R. J. II, *et al*; 2001b) para inactivar los sitios no específicos, y así obtener un mayor porcentaje de sitios de alta afinidad.

3.3.9 El agente entrecruzante

Las propiedades físicas y químicas de la matriz son de gran importancia con respecto a la unión no específica y la flexibilidad. En la literatura (Selligren, B.; 2001) se reporta el etilenglicoldimetacrilato como el agente entrecruzante más comúnmente usado y más eficaz para los sistemas basados en metacrilatos porque proporciona estabilidad térmica y mecánica, una rápida transferencia de masa con buenas propiedades de reconocimiento entre otras, excepto para monómeros trimetacrilatos como TRIM (trimetilol propano trimetacrilato). Ningún otro monómero entrecruzante posee propiedades similares de reconocimiento, para un gran rango de templados. En la **tabla 3.6** se muestran los agentes entrecruzantes más utilizados en impresión molecular no covalente. El divinilbenceno, y el trimetilolpropano trimetacrilato, son menos utilizados (Bartsch, R. A. y Maeda, M.; 1998).

Tabla 3.6. Agentes entrecruzantes más utilizados.

AGENTES ENTRECRUZANTES MÁS UTILIZADOS		
		
Etilénglicoldimetacrilato	Divinilbenceno	Trimetilolpropano trimetacrilato

3.3.10 El efecto del solvente

Como se mencionó, el solvente juega un papel muy importante en el resultado del proceso de impresión molecular, ya que funciona como un porógeno controlando la morfología del polímero, la fuerza de las interacciones no-covalentes y la debilidad del efecto de reconocimiento. Los mejores porógenos para la impresión son solventes de muy baja constante dieléctrica, tales como el cloroformo y el tolueno (Whitcombe, M. J., *et al*; 1998; Yoshizako, K., *et al*; 1998). El uso de solventes más polares debilita la fuerza de las interacciones entre las especies impresas y los monómeros funcionales, resultando en un reconocimiento potencialmente más pobre. Puesto que las fuerzas no-covalentes son influenciadas por las propiedades del solvente, los solventes no-polares llevan a un mejor reconocimiento (Yu, C. y Mosbach, K.; 1997; Joshi, V. P., *et al*; 2000).

Además de que es muy importante en la etapa del auto-arreglo, también juega un papel crucial en la memoria del material impreso, pues se ha comprobado que el reconocimiento óptimo es frecuentemente visto cuando se usa el mismo solvente que el utilizado durante la etapa de polimerización (Bartsch, R. A. y Maeda, M.; 1998). Por lo tanto, se dice que un polímero recuerda el solvente usado durante su preparación dando como resultado un mejor reconocimiento.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 4

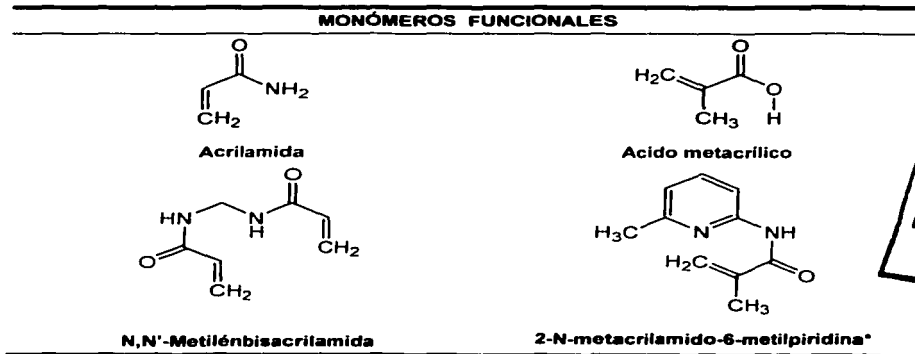
Materiales y Métodos

4.1 Monómeros y reactivos utilizados

Los monómeros que se emplearon para sintetizar los diferentes polímeros reportados en este trabajo, se presentan en la **tabla 4.1**. La mayoría se encuentran disponibles comercialmente y al igual que todos los reactivos mencionados fueron comprados a Sigma-Aldrich de México, SA de CV de la mayor pureza disponible, a excepción de la acrilamida adquirida de Research Organics y el dimetil 5-hidroxiisofthalato (99%) que fue obtenido de Research Chemicals, Ltd.

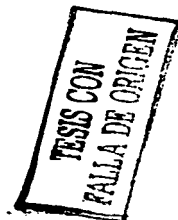
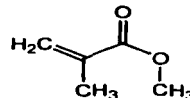
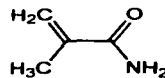
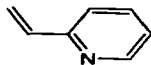
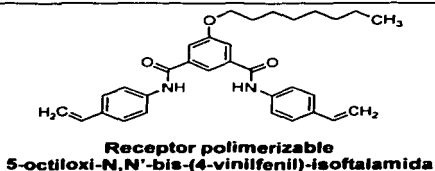
En el caso del receptor polimerizable 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil)-isofalamida, éste se obtuvo por síntesis orgánica conforme a la metodología descrita en el apartado **4.2** del presente capítulo.

Tabla 4.1. Estructuras químicas de los monómeros funcionales pertenecientes a los polímeros utilizados.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MONÓMEROS FUNCIONALES



*Este monómero fue obtenido por síntesis orgánica y proporcionado por el Dr. Michael J. Whitcombe del Department of Food and Macromolecular Sciences del Institute of Food Research de Norwich, UK.

4.2 Síntesis Orgánica del receptor polimerizable 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil)-isofaltamida

Existen trabajos en los cuales los diferentes grupos de investigación han desarrollado sus propios monómeros funcionales (Castro, B., *et al*; 2001; Lübke, C., *et al*; 2000) con el fin de crear materiales más selectivos de acuerdo a sus necesidades. En este caso se sintetizó el receptor polimerizable 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil)-isofaltamida el cual fue diseñado por Castro, B., *et al*, (2001), de acuerdo a la metodología siguiente.

Cinco gramos de dimetil 5-hidroxiisofalato fueron adicionados a 16 g de carbonato de potasio anhidro y 6 g de 1-bromooctano en 50 mL de dimetilformamida anhidra. La mezcla se calentó a 80°C durante 2 horas con agitación. Después de enfriada la reacción, se lavó con agua destilada y se extrajo con éter etílico. Se lavó una vez más con agua, se secó con sulfato de magnesio anhidro y se evaporó el éter para producir un aceite, el cual cristalizó al evaporarse la dimetilformamida a alto vacío. Posteriormente, el éster obtenido se hidrolizó mediante reflujo con una solución metanólica de hidróxido de sodio. La mezcla de reacción fue diluida con agua y lavada con éter etílico, seguido por acidificación con ácido clorhídrico. El producto final fue recuperado por filtración y cristalización de etanol. Un gramo (3.4 mmol) de este ácido fue tratado con 10 mL de una solución de cloruro de oxalilo (2M en diclorometano) a temperatura ambiental en un matraz equipado con un filtro de gas. La reacción fue iniciada con la adición de una gota de dimetilformamida. Cuando cesaron las señales de reacción química, se removió el cloruro de oxalilo con vacío para producir el cloruro de acilo, el cual fue usado sin ninguna purificación posterior.

El residuo fue disuelto en tetrahidrofurano seco (THF, 20 mL) y adicionado por goteo a una solución de 4-amino-etenilbenceno (0.8 g, 6.8 mmol) y trietilamina (6 mL) en THF (50 mL), enfriada con hielo. La mezcla en agitación se calentó a temperatura ambiental y se dejó durante toda la noche. Después de remover el solvente, el residuo se diluyó con diclorometano (50 mL) y se extrajo secuencialmente con agua, NaHCO_3 acuoso, HCl diluido y agua, seguido de un secado con MgSO_4 y la evaporación del solvente con vacío. El producto fue purificado mediante cromatografía en columna con sílica gel, eluyendo con una mezcla de cloroformo/metanol. El diagrama del procedimiento de síntesis del receptor polimerizable se presenta en la **figura 4.1**.

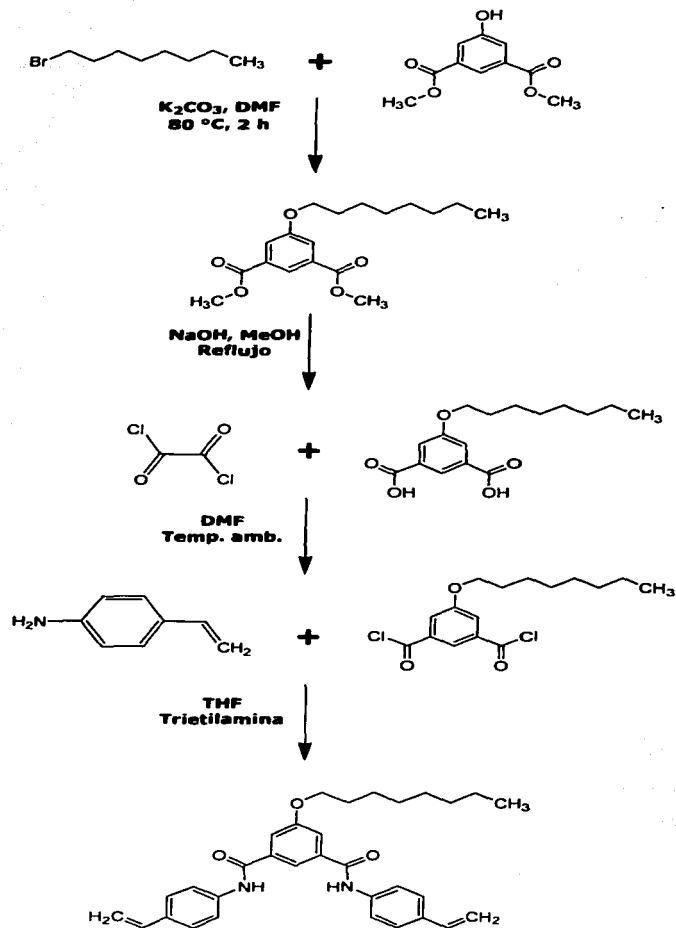
La caracterización química de este compuesto se llevó a cabo para verificar su estructura en base a los siguientes análisis:

- Resonancia magnética nuclear para ^1H y ^{13}C
- Espectroscopía de masas (FAB)
- Espectroscopía de Infrarrojo

Los dos primeros se llevaron a cabo en el Instituto de Química de la UNAM, y el último en el Instituto Mexicano del Petróleo. Los resultados de dichos análisis se encuentran en el **Anexo**.

El producto obtenido fue un compuesto con cristales muy finos, de color naranja pálido. El compuesto es muy electrostático y es soluble en acetonitrilo, cloroformo/metanol (1:3), tetrahidrofurano, acetona, etanol, éter etílico, acetato de etilo y diclorometano. El rendimiento que se obtuvo en esta síntesis, se calculó a partir de la materia prima inicial dimetil 5-hidroxiisofalato (5 gramos), y fue del 42%. El rendimiento es bajo, pero el proceso de síntesis está en vías de optimizarse para incrementarlo.

Este compuesto se espera que sea capaz de crear puentes de hidrógeno con la molécula de templado (DBTS), con el propósito de utilizarlo como monómero funcional, para la obtención de materiales poliméricos mediante la técnica de impresión molecular. Los materiales basados en dicho receptor se espera que sean capaces de remover compuestos organoazufrados a partir de destilados intermedios.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.1. Ruta para la síntesis del receptor polimerizable 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil)-isofaltamida.

4.3 Preparación de los polímeros

Se llevó a cabo la síntesis de los polímeros impresos y controles no impresos respectivamente mediante un procedimiento general que se describe de la siguiente manera: el monómero, el iniciador 1,1'-Azo,bis-(ciclohexano)-carbonitrilo, el templado (en el caso del impreso) y la mezcla de solventes se colocaron en un tubo de ensayo. Ya que todos los componentes de la mezcla se disolvieron, se agregó el agente entrecruzante al cual se le retiró previamente el inhibidor de polimerización. Posteriormente, se procedió a retirar el oxígeno de la mezcla de reacción y cambiarlo por una atmósfera inerte a base de nitrógeno. Finalmente, la mezcla de reacción se colocó en un baño de temperatura controlada a 65°C durante 24 horas. El sólido producido fue removido del tubo, se secó y se molió, después se sometió a un lavado secuencial con metanol, etanol y acetonitrilo (durante 16 horas aproximadamente con cada solvente) por extracción Soxhlet para remover el templado. Los controles no impresos se trataron de la misma forma.

Tabla 4.2. Polímeros sintetizados por la M. en B. Beatriz Castro García de la Cadena en el Instituto Mexicano del Petróleo.

POLIMERO	MONOMERO	%MONOMERO	% EGDMA
36*	NINGUNO	0	100
14NI	AMA	16	84
14I	AMA	16	84
17NI	AMA	4	96
18NI	A	4	96
19NI	VP	4	96
20NI	NMM	4	96
21NI	MM	4	96
27NI	MBA	4	96

*A este material se le adicionó lo que equivaldría a un 4% en mol de DBTS.

Tabla 4.3. Polímeros sintetizados mediante iniciación térmica.

POLIMERO*	MONOMERO
37I ^a	A
37NI ^b	A
38I	AMA
38NI	AMA
39I	MBA
39NI	MBA
40I	REC
40NI	REC
41I	MA
41NI	MA
42I	MM
42NI	MM

*Todos los polímeros de esta tabla contienen un 4% de monómero funcional, 96% de EGDMA (agente entrecruzante); como solvente se utilizó una mezcla de ACN/TOL en una proporción de 6mL/gpol. ^a I corresponde a los polímeros impresos, a los cuales se les agregó DBTS como templado, en una proporción de 4:1 con respecto al monómero funcional. ^b NI se refiere a los polímeros no impresos.

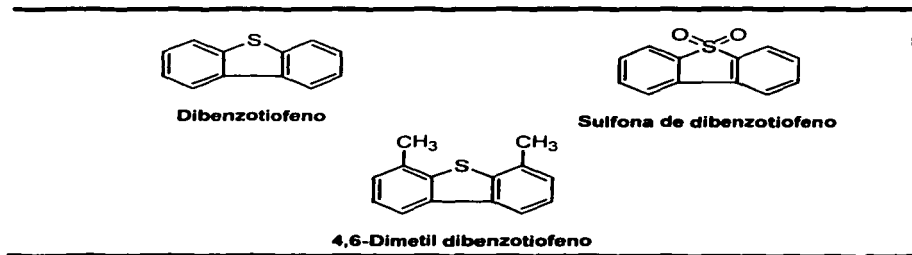
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.4 Ensayos de remoción

4.4.1 Ensayo de remoción a partir de soluciones modelo

En los ensayos de remoción, 30 mg de polímero fueron adicionados a soluciones modelo de DBT y DBTS con una carga de polímero especificada (típicamente 10 g/L). Esta suspensión se colocó en viales transparentes con tapón de rosca y liner de teflón dejándolos a temperatura controlada (30°C) y agitación mecánica constante (250 rpm). El tiempo del experimento fue de aproximadamente 16 horas. Posteriormente, el polímero fue removido mediante centrifugación con una centrifugadora marca Eppendorf, modelo 5810 R, a 12000 rpm durante 60 minutos a 25°C. El sobrenadante fue analizado mediante cromatografía de líquidos (HPLC) según el método descrito posteriormente.

Tabla 4.4. Representación de la molécula blanco y de templado utilizadas.



TESIS CON
 PALLA DE ORIGEN

4.4.2 Ensayo de remoción a partir de destilados intermedios

En este experimento, 60 mg de polímero fueron adicionados a 6 mL de diesel (proveniente de la refinería de Salina Cruz, Oaxaca) o gasóleo ligero primario (proveniente de una planta de hidrot ratamiento de la refinería de Cd. Madero), para obtener una carga de polímero de 10 g/L. Esta suspensión se colocó en viales transparentes con tapón de rosca y liner de teflón dejándolos a temperatura controlada (30°C) y agitación mecánica constante (250 rpm). El tiempo del experimento fue de aproximadamente 16 horas. Posteriormente el polímero fue removido mediante filtración usando filtros de jeringa con membrana de PTFE con un tamaño de poro de 0.2 µm. El filtrado fue analizado para cuantificar el azufre total mediante un método de difracción de rayos X y algunas de las muestras fueron analizadas mediante cromatografía de gases usando un detector específico para azufre.

4.5 Ensayos de desorción

Después de realizar los ensayos de remoción con los polímeros sintetizados, a éstos se les agregó etanol para someterlos a un proceso de lavado. Esta suspensión se colocó en viales transparentes con tapón de rosca y liner de teflón dejándolos a temperatura controlada (70°C) y agitación mecánica constante (300 rpm) durante aproximadamente 16 horas.

4.6 Método de cromatografía HPLC

Las cuantificaciones por cromatografía de líquidos se llevaron a cabo en un cromatógrafo Agilent Technologies Serie 1100 con detector de arreglo de diodos, usando una columna Waters Symmetry ODS C18 de fase reversa, con dimensiones de 150 mm de largo, 4.6 mm de diámetro interno y un tamaño de partícula de 5 µm. Se usó un método de cuantificación con tiantreno como estándar interno. El dibenzotiofeno y la sulfona de dibenzotiofeno se cuantificaron usando un método isocrático con fase móvil de acetonitrilo (75%) y agua (25%), a un flujo de 1.2 mL/min. El volumen de inyección fue de 2 µL, la temperatura de 30°C, a una longitud de onda de 234 nm.

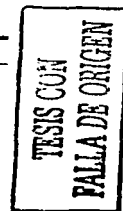
4.7 Método de cromatografía de gases

El diesel tratado con los adsorbentes poliméricos fue analizado mediante cromatografía de gases con un equipo Agilent Technologies modelo 6890 con detector de ionización de flama (FID). La fracción de compuestos organoazufrados fue analizada a través de la respuesta de un detector de quimiluminiscencia SCD (Sievers Instruments, Inc. Modelo 355) específico para azufre, cuyo límite de detección es de 0.5 ppb de azufre.

Las muestras fueron filtradas con filtros de jeringa de membrana de PTFE, tamaño de poro de 0.2 µm. Este paso se llevó a cabo para remover el polímero usado en los ensayos de remoción. Las muestras son cuantificadas sin diluir. Se usaron muestras de diesel sin tratamiento y filtrado como controles. El método cromatográfico se describe en la **tabla 4.5**.

Tabla 4.5. Descripción del método de cromatografía de gases para destilados intermedios.

PARAMETRO	VALOR
Temperatura inicial del horno	90 °C
Tiempo inicial	2 min
Velocidad de la rampa	4 °C/min
Temperatura final de la rampa	300 °C
Tiempo de mantenimiento de la temperatura final	5 min
Modo de inyección	Split
Temperatura del inyector	280 °C
Proporción de Split	10:1



PARAMETRO	VALOR
Flujo de Split	15 mL/min
Flujo Total	19.5 mL/min
Gas acarreador	Helio
Columna	capilar
Modelo	Hewlett-Packard HP-1 metilsiloxano
Temperatura máxima de la columna	325 °C
Longitud de la columna	30 m
Diámetro interno de la columna	0.32 mm
Grosor de la película	0.25 µm
Flujo inicial de la columna	1.5 mL/min
Velocidad media en la columna	29 cm/seg
Temperatura del detector FID	280 °C
Flujo de hidrógeno (FID)	35 mL/min
Flujo de aire (FID)	400 mL/min
Modo	Flujo de He constante en la columna + gas acarreador = 25 mL/min
Flujo de Helio (FID)	23.5 mL/min
Volumen de inyección	1 µL
Temperatura del detector SCD	800 °C
Flujo de hidrógeno (SCD)	400 mL/min
Flujo de aire (SCD)	5 mL/min
Presión del aire para el generador de ozono	6 psi

4.8 Método de cuantificación de azufre por rayos X

El azufre total en los destilados fue cuantificado mediante difracción de rayos X, en un analizador específico de azufre Horiba, modelo H1100. Las muestras para cuantificar el azufre se prepararon sin diluir.

4.9 Método de análisis calorimétrico de los polímeros

Los polímeros se sometieron a un análisis calorimétrico utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC-60), de marca Shimadzu. Las condiciones fueron: atmósfera inerte de N₂ a 20 mL/min, con una temperatura inicial de 25°C y final de 350°C, a una velocidad de 5°C/min, usando alúmina como material de referencia. Las celdas empleadas fueron de aluminio.

4.10 Método de determinación del área superficial

La cuantificación se llevó a cabo mediante un análisis BET *single-point* por adsorción de nitrógeno, en un analizador marca Micromeritics, modelo ASAP 2405N, en el laboratorio de análisis de texturas del Instituto Mexicano del Petróleo.

Capítulo 5

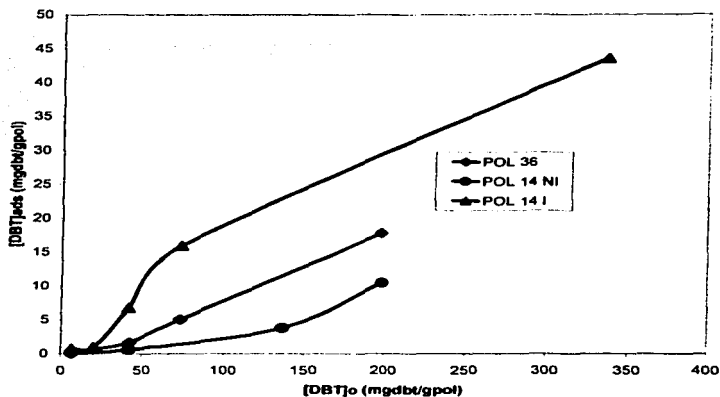
Resultados y Discusión

5.1 Adsorción de DBT mediante los polímeros 36, 14NI y 14I

Entre los monómeros usados como agentes entrecruzantes, para las técnicas de impresión molecular, se encuentra el dimetacrilato del etilenglicol [EGDMA] (Selligren, B.; 2001), el cual contribuye a obtener materiales con buena estabilidad mecánica y térmica, así como mejores propiedades de reconocimiento. Con esto en mente, se decidió sintetizar y probar materiales basados en dicho agente para comprobar su eficiencia y capacidad de remoción de compuestos organoazufrados (*v.gr.* dibenzotiofeno [DBT]).

Los polímeros 36, 14I y 14NI fueron ensayados con la intención de estudiar la tendencia de la adsorción debido a las diferencias en la estructura que conforma la matriz polimérica. Los polímeros 36 y 14NI funcionan como controles para el polímero impreso molecularmente (14I); el primero corresponde a un homopolímero de EGDMA que conforma la matriz y sin la presencia de monómero funcional, aunque impreso con la sulfona del dibenzotiofeno (DBTS) usada como templado. El segundo (14N) tiene la misma formulación del polímero impreso pero sin la adición de DBTS. Esto quiere decir que se permitió un arreglo al azar, tanto del ácido metacrílico (AMA) como del EGDMA sin propiciar el auto-arreglo de las especies que da lugar a la formación de un complejo entre el templado y el monómero funcional con la consecuente formación de cavidades específicas.

Los ensayos se realizaron por duplicado de acuerdo a la sección 4.4.1 del capítulo de materiales y métodos, ensayándolos solamente en soluciones modelo de DBT en acetonitrilo [ACN] (0.4, 1, 2, 4, 8, 10 y 20mM). De igual forma, la composición de los polímeros mencionados se encuentra reportada en la **tabla 4.2** de dicho capítulo. La **figura 5.1** muestra las adsorciones obtenidas con dichos polímeros para diferentes concentraciones de ligando.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.1. Adsorción de DBT en función de la concentración inicial de ligando.

Evidentemente, las adsorciones logradas con el polímero impreso son mayores que las obtenidas con los controles. Para una concentración 2mM (0.4244gDBT/L), el porcentaje de remoción del control 14NI del 1.34% %, el del control 36 es del 3.83% y el del polímero impreso es del 16.18%. Observando la gráfica, puede observarse que entre más concentrada sea la solución inicial, mayor es la adsorción obtenida. Por otra parte, se esperaba que el control 36 presentara una adsorción mínima comparada con el control no-impreso (14NI), pero al analizar los resultados, puede notarse que el homopolímero de EGDMA es el que presenta una mayor remoción que el 14NI.

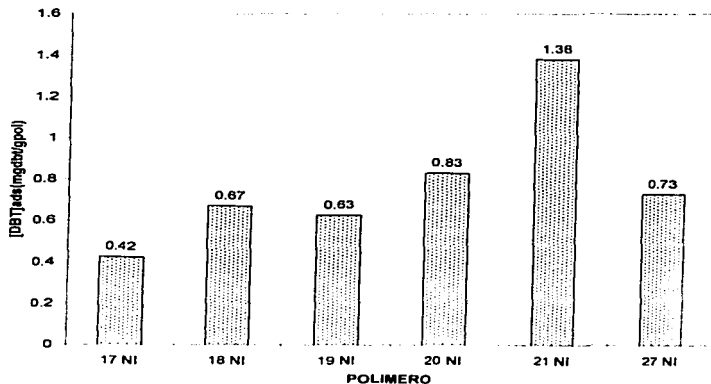
La tendencia general que puede apreciarse, es el aumento en la adsorción conforme se incrementa la concentración de la solución inicial utilizada. Como se mencionó anteriormente, en la literatura se reporta que la cantidad adsorbida depende directamente de la concentración (Slejko, F. L.; 1985; Mikhailil, S., *et al*; 2002).

Indudablemente, el ácido metacrílico puede ser utilizado como un monómero funcional, donador de puentes de hidrógeno, a través del cual se establezca un complejo con la sulfona del dibenzotiofeno. La matriz de EGDMA contribuye adsorbiendo también una parte del DBT, como era de esperarse, aunque en una proporción menor que el copolímero impreso, formulado con AMA-EGDMA.

5.2 Adsorción de DBT mediante serie de polímeros no impresos

Como una segunda etapa, se ensayó una serie de polímeros no impresos (17NI, 18NI, 19NI, 20NI, 21NI y 27NI) cuya composición se reporta en la **tabla 4.2** del capítulo de materiales y métodos. Dichos experimentos se llevaron a cabo con la intención de verificar la interacción de los diferentes monómeros funcionales con la molécula blanco (DBT) y hacer una comparación del desempeño de los polímeros en una solución modelo en ACN. Los monómeros funcionales que se usaron se especifican en la **tabla 4.1** del capítulo mencionado. Se espera que estos compuestos establezcan una interacción por puentes de hidrógeno con el azufre del DBT. Se utilizaron tanto amidas como ácidos carboxílicos, así como derivados de piridina y una molécula aparentemente neutra como el metilmetacrilato.

En la literatura se reporta que la elección de los monómeros funcionales en la impresión molecular es muy importante, ya que la interacción de los grupos funcionales afecta la afinidad de los polímeros (Kugimiya, A. y Takeuchi, T.; 1999). Uno de los más utilizados en la impresión molecular no covalente es el ácido metacrílico (Joshi, V. P., *et al*;1999; Joshi, V. P., *et al*;2000; Kugimiya, A. y Takeuchi, T.; 1999; Santora, B. P., *et al*; 2001; Sellergren, B.; 1989; Svenson, J. S. y Nicholls, I. A.; 2001). Sin embargo, existen trabajos (Mosbach, K. y Haupt, K.; 1998; Yu, C. y Mosbach, K.; 1997; Yu, C. y Mosbach, K.; 1998) en los cuales proponen el uso de acrilamida como monómero funcional, obteniendo mejores resultados que con polímeros análogos, basados en AMA y vinilpiridina (VP).

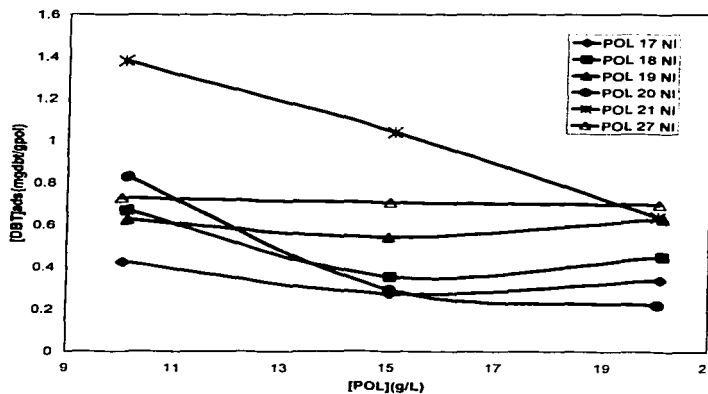


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.2. Adsorción de dibenzotiofeno a partir de una solución 1 mM de DBT (0.18gDBT/L) en ACN.

Los seis polímeros mencionados se ensayaron de acuerdo al apartado 4.4.1 del capítulo de materiales y métodos. Los ensayos se realizaron por duplicado. En la **figura 5.2** se presentan las adsorciones específicas (mg DBT por gramo de polímero) para una misma concentración inicial (1mM) y una carga de polímero de 10 g/L. El polímero 21NI, basado en metilmetacrilato [MM] como monómero, es el que presenta una mayor remoción (7.5% en base a la concentración inicial), seguido por los polímeros 20NI (NMM como monómero funcional) y por el 27NI (MBA). Se considera que el MM actúa como monómero funcional "inerte", ya que no cuenta con un grupo funcional con el que se pueda establecer una interacción no-covalente, como el que presentan los demás monómeros funcionales utilizados.

Esta serie de polímeros no impresos fue ensayada además a diferentes cargas, para estudiar la tendencia de la adsorción con la cantidad de material. Estos ensayos se llevaron a cabo a tres diferentes cargas (10, 15 y 20 gpol/L) conforme se especifica en la sección 4.4.1 del capítulo de materiales y métodos. Se utilizó una solución inicial 1mM de DBT y los ensayos se realizaron por duplicado. En la **figura 5.3** se presentan los resultados correspondientes a las adsorciones específicas (mg DBT por gramo de polímero) obtenidas en función de la carga de polímero.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.3. Adsorciones específicas de DBT (mgDBT/gpol) en función de la carga de polímero usada en el microensayo.

La tendencia que se observa no es igual para los diferentes materiales. Para los polímeros 17NI (AMA), 18NI (A), 19NI (VP), y 27NI (MBA) puede decirse que la adsorción específica se mantiene constante. Mientras que los polímeros 20NI (NMM) y 21NI (MM) muestran una tendencia a la disminución en la adsorción específica conforme aumenta la carga de polímero. Este decremento en la adsorción de los materiales puede deberse a que hay una diferencia en el tamaño de partícula del material usado para los ensayos de remoción a las diferentes cargas de polímero. La distribución de tamaños de partícula fue aparentemente mayor para el caso de estos dos polímeros, mientras que para los cuatro restantes los tamaños fueron más homogéneos. Sin embargo, no se contó con material suficiente para hacer un estudio de texturas y determinar los tamaños de partícula de los diferentes materiales y, por ende, las áreas superficiales disponibles para adsorción. Este es un factor que se debe tomar en cuenta para futuros estudios.

5.3 Ensayos de remoción de compuestos organoazufrados en diesel mediante serie de no impresos

En la **figura 5.4**, se presentan los cromatogramas para el diesel proveniente de la refinería de Salina Cruz. En ella se muestran los picos que fueron identificados como DBT y 4,6-dimetil dibenzotiofeno [4,6-DMDBT], con tiempos de retención de 24.6 y 27 minutos respectivamente, mediante los cuales se dio seguimiento a la adsorción de organoazufrados utilizando la serie de polímeros no impresos. El método de cromatografía de gases utilizado, se describe en el apartado 4.7 del capítulo de materiales y métodos. Como dicho método no era cuantitativo, se representa la adsorción de dichos compuestos basándose en las áreas cromatográficas, las cuales se relacionan de forma directa con la concentración. Una disminución en el área cromatográfica de la muestra tratada con el polímero, representa entonces una disminución en el compuesto presente en el diesel. Los ensayos se llevaron a cabo por duplicado.

En la **figura 5.5** se expresan los resultados obtenidos para la remoción del dibenzotiofeno presente en muestras del diesel mencionado. La columna inicial (marcada como "diesel" corresponde al área de dibenzotiofeno en la muestra original sin procesar). Se observa claramente que todos los polímeros ensayados a excepción del 17NI poseen capacidad para remover el DBT a partir de una mezcla compleja como el diesel. El polímero 20NI muestra una afinidad especial por tal compuesto, que se refleja en una reducción de áreas de 1105.7 unidades. El monómero funcional usado en la formulación de este polímero es la 2-N-metacrilamido-6-metilpiridina. Esta remoción corresponde al 18.8 % del contenido inicial de DBT presente en el diesel original.

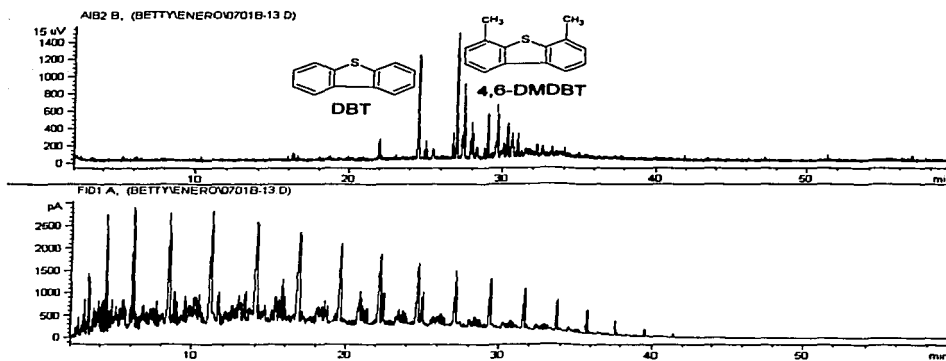


Figura 5.4. Compuestos presentes en el diesel Salina Cruz obtenido mediante cromatografía de gases de alta resolución. En el panel superior se presentan los compuestos organoazufrados presentes en la fracción (respuesta del detector de quimiluminiscencia para azufre, SCD) y, en el panel inferior, el perfil global de hidrocarburos (respuesta del detector de ionización de flama, FID).

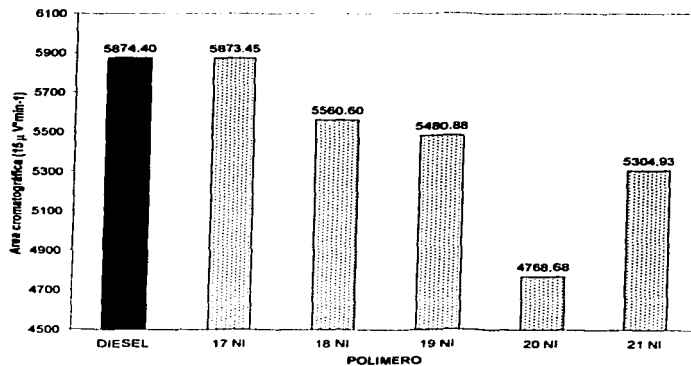


Figura 5.5. Remoción de DBT expresada como áreas cromatográficas del compuesto presente en muestras de diesel procesadas con los polímeros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De forma similar, en la **figura 5.6** se presentan las áreas cromatográficas correspondientes al 4,6-DMDBT presente en la misma muestra de diesel Salina Cruz. Las remociones presentan la misma tendencia que en el caso del DBT. Todos los polímeros, a excepción del 17NI, tienen la capacidad para remover el compuesto. La remoción lograda con el polímero basado en NMM es la mayor (1220.3 unidades de área) y ligeramente más grande que la lograda para el DBT. Esta remoción corresponde al 18.5 % del contenido inicial de 4,6-DMDBT presente en el diesel original.

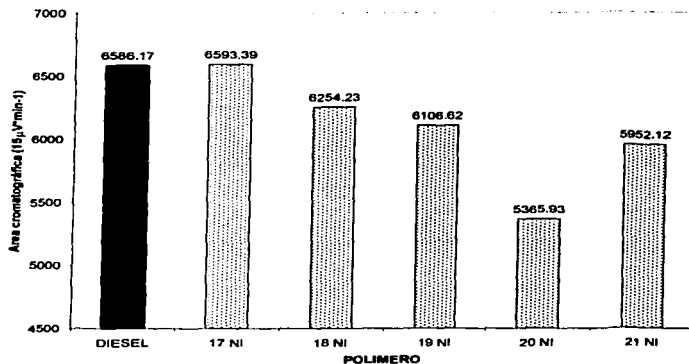
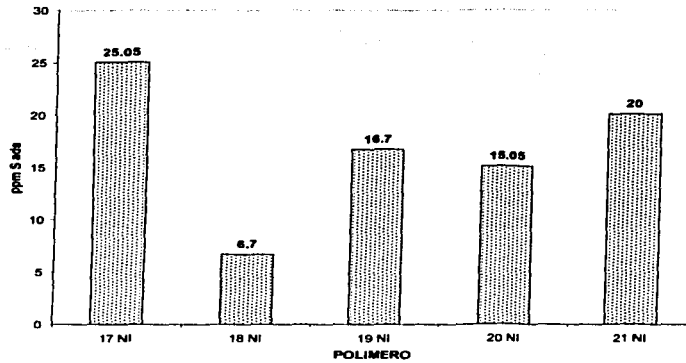


Figura 5.6. Remoción del 4,6-DMDBT presente en una muestra de diesel Salina Cruz, representado como áreas cromatográficas obtenidas de un perfil de compuestos organoazufrados.

Igualmente se cuantificaron las adsorciones de azufre total (**figura 5.7**), obtenidas con la serie de polímeros no impresos. Las adsorciones se cuantificaron conforme al apartado 4.8 del capítulo de materiales y métodos y se muestran en función del azufre total adsorbido (ppm). Como puede observarse, el comportamiento de los polímeros es distinto al presentado en las dos gráficas anteriores. En el caso del polímero 17NI se observó que no presentó adsorción de DBT ni de 4,6-DMDBT en diesel, pero al cuantificar la cantidad total de azufre, se percibió una remoción de 25 ppm (5.11% con respecto al contenido inicial). Esto implica que el polímero no es capaz de remover los compuestos mencionados (DBT y 4,6-DMDBT) en la mezcla que conforma el diesel, pero es muy probable que esté adsorbiendo otros compuestos que no fueron identificados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.7. Remoción de azufre total mediante la serie de polímeros no impresos.

Cabe mencionar que el material que adsorbió mayor cantidad de DBT y 4,6-DMDBT después del 20NI, fue el 21NI (MM), el cual también presentó una mayor remoción de azufre total después del polímero 17NI. De igual forma, puede que no adsorba solamente DBT y 4,6-DMDBT, si no que además esté removiendo otros compuestos, lo cual repercute en la cantidad total de azufre removido. Este polímero basado en MM también mostró un buen desempeño en las soluciones modelo, por lo cual se espera que su homólogo impreso muestre una buena capacidad de adsorción.

Tabla 5.1. Porcentajes de remoción de DBT, 4,6-DMDBT y azufre total, a partir de diesel.

POLIMERO	% REMOCIÓN DE DBT A PARTIR DE DIESEL	% REMOCIÓN DE 4,6-DMDBT A PARTIR DE DIESEL	% REMOCIÓN DE AZUFRE TOTAL A PARTIR DE DIESEL
17 NI	0	0	5.11
18 NI	5.34	5.04	1.45
19 NI	6.70	7.28	3.46
20 NI	18.82	18.53	3.18
21 NI	9.69	9.63	4.32

Debe tenerse en cuenta que los sistemas en los que se ensayaron estos polímeros son muy distintos. En el caso de la solución modelo de DBT, éste es el único compuesto presente que se adsorberá. Sin embargo en el diesel, están presentes una gama de compuestos que pueden ser adsorbidos en los sitios de reconocimiento existentes dentro del polímero. Por otra parte, las características fisicoquímicas del medio de disolución del DBT (sea diesel o acetonitrilo) influyen de forma importante en la adsorción. El compuesto puede tener solubilidades diferentes y, por tanto, coeficientes de partición muy diferentes entre el adsorbente y el disolvente. Por ello, un polímero puede presentar una buena adsorción a partir de una solución modelo, pero al cambiar el sistema por uno más complejo como el diesel, podría reducirse considerablemente.

5.4 Adsorción de DBTS mediante serie de polímeros sintetizados con diferentes monómeros funcionales

A partir de esta sección, se presentan los resultados obtenidos con respecto al desempeño de una serie de polímeros sintetizados con EGDMA como agente entrecruzando y una variedad de monómeros funcionales (derivados de ácidos carboxílicos o amidas). Las matrices poliméricas se prepararon tanto impresas como controles no-impresos. Es conocido, que al imprimir un polímero, se deja "plasmado" tanto la forma como el tamaño de la molécula que fungió como templado durante la polimerización. Como se requiere de un templado que pueda crear puentes de hidrógeno más fuertes que el DBT (la molécula blanco) con los monómeros funcionales, se eligió la sulfona de DBT por ser estructuralmente semejante pero con un grupo funcional sulfona, en el que los átomos de oxígeno establecen el puente de hidrógeno buscado. Esto hace más estable el auto-arreglo y la formación de un aducto entre el monómero funcional y el templado antes de iniciar la polimerización. Como un primer paso de la evaluación del desempeño de estos materiales, se espera que sean capaces de reconocer dicha molécula (DBTS) y volver a establecer interacciones por puentes de hidrógeno con ella, aunque se encuentre en algún sistema diferente al utilizado durante la polimerización. Los polímeros fueron sintetizados conforme a la metodología descrita en la sección 4.3 del capítulo de materiales y métodos. La composición se encuentra descrita en la **tabla 4.3** del mismo capítulo.

En la **tabla 5.2** se describen las áreas superficiales y diámetro promedio de poro para los adsorbentes sintetizados. Se evaluaron solamente los polímeros impresos, considerando que no se espera una diferencia significativa entre las áreas para un material impreso y uno no-impreso. Entre las áreas de los diferentes polímeros existe variación, la cual puede deberse al cambio en composición de los materiales, es decir, al monómero funcional que conforma el copolímero además del EGDMA. Otro factor a considerar es que pueda existir una distribución de tamaños de partícula diferente entre ellos, aunque se aseguró que se encontraban en un intervalo entre 50 y 100 μm .

Tabla 5.2. Áreas superficiales y diámetros promedio de poro de los polímeros impresos.

POLIMERO	DIAMETRO PROMEDIO DE PORO (Å)	AREA SUPERFICIAL (m ² /gpol)
37I	97.4	334.58
38I	77.8	481.45
39I	72.77	507.36
40I	64.71	433.93
41I	76.4	532.84
42I	74.65	529.34

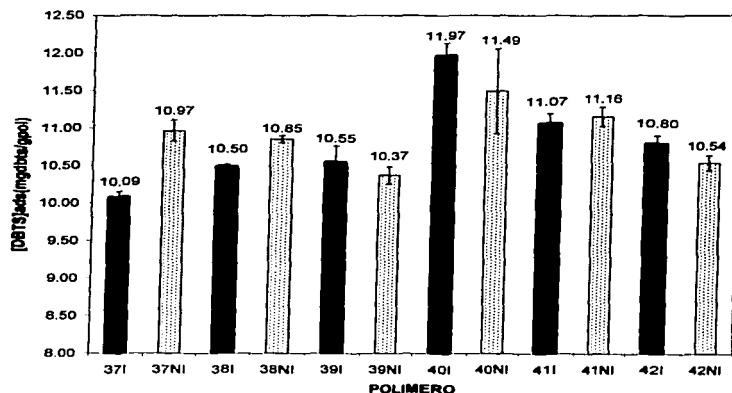
Es conocido, que el diámetro de los poros, así como el área superficial son de las propiedades más importantes de un adsorbente. Por otro lado, el uso de un solvente con propiedades porogénicas es crucial en este aspecto, ya que de él dependerá el tamaño de los poros, y éstos a su vez afectarán la accesibilidad a los sitios creados dentro de la matriz polimérica. Puede observarse que los diámetros promedio de poro son similares (a excepción del 37I y 40I), y se encuentran alrededor de 70Å. De acuerdo a éstos, podría decirse que las moléculas a adsorber no tendrán problemas de transferencia de masa a los sitios, ya que los tamaños de las moléculas son: para DBT: 9.14Å y DBTS: 8.35Å.

En la literatura se reporta que el área superficial se incrementa conforme decrece el tamaño de poro (Selligren, B; 2001), y de acuerdo a ésta magnitud, hacen la siguiente clasificación: adsorbentes microporosos >500m²/gpol; mesoporosos 10-500 m²/gpol y macroporosos < 10 m²/gpol. De acuerdo a ella, puede concluirse que se obtuvieron tanto materiales mesoporosos (37I, 38I Y 40I) como microporosos (39I, 41I Y 42I).

En los trabajos de Selligren (2001) y Santora *et al* (2001) se han utilizado diversos porógenos y diferentes cantidades de agente entrecruzante, con el fin de estudiar el efecto en la magnitud del área superficial. Obtuvieron áreas de 460 m²/gpol para un homopolímero de EGDMA y se llegó a la conclusión de que el área superficial se incrementa conforme a la cantidad de EGDMA. Las áreas superficiales que se lograron para los polímeros sintetizados, que poseen un 96% de EGDMA, se encuentran en concordancia con las áreas reportadas en dicho artículo (Santora, B. P., *et al*; 2001) en el cual analizaron dos tipos de materiales, unos basados en DVB y otros en EGDMA. Para el sistema de 100% de DVB obtuvieron áreas desde 375 m²/gpol (en ACN) hasta 850 m²/gpol (clorobenceno), obteniendo áreas de 810 m²/gpol para un sistema en tolueno.

Para el sistema de EGDMA (100%), generaron áreas superficiales desde 335 m²/gpol (usando ACN como agente porogénico) hasta 580 m²/gpol (en THF), mientras que para tolueno obtuvieron valores de 470 m²/gpol. En este caso, se utilizó como porógeno una mezcla 1:1 de ACN/TOL. Por lo tanto, se esperaba que las áreas se encontraran dentro de las magnitudes mencionadas.

En cuanto a los ensayos con DBTS en TOL-HEP (1:3 V/V) [figura 5.8], los polímeros que presentan una mayor adsorción son los basados en el receptor polimerizable 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil)-isofaltamida (40I y 40NI) como monómero funcional, seguidos por los de MBA (41I y 41NI). Con el polímero 40I se obtiene una remoción del 51% de DBTS, con respecto a la concentración de la solución inicial.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.8. Adsorciones presentadas por los polímeros sintetizados a partir de una solución 1mM (0.236gDBTS/L) de DBTS en una mezcla de TOL-HEP (1:3 V/V) a una velocidad de agitación de 300rpm; removiendo el polímero mediante filtración, usando filtros de jeringa con membrana de PTFE con un tamaño de poro de 0.2 µm.

Analizando las barras de desviación, se observa que no existe una diferencia significativa en la adsorción mostrada por los polímeros 38I, 39I, 40I, 41I y 42I y sus respectivos controles no impresos. Para este caso, ningún polímero presenta efecto de impresión, pues los controles adsorben aproximadamente lo mismo que los impresos, o ligeramente más, como es el caso de los polímeros 37NI, 38NI y 41NI.

Este comportamiento, donde los controles no impresos presentan una adsorción igual o un poco mayor a la presentada por los materiales impresos, tiene varias implicaciones: i) el aducto monómero funcional-templado no es energéticamente lo suficientemente fuerte para mantener la interacción durante la polimerización, o bien, ii) hay una población de sitios de interacción en los cuales se formaron las cavidades selectivas para el templado, pero hay otro número muy importante de sitios en donde el monómero funcional permanece "libre" dando lugar a sitios no específicos.

El estudio de este tipo de materiales adsorbentes, se realizó con la intención de sentar las bases para el desarrollo de un proceso complementario a la hidrodesulfuración (HDS) de destilados intermedios o para el refinamiento del diesel que salga de las unidades de desulfuración profunda mediante la remoción de compuestos organoazufrados refractarios a HDS. Como se sabe, al considerar un proceso de adsorción, el adsorbente debe ser fácilmente regenerable mediante una metodología barata. Con esto en mente, los polímeros usados en los ensayos de remoción fueron lavados con etanol (ver sección 4.5 del capítulo de materiales y métodos) después del primer ciclo de adsorción, para ser reutilizados en un segundo y tercer ciclos por duplicado. Los resultados de dichos ensayos se reportan en la **tabla 5.3**, donde se especifican los porcentajes de remoción logrados con respecto a la concentración de DBTS en la solución inicial.

Tabla 5.3. Remociones de DBTS logradas con los polímeros sintetizados, para tres ciclos de adsorción.

POLIMERO	1º CICLO		2º CICLO		3º CICLO	
	[DBTS] ads (mgDBTS/gpol)	% REMOCIÓN	[DBTS] ads (mgDBTS/gpol)	% REMOCIÓN	[DBTS] ads (mgDBTS/gpol)	% REMOCIÓN
37I	10.09	43.23	11.31	48.16	11.47	49.35
37NI	10.97	46.70	11.29	48.38	11.40	48.56
38I	10.50	44.84	11.10	47.34	10.94	46.71
38NI	10.85	46.28	11.10	47.28	11.15	47.23
39I	10.55	46.15	11.11	47.38	10.68	45.48
39NI	10.37	44.38	11.53	49.33	10.97	46.93
40I	11.97	51.0	11.73	50.03	11.99	52.09
40NI	11.49	49.2	11.99	51.05	11.43	49.29
41I	11.07	47.14	11.41	48.52	11.67	50.19
41NI	11.16	47.27	11.16	47.60	11.29	48.21
42I	10.80	45.97	10.38	44.06	10.97	46.48
42NI	10.54	45.17	10.40	44.30	10.41	44.68

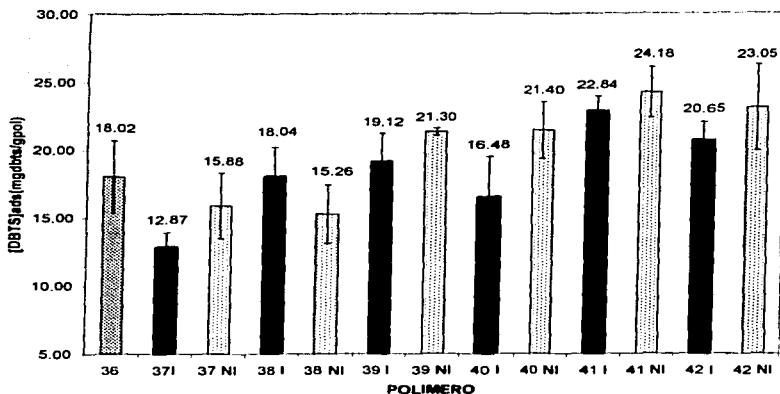
De acuerdo a dicha tabla, puede decirse que la adsorción se mantiene en el mismo nivel para todos los polímeros durante los tres ciclos. Los polímeros 40I y 40NI presentan una adsorción ligeramente mayor que los demás, seguidos por el 41NI. Estos resultados nos indican que el lavado con etanol es eficiente y se logra desorber toda la sulfona de DBT que se había adsorbido.

Con ello se comprueba que los materiales son fácilmente regenerables y pueden ser reutilizados varias veces sin perder su capacidad de adsorción.

A pesar de estar basados en diferentes monómeros funcionales, los materiales adsorben aproximadamente la misma cantidad de DBTS, siendo el polímero basado en el receptor polimerizable 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil)-isofalamida, el que presenta una remoción del 50% de DBTS de la solución inicial, ligeramente mayor al resto. La remoción de DBTS lograda con el polímero 40I, englobando los tres ciclos de adsorción, es de 35.7 mg DBTS/ g polímero, seguido de su control 40NI (34.9 mgDBTS/gpol). La remoción total de los demás polímeros está alrededor de 33 mgDBTS/gpol.

Los polímeros sintetizados también fueron ensayados en una solución de DBTS 10 mM en ACN (figura 5.9). Como puede observarse, la tendencia en la adsorción es distinta a la presentada en la solución 1mM en TOL-HEP. Esto puede deberse principalmente a la diferencia que existe en ambos sistemas. La sulfona de DBT es más soluble en ACN que en la mezcla TOL-HEP. Por ello, será más difícil removerla de una solución en ACN. Es decir, la afinidad de la DBTS por la fase líquida es mucho mayor en el caso del acetonitrilo que para la mezcla de solventes tolueno-heptano.

En este ensayo, los polímeros que presentan una mayor adsorción son el 41NI, seguido por el 42NI y 40NI. En concordancia con los resultados para una concentración inicial de DBTS de 1mM, los polímeros que presentaron una mayor adsorción fueron el 40 y 41, sin presentarse una diferencia significativa entre impresos y controles no impresos. Para [DBTS]₀ de 10 mM, el 41NI sigue presentando una mejor adsorción que los demás. Además, se presentan diferencias mayores entre los diferentes materiales. Como la molécula de DBTS es más soluble en ACN, se necesitan interacciones más fuertes entre dicha molécula y la matriz polimérica para lograr la adsorción. Esto podría deberse a que las interacciones que se dan entre las moléculas del solvente y las de DBTS son fuertes y existe una competencia mayor con las que se dan entre DBTS y los grupos de los monómeros funcionales utilizados. En la literatura se reporta (Joshi, V. P., *et al.*;1999) que los solventes utilizados en las pruebas de adsorción afectan tanto la selectividad como la capacidad de adsorción, por lo tanto se esperaba que al cambiar los sistemas (de TOL-HEP a ACN), el comportamiento en las remociones obtenidas también variara. En dicho artículo, mencionan que para su sistema, la capacidad de adsorción, así como la afinidad de los materiales impresos se ven favorecidas con un aumento en la polaridad de los solventes utilizados. En este caso, no pueden compararse las adsorciones obtenidas en los diferentes sistemas, ya que la concentraciones de las soluciones utilizadas son diferentes. Otro aspecto importante, es el estudio de la adsorción de DBTS por parte de un homopolímero de EGDMA (ya mencionado anteriormente), con el fin de analizar la afinidad del material que conforma la matriz polimérica por la molécula de templado (DBTS). Puede observarse que la adsorción que presenta dicho material es similar o mayor a la obtenida por los demás polímeros. Por ello, decimos que el material que conforma la matriz polimérica sí influye en la capacidad de adsorción de los materiales.



TESIS CON
 PALLA DE ORIGEN

Figura 5.9. Remoción de DBTS a partir de una solución 10 mM de la sulfona de dibenzotiofeno (2.35gDBTS/L) en ACN a una velocidad de agitación de 300rpm; removiendo el polímero mediante filtración, usando filtros de jeringa con membrana de PTFE con un tamaño de poro de 0.2 μ m.

En conclusión, no hay diferencia entre los polímeros impresos y sus controles no-impresos. Sin embargo, se percibe una diferencia interesante entre monómeros funcionales que conforman las matrices poliméricas. Las adsorciones pueden variar desde 13 hasta 24 mg de DBTS por gramo de polímero.

Como se sabe, otro de los factores que influyen considerablemente en la capacidad de adsorción de los materiales es el área superficial. Tomando en cuenta este parámetro, se analizaron las adsorciones obtenidas por los materiales impresos, en las cuales se observa una relación directamente proporcional (**tabla 5.4**).

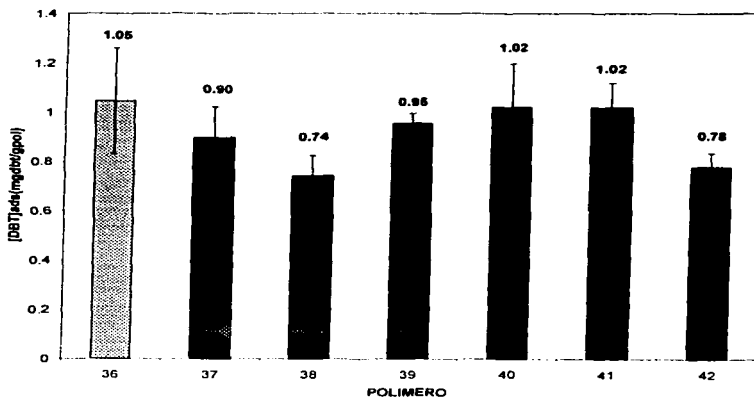
Tabla 5.4. Comparación de la adsorción con respecto al área superficial.

POLIMERO	ÁREA SUPERFICIAL (m ² /gpol)	ADSORCIÓN (mg DBTS/ g polímero)
37I	334.58	12.87
40I	433.93	16.48
38I	481.45	18.04
39I	507.36	19.12
42I	529.34	20.65
41I	532.84	22.84

Con base en los resultados obtenidos y considerando que los materiales producidos puedan ser usados para diseñar un proceso industrial, puede decirse que no existe justificación para producir materiales impresos, ya que las diferencias de adsorción entre éstos y sus controles son muy pequeñas. El sistema de impresión por puentes de hidrógeno usando la sulfona de DBT, no produce enlaces los suficientemente fuertes para generar las cavidades específicas. De igual forma, la producción de materiales usando el receptor polimerizable 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil)-isofaltamida no está justificada por el alto costo que implica una rutina de síntesis orgánica. Sería más conveniente utilizar un monómero disponible comercialmente como el metilmetacrilato por ejemplo.

5.5 Adsorción de DBT mediante serie de polímeros sintetizados

En los ensayos anteriores, se comprobó que los polímeros sintetizados son capaces de remover la molécula de templado (DBTS) en dos sistemas diferentes. El paso subsiguiente consiste en verificar que sean capaces de adsorber la molécula blanco. Los materiales se ensayaron basándose en la metodología mencionada en la sección 4.4.1 del capítulo de materiales y métodos. Las adsorciones obtenidas se encuentran reportadas en la figura 5.10.

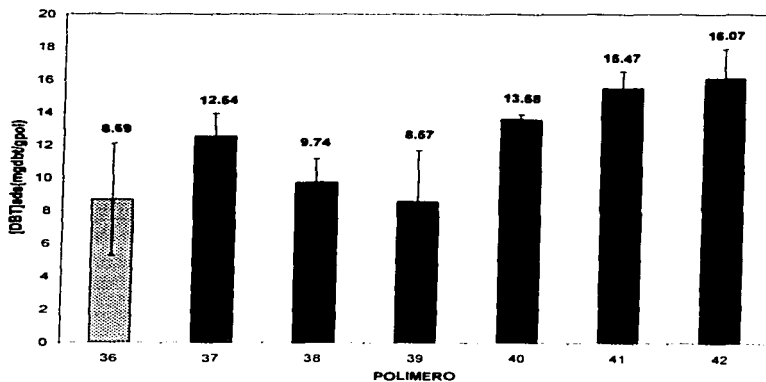


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.10. Adsorción de DBT a partir de una solución 1mM (0.186gDBT/L) en ACN a una velocidad de agitación de 300rpm; removiendo el polímero mediante filtración, usando filtros de jeringa con membrana de PTFE con un tamaño de poro de 0.2 μm .

A partir de esta sección, se presentan únicamente los resultados obtenidos para el polímero con mejor desempeño para cada composición, independientemente de que sea impreso o no. Esto se debe a que, como se discutió en la sección anterior, no se presenta un efecto de impresión significativo en ninguno de ellos, haciendo irrelevante el procedimiento de impresión. En la **figura 5.10** se muestran las adsorciones logradas para cada material. El polímero 36 presenta una adsorción semejante a los copolímeros restantes (polímeros 37 a 42). Esto implica que el agente entrecruzante tiene una interacción con el DBT *per se*, además de la que pueda lograrse con el monómero funcional agregado a la formulación de los copolímeros. Inclusive, la presencia de monómeros como el ácido metacrílico y el metilmetacrilato puede reducir la adsorción en este sistema particular de DBT 1 mM en ACN. No hay relación entre la magnitud de área superficial y las adsorciones que se logran en este caso particular.

Posteriormente, se ensayaron los polímeros en una solución más concentrada de DBT (10mM) para verificar su desempeño frente a la molécula blanco aunque a concentraciones mayores a las usadas en el ensayo anterior. Los ensayos se realizaron por duplicado; de igual forma se presentan las desviaciones obtenidas en la misma **figura 5.11**.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.11. Ensayo en una solución de DBT 10 mM (1.83gDBT/L) en ACN a una velocidad de agitación de 300rpm; removiendo el polímero mediante filtración, usando filtros de jeringa con membrana de PTFE con un tamaño de poro de 0.2 μm .

Como puede observarse en dicha figura (5.11), la tendencia en la adsorción es muy diferente a la presentada para la solución 1 mM. En este ensayo, con el homopolímero de EGDMA se logra una adsorción de 8.7 mg de DBT por gramo de polímero, la cual es menor a las de los copolímeros con excepción del de N,N'-Metilénbisacrilamida-EGDMA. Inclusive, pueden lograrse adsorciones casi del doble de la obtenida para el polímero 36 con un copolímero de metilmetacrilato (42) o metacrilamida (41). Las adsorciones obtenidas para los ensayos de remoción de DBT a partir de las soluciones 1mM y 10 mM, se presentan en la tabla 5.4, incluyéndose los respectivos porcentajes de remoción, basándose en la concentración de la solución inicial. Se observa que los porcentajes máximos de remoción respecto a la solución inicial son del 8.9%, correspondiente a los adsorbentes 41 y 42. Por lo tanto, sería conveniente utilizar estos monómeros como componentes de las matrices poliméricas a usar como adsorbentes.

Tabla 5.5. Remoción de DBT mediante los polímeros sintetizados, para soluciones iniciales de 1mM y 10 mM en ACN.

POLIMERO	1 mM [DBT] ads (mgDBT/gpol)	% REMOCION	10 mM [DBT] ads (mgDBT/gpol)	% REMOCION
36	1.05	5.62	8.69	4.75
37	0.90	4.85	12.54	6.88
38	0.74	4.02	9.74	5.36
39	0.95	5.12	8.57	4.68
40	1.02	5.50	13.58	7.52
41	1.02	5.51	15.47	8.54
42	0.78	4.23	16.07	8.87

Respecto a la tabla 5.4, puede notarse que los porcentajes de remoción respecto a la solución inicial no son muy grandes, presentando el mejor desempeño (para la solución 10 mM) con una remoción del 8.87%, el polímero 42 (metilmetacrilato).

Para la solución 10 mM, los polímeros presentan una adsorción mucho mayor que la obtenida para la solución 1 mM (el polímero que menor cambio presentó fue el 371, mientras que el 37N1 presentó un incremento de 33 veces en la adsorción de DBT para la solución más concentrada). Como se sabe, la adsorción depende considerablemente de la concentración, por lo tanto el comportamiento que se muestra es el deseado, pues se esperaba que los polímeros presentaran una mayor remoción de DBT a partir de la solución más concentrada. Este comportamiento lo han reportado anteriormente (Mikhailil, S., *et al*; 2002), donde ensayaron varios adsorbentes sólidos, con diferentes concentraciones de dimetil disulfuro, en donde la adsorción se incrementa para todos los materiales, conforme aumenta la concentración de la solución inicial.

Un punto importante a considerar es que la serie de polímeros no impresos (sección 5.2 del presente capítulo), fue iniciada fotoquímicamente (UV) a 4°C, mientras que la sintetizada (tabla 4.3 del capítulo de materiales y métodos) fue iniciada mediante calor (65°C). En la tabla 5.6, se presenta el efecto de la iniciación al comparar la capacidad de adsorción de los materiales.

Tabla 5.6. Comparación de los resultados obtenidos con los polímeros iniciados fotoquímicamente con aquellos iniciados con calor.

POLIMERO	MONOMERO	[DBT] _{ads} (mgDBT/gpol)
17NI*	AMA	0.042
38NI	AMA	0.037
18NI*	A	0.067
37NI	A	0.037
21NI*	MM	1.38
42NI	MM	0.77
27NI*	MBA	0.72
39NI	MBA	0.95

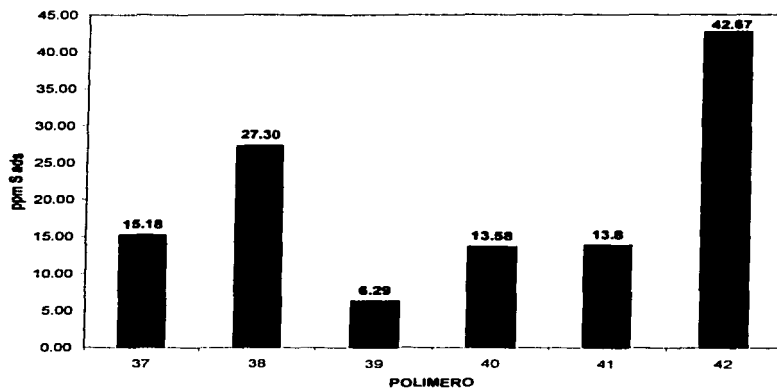
* Estos polímeros fueron iniciados fotoquímicamente.

Se observa que los polímeros iniciados fotoquímicamente (a excepción del 27NI), presentan una mayor adsorción que aquellos iniciados con calor. Para el caso de los polímeros de ácido metacrílico la diferencia en la adsorción no es muy grande, en cambio para los de acrilamida y metilmetacrilato, si se aprecia un evidente efecto de iniciación (la adsorción es aproximadamente dos veces mayor). Esta comparación se hizo tomando los resultados de adsorción a partir de una solución 1mM de DBT, con una carga de 10g/L. Con base en estos resultados, puede afirmarse que el método de iniciación influye considerablemente en la adsorción, tendiendo a obtener mejores resultados con los materiales fotoiniciados para la solución modelo de DBT. Asimismo, en el caso del material 36, mencionado en la sección 5.6 del presente capítulo, vale decirse que también está presentando un efecto de iniciación, ya que la adsorción presentada con respecto a los demás polímeros es similar o en ocasiones mayor.

En la literatura se reporta (Sellergren, B; 2001), que los materiales fotoiniciados probablemente poseen una estructura de poro más abierta, proporcionándole a las moléculas un acceso más rápido a los sitios. Los polímeros preparados térmicamente están asociados a problemas de transferencia de masa. Además, han observado (Sellergren, B; 1989) que los polímeros iniciados a temperaturas más bajas (como 40°C), presentan factores de resolución más altos. También se cree que en la iniciación térmica existe menos control en la velocidad de generación de radicales libres. Mientras que, en la polimerización fotoiniciada, ésta puede ser controlada mediante la intensidad de la luz. En general, la generación de radicales libres es más rápida por homólisis fotolítica (Billmeyer, F. W.; 1971; Sellergren, B; 2001).

5.6 Adsorción de organoazufrados presentes en diesel mediante polímeros sintetizados

Después de verificar que los polímeros son capaces de adsorber tanto la molécula de templado como la molécula blanco en soluciones modelo, se decidió ensayarlos en diesel, estudiando la tendencia en la adsorción en función del monómero funcional utilizado. Los ensayos fueron realizados de acuerdo a lo descrito en el apartado 4.4.2 del capítulo de materiales y métodos. La agitación utilizada en estos ensayos fue magnética (aproximadamente 300 rpm) y el polímero fue removido mediante centrifugación con una centrifugadora marca Eppendorf, modelo 5810 R, a 12000 rpm durante 60 minutos a 25°C. La composición de los polímeros utilizados en dicho ensayo, se reporta en la **tabla 4.3**. Los ensayos se realizaron por duplicado y se reportan en ppm de azufre adsorbidas.



TESIS CON
PALLA DE ORIGEN

Figura 5.12. Adsorción de compuestos organoazufrados a partir de diesel Salina Cruz.

En la **figura 5.12**, se presentan los resultados de adsorción de compuestos organoazufrados como remoción de azufre total. La concentración inicial de azufre de este combustible fue de 440ppm, lográndose una adsorción de 42.7 ppm como máximo usando el polímero 42. Esta adsorción corresponde a un porcentaje de remoción del 9% con respecto a la concentración inicial. Cabe mencionar, que los materiales conservan sus propiedades adsorbentes aún en un medio tan complejo como puede ser el diesel. Se requeriría de un estudio de los compuestos de azufre presentes, para determinar con certeza cuáles son los compuestos removidos.

Como se mostró en los ensayos realizados para la serie de no impresos, reportada en la sección 5.4 del presente, uno de los polímeros que adsorbió mayor azufre total, a partir de diesel de Salina Cruz, fue el 21NI (basado en metilmetacrilato como monómero funcional), presentando una adsorción de 20 ppm de azufre total, la cual es comparable a la obtenida con el polímero 42NI (25 ppm). La diferencia que existe entre estos dos materiales es el método de iniciación de la polimerización. El 21NI está iniciado fotoquímicamente, además de que en el ensayo se utilizó agitación mecánica. En el caso del polímero 42 se utilizó agitación magnética y fue iniciado térmicamente. El cambio en el tipo de agitación se decidió, para evitar que el polímero se sedimentara y se produjeran problemas de difusión. Es realmente muy poca la variación de la adsorción de ambos materiales, por lo cual no puede afirmarse que exista algún efecto de iniciación o debido a la agitación. No obstante, si se analiza la **tabla 5.4**, se observa que los polímeros iniciados térmicamente presentan una adsorción ligeramente mayor a aquella que presentan los iniciados fotoquímicamente.

Cuando se ensayó la serie de polímeros no impresos mencionada, el material que presentó mayor adsorción en el sistema de diesel fue el de ácido metacrílico 17NI (25 ppm), seguido por el de metilmetacrilato 21NI (20 ppm). Obviamente al sintetizar estos materiales se esperaba que los polímeros impresos basados en dichos monómeros presentaran un mejor desempeño.

Tabla 5.7. Comparación de las adsorciones totales de azufre con los polímeros iniciados fotoquímicamente.

POLIMERO	MONOMERO	Azufre total ads (ppm)
17 NI*	AMA	25.05
38 NI	AMA	27.17
18 NI*	A	6.7
37 NI	A	13.19
21 NI*	MM	20
42 NI	MM	25.93

*Iniciados fotoquímicamente

Se observó en la sección 5.4 del presente capítulo, que los materiales son capaces de regenerarse fácilmente sin perder su capacidad de adsorción. Asimismo, se ensayaron dos ciclos de adsorción con diesel, con el fin de analizar su comportamiento durante ciclos de adsorción-regeneración. Para ello, se utilizaron solamente los polímeros de acríamida (37), así como de ácido metacrílico (38). Estos fueron lavados con etanol (ver sección 4.5 del capítulo de materiales y métodos) después del primer ciclo de adsorción, para disociar a los ligandos unidos al adsorbente. Los resultados obtenidos se encuentran en la **figura 5.13**.

De acuerdo a dicha figura (5.13), se aprecia que la adsorción que presentan los polímeros se conserva en los dos ciclos de adsorción, pues la diferencia que existe entre ellos es insignificante. De igual forma, se reitera la eficiencia del lavado con etanol, pues logra desorber los compuestos adsorbidos en un primer ciclo. Otro punto importante es que el lavado mencionado logra desaparecer casi por completo el olor y el color de los polímeros que adquirieron al ser ensayados en dicha mezcla.

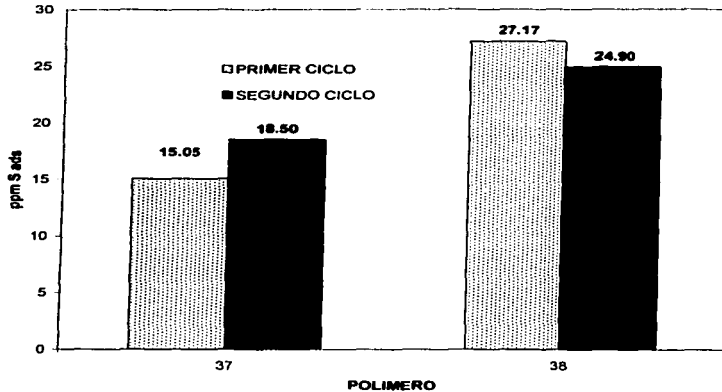
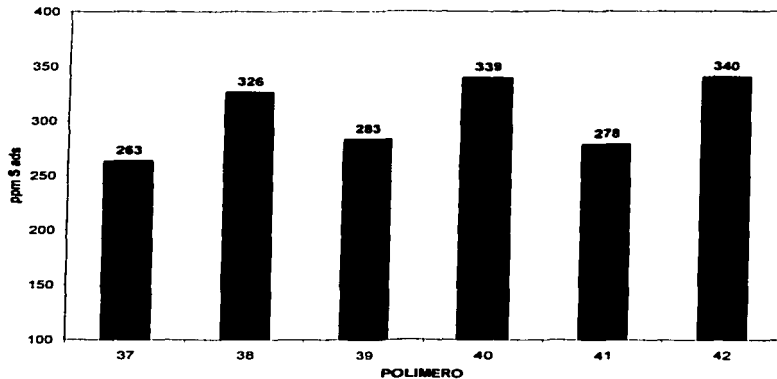


Figura 5.13. Adsorción de organoazufrados a partir de diesel, en dos ciclos de adsorción.

5.7 Adsorción de organoazufrados presentes en gasóleo mediante polímeros sintetizados

El gasóleo es un destilado intermedio que entra como carga a las unidades de hidrot ratamiento e hidrosulfuración para producir diesel. Obviamente, la cantidad de compuestos organoazufrados es mucho más grande que la que presenta este último. Como se mencionó en secciones pasadas, se busca que el uso de materiales poliméricos adsorbentes sea un proceso complementario a la HDS, para lograr desulfurar ya sea gasóleos o diesel. Con esta intención, se llevaron a cabo ensayos con los diferentes materiales adsorbentes (37 al 42). Los ensayos fueron realizados de acuerdo a lo descrito en el apartado 4.4.2 del capítulo de materiales y métodos. La agitación utilizada en estos ensayos fue magnética (aproximadamente 300 rpm). La remoción del polímero fue removido mediante centrifugación con una centrifugadora marca Eppendorf, modelo 5810 R, a 12000 rpm durante 60 minutos a 25 °C.

La composición de los polímeros utilizados en dicho ensayo, se reporta en la **tabla 4.3** del capítulo de materiales y métodos. Los ensayos se realizaron por duplicado y se reportan en ppm de azufre adsorbidas. Los adsorbentes que tienen un mejor desempeño son los basados en el receptor 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil) isoftalamida (polímero 40) y en metilmetacrilato (polímero 42), aunque el polímero de ácido metacrílico presenta una remoción semejante. Los materiales conservan sus propiedades de adsorción a pesar de usarse con un gasóleo que tiene una composición química muy compleja. Los porcentajes máximos de adsorción corresponde a una remoción del 2.4 % de la concentración de azufre total. Estas remociones son muy bajas, considerando las ppm iniciales de compuestos de azufre; por ello, se considera que la remoción de compuestos azufrados recalcitrantes a la HDS en un diesel hidrotratado podría ser una mejor opción.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.14. Adsorción de organoazufrados a partir de gasóleo para los diferentes polímeros.

5.8 Efecto de impresión molecular

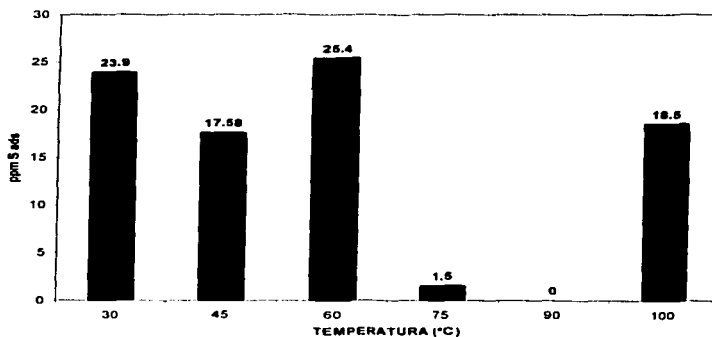
Dentro de la serie de polímeros 37 a 42 reportados en este documento, solo dos de ellos (**40**, 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil)-isofaltamida; **42**, metilmetacrilato), presentaron un efecto de impresión. Esto implica, que el control no-impreso presenta adsorciones menores que su contraparte impresa con la sulfona del dibenzotiofeno. Este efecto se presentó tanto para la solución modelo de DBT 10mM, como para las adsorciones en gasóleo y diesel, como puede observarse en la **tabla 5.8**. El porcentaje de incremento sobre la adsorción debido a la impresión se especifica en la misma tabla, por lo que es notable una superioridad en las propiedades de los materiales.

Tabla 5.8. Efecto de impresión para los polímeros de REC y MM.

POLIMERO	[DBT]ads (mgdbt/gpol)	% INCREMENTO	ppm S ads (DIESEL)	% INCREMENTO	ppm S ads (GASOLEO)	% INCREMENTO
40I	13.58		13.58		339	
40NI	11.85	14.16	3.30	311.5	213	59.1
42I	16.07		42.67		340	
42NI	6.71	139.5	25.93	64.5	155	119.3

5.9 Análisis de la adsorción con respecto a la temperatura

Con el fin de analizar el comportamiento de la adsorción con respecto a la temperatura, se llevaron a cabo ensayos de remoción de organoazufrados a partir de diesel a diferentes temperaturas (30, 45, 60, 75, 90 y 100°C), con un primer polímero sintetizado de acrilamida. La composición del polímero utilizado corresponde a la del 37I y se encuentra reportada en la **tabla 4.3** del capítulo de materiales y métodos. De igual forma, los ensayos se realizaron por duplicado conforme al apartado **4.4.2**. Los resultados se encuentran representados en la **figura 5.15**.

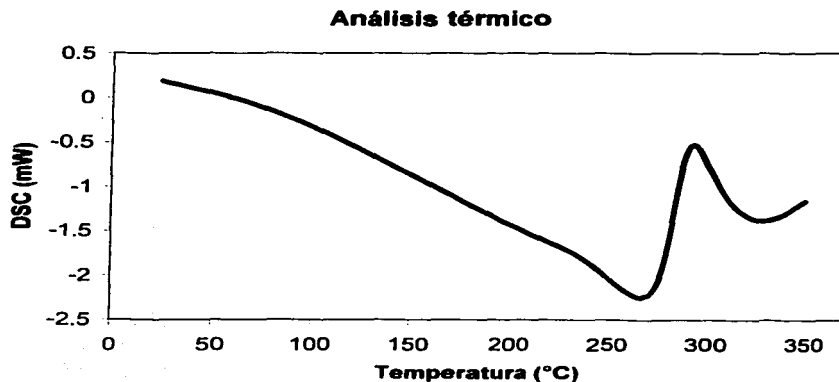


TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 5.15. Adsorción de organoazufrados a partir de diesel a diferentes temperaturas, para un polímero de acrilamida.

En dicha figura puede observarse, que las temperaturas a las cuales se obtiene el mayor porcentaje de remoción de azufre total es a 30°C (5%) y 60°C (5.4%). Como se mencionó anteriormente, conforme aumenta la temperatura la adsorción física disminuye, mientras que la química se incrementa. De igual forma, existe la posibilidad de que ambos fenómenos puedan ocurrir simultáneamente en la misma superficie, lo cual podría estar pasando en este sistema, ya que la tendencia que se aprecia en la adsorción, no es definida.

Muy a menudo un factor limitante para la aplicación de un material, es su estabilidad dimensional o química. Como se mencionó, los polímeros impresos molecularmente son estables tanto física como químicamente y puesto que el entrecruzamiento aumenta la estabilidad térmica de los materiales (Bicerano, J; 1993), se esperaría que éstos no presentaran grandes cambios al someterlos a altas temperaturas. Con este fin, se llevaron a cabo análisis calorimétricos (por duplicado), conforme al apartado 4.9 del capítulo de materiales y métodos. La **figura 5.16** corresponde al análisis realizado al primer polímero de acrilamida mencionado.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.16. Análisis calorimétrico del polímero de acrilamida.

Puede observarse (**figura 5.16**), que el polímero permanece estable hasta alcanzar una temperatura aproximada de 220°C, en dicho punto, puede percibirse un ligero cambio en la línea base, el cual puede corresponder a la temperatura de transición vítrea (T_g). De acuerdo al análisis, y considerando que los materiales son termoestables (lo cual implica que no poseen temperatura de fusión [T_m]), puede decirse que la descomposición de dicho polímero ocurre a una temperatura de 270°C. Esto, basado en el hecho de que un desprendimiento de calor se relaciona con un pico ascendente (Billmeyer, F. W.; 1971) que puede corresponder a una descomposición de la muestra (Turi, A.; 1981).

Los análisis calorimétricos se llevaron a cabo a todos los polímeros sintetizados, presentando un comportamiento muy similar al de la **figura 5.16**. Con dichos resultados puede decirse que los materiales son capaces de soportar hasta 200°C sin sufrir cambios apreciables en su estructura. En la literatura, se ha reportado que la capacidad de reconocimiento de este tipo de materiales es muy estable, aún después de darles tratamiento térmico hasta 200°C (Yoshizako, K., *et al*; 1998). Asimismo, Svenson, J. S. y Nicholls, I. A. (2001), estudiaron la estabilidad térmica y química de un copolímero de AMA-EGDMA, al cual lo sometieron a tratamientos térmicos y químicos extremos. Así, concluyeron que dicho material es excelentemente termoestable a temperaturas arriba de 150°C, sin perder afinidad por su templado. Además, mencionan una decarboxilación del material dependiente de la temperatura, la cual fue observada por estudios de FT-IR, a temperaturas arriba de 250°C.

Capítulo 6

Conclusiones

- El objetivo primordial del presente trabajo fue obtener materiales poliméricos que pudieran usarse como adsorbentes de compuestos organoazufrados presentes en fracciones de petróleo, tomando como modelo el dibenzotiofeno. Los polímeros sintetizados mostraron ser capaces de remover estos compuestos organoazufrados tanto de soluciones modelo, como de diesel hidrotratado y gasóleo ligero primario.
- Los materiales son polímeros amorfos de alto entrecruzamiento que presentan tanto meso como microporos y áreas superficiales del orden de 400-500 m² por gramo. Estos materiales presentan estabilidad a altas temperaturas (hasta 200°C).
- Se sintetizaron varios materiales basados en diferentes monómeros funcionales (como aminas, ácidos carboxílicos y derivados de piridina), con el fin de analizar la capacidad de adsorción con respecto al monómero utilizado. El monómero que confirió un mejor desempeño a los polímeros fue el metilmetacrilato.
- La capacidad de adsorción en soluciones modelo, se ve afectada por la polaridad del medio utilizado, presentando un mayor porcentaje de remoción (hasta 51% con respecto a la concentración inicial de DBTS), en sistemas de baja polaridad, como la mezcla de tolueno y n-heptano. Este comportamiento, se debe a que la mezcla de solventes no interactúa tan fuertemente con la molécula de templado (como en el caso del acetonitrilo), lográndose así una mejor remoción.

- El área superficial es un parámetro muy importante que afecta directamente la capacidad de adsorción. Como pudimos darnos cuenta, para la solución modelo de DBTS 10mM, la tendencia mostrada, fue que la adsorción aumenta conforme se incrementa el área superficial.
- La capacidad de adsorción también se ve afectada por el tamaño de partícula, la concentración de la solución utilizada (donde la remoción aumenta conforme se incrementa la concentración), el método de iniciación (para soluciones modelo presentaron mayor remoción los fotoiniciados y para diesel y gasóleo las mejores remociones se obtuvieron con los iniciados térmicamente), así como por la carga de material.
- Como se mencionó, la impresión molecular es una técnica que permite crear materiales selectivos, en este caso, los polímeros obtenidos, no presentaron el efecto de impresión esperado, lo cual puede deberse a la cantidad de monómero funcional utilizada. Para la solución concentrada de DBT, diesel y gasóleo, los materiales que presentaron un efecto de impresión, fueron el 40I basado en el receptor polimerizable 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil)-isofaltamida y el 42I basado en metilmetacrilato.
- Se comprobó que los polímeros obtenidos son capaces de regenerarse y ser utilizados en varios ciclos de adsorción, sin perder su capacidad de reconocimiento. La regeneración se lleva a cabo mediante un lavado con etanol, el cual es eficiente, ya que logra remover los compuestos adsorbidos, además de que representa una opción de bajo costo.
- La mayor adsorción de azufre total a partir de diesel y de gasóleo se obtuvo con el polímero impreso basado en metilmetacrilato (obteniéndose un porcentaje de remoción del 9% y del 2.4%, con respecto a la concentración inicial respectivamente).
- Con los resultados obtenidos en el presente trabajo, se sentaron las bases para elegir el adsorbente idóneo, para la remoción de compuestos organoazufrados a partir de destilados intermedios. Contemplando la implementación de un proceso, podría decirse que el material a utilizarse debería estar basado en metilmetacrilato como monómero funcional, ya que de los polímeros sintetizados, este fue el que tuvo un mejor desempeño. Por todo esto, sería conveniente seguir estudiándolo. Además, sería importante considerar estudios de adsorción con respecto a la cantidad de monómero funcional utilizado, así como la dependencia de la adsorción con respecto al tamaño de partícula.

Capítulo 7

Bibliografía

- Andersson, L. I. y Mosbach, K. (1990) Enantiomeric resolution on molecularly imprinted polymers prepared with only non-covalent and non-ionic interactions. *J. Cromatogr.*, 516, 312-322.
- Andersson, L. I., Müller, R., Vlatakis, G. y Mosbach, K. (1995) Mimics of the binding sites of opioid receptors obtained by molecular imprinting of enkephalin and morphine. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 92, 4788-4792.
- Bartsch, R. A. y Maeda M. (1998) Molecular and ionic recognition with imprinted polymers. *ACS, Symposium series 703*, Washington, D.C., 338pp.
- Bicerano, J. (1993) Prediction of polymer properties. Marcel Dekker, New York, pp. 332-336.
- Billmeyer, F. W. (1971) Textbook of polymer science. 2a. edición, John Wiley & Sons, New York, pp. 255-310.
- Bossman, A. (2001) Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. *Chemical Communications 2001*, 1494-1495.
- Brown, T. L., Le May, E. H. Jr. y Bursten, B. E. (1993) Química: La ciencia central. Prentice-Hall Hispanoamericana, México, D. F., pp. 554-555.

- Castro, B., Whitcombe, M. J., Vulfson, E.N., Vazquez-Duhalt, R. y Bárzana, E. (2001) Molecular imprinting for the selective adsorption of organosulphur compounds present in fuels. *Anal. Chim. Acta*, 435, 83-90.
- Chapados D., Bonde, S. E., Gore W. L., Dolbear G. y Skov E. (2000) Desulfurization by selective oxidation and extraction of sulfur-containing compounds to economically achieve ultra-low proposed diesel fuel sulfur requirements. *National Petrochemical Refiners Association (NPRA) Annual Meeting*, San Antonio TX, USA, marzo 26-28, No. AM-00-25.
- Charmas, B. y Lebeda, R. (2000) Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces. Application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents. *J. Chromatogr., A*, 886, 133-152.
- Cowie, J. M. G. (1991) *Polymers: chemistry & physics of modern materials*. 2a. edición, Chapman and Hall, New York, pp. 26-104.
- Da Costa, P., Potvin, C., Manoli, J. M., Lemberon, J. L., Pérot, G. y Djéga-Mariadassou, G. (2002) New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel. Kinetics of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide. *Journal of Molecular Catalysis, A*: 184, 323–333.
- Dauwe, C. y Sellergren, B. (1996) Influence of template basicity and hydrophobicity on the molecular recognition properties of molecularly imprinted polymers. *J. Chromatogr. A*, 753, 191-200.
- Dolbear, G. E. y Skov, E. R. (2000) Selective oxidation as a route to petroleum desulfurization. *ACS National Meeting*, San Francisco, USA, marzo.
- Dordick, J. S., Khmelnitsky Y. L. y Sergeeva M. V. (1998) The evolution of biotransformation technologies. *Current Opinion in Microbiology*, 1, 311-318.
- Enciclopedia Microsoft Encarta (2000) Medio ambiente, Microsoft Corporation.
- Fetzer, S. (1998) Bacterial degradation of pyridine, indole, quinoline, and their derivatives under different redox conditions. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 49, 237-250.

- Fischer, L., Müller, R., Ekberg, B. y Mosbach, K. (1991) Direct enantioseparation of b-adrenergic blockers using a chiral stationary phase prepared by molecular imprinting. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 9358-9360.
- Flory, P. J. (1978) Principles of polymer chemistry. Cornell University Press, Ithaca, pp. 37-111.
- Gary, J. H. y Handwerk, G. E. (1994) Petroleum refining, Technology and economics, 3a. edición, Marcel Dekker, New York, pp. 187-199.
- Glad, M., Norrlow, O., Sellergren, B., Siegbahn, N. y Mosbach, K. (1985) Use of silane monomers for molecular imprinting and enzyme entrapment in polysiloxane-coated porous silica. *J. Cromatogr.*, 347, 11-23.
- Gray, K. A., Pogrebinsky, O. S., Mrachko, G. T., Xi, L., Monticello, D. J. y Squires, C. H. (1996) Molecular mechanisms of biocatalytic desulfurization of fossil fuels. *Nat. Biotechnol.*, 14(12),1705-1709.
- Hedborg, E., Winqvist, F., Lundström, I., Andersson, L. y Mosbach, K. (1993) Some studies of molecularly imprinted polymer membranes in combination with field-effect devices. *Sensor. Actuator. A*, 796-799.
- Hennico, A., Billon, A. y Peries J. P. (1994) Heavy resid upgrading through innovative process combinations. *The AIChE Atlanta National Meeting*, abril 17-21.
- Hill, Charles. G. Jr. (1977) An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design, John Wiley & Sons, New York, pp. 167-175.
- Johns, W. F., Kaufman, H. C., Clausen, G. A. y Nongbri, G. (1993) Texaco T-Star process for ebullated bed hydrotreating/hydrocracking. *NPRA Annual Meeting*, San Antonio TX, USA, No. AM-93-21.
- Joshi, V. P., Karmalkar, R.N., Kulkarni, M. G. y Mashelkar, R. A. (1999) Effect of solvents on selectivity in separation using molecularly imprinted adsorbents: separation of phenol and bisphenol A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 4417-4423.

- Joshi, V. P., Kulkarni, M. G. y Mashelkar, R. A. (2000) Enhancing adsorptive separations by molecularly imprinted polymers: Role of imprinting techniques and system parameters. *Chem. Eng. Sci.*, 55, 1509-1522.
- Kempe, M. y Mosbach, K. (1995a) Molecular imprinting used for chiral separations. *J. Chromatogr. A*, 694, 3-13.
- Kempe, M. y Mosbach, K. (1995b) Separation of amino acids, peptides and proteins on molecularly imprinted stationary phases. *J. Chromatogr. A*, 691, 317-323.
- Kirsch, N., Alexander, C., Lübke, M., Whitcombe, M. J. y Vulfson, E. N. (2000) Enhancement of selectivity of imprinted polymers via post-imprinting modification of recognition sites. *Polymer*, 41, 5583-5590.
- Koltai, T., Macaud, M., Guevara, A., Schulz, E., Lemaire, M., Baccard, R. y Vrinat, M. (2002) Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkylidibenzothiophenes. *Appl. Catal., A*, 6006, 1-9.
- Kugimiya, A. y Takeuchi, T. (1999) Application of indoleacetic acid-imprinted polymer to solid phase extraction. *Anal. Chim. Acta*, 395, 251-255.
- Les K. S. y Romanow S. (2001) Oxidative route 'cleans up' diesel. *Hydrocarbon Processing*, HP Innovations, mayo, 29-33.
- Lin, S. Y., Wen, S. J. y Wei, Z. X. (1993) MHUG process for production of low sulfur and low aromatic diesel fuel. *NPRA Annual Meeting*, San Antonio TX, USA, marzo 21-23, No. AM-93-56.
- Lübke, C., Lübke, M., Whitcombe, M. J. y Vulfson, E. N. (2000) Imprinted polymers prepared with stoichiometric template-monomer complexes: efficient binding of ampicillin from aqueous solutions. *Macromolecules*, 33, 5098-5105.
- Mantell, C. L. (1951) Adsorption. 2a. edición, Chemical Engineering Series, McGraw-Hill, New York, pp. 1-27.
- Masel, R. I. (1996) Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Wiley series in chemical engineering, John Wiley & Sons, New York, pp. 108-113.

- Matsui, J., Miyoshi, Y. y Takechui, T. (1995) Fluoro-functionalized molecularly imprinted polymers selective for herbicides. *Chem. Lett.*, 1007-1008.
- Matsui, J., Nicholls, I. A., Karube, I. y Mosbach, K. (1996) Carbon-carbon bond formation using catalytic polymers prepared by molecular imprinting: an artificial class II aldolase. *J. Org. Chem.*, 61, 5414-5417.
- Mc Cabe, W. L., Smith, J. C. y Harriot, P. (1991) Operaciones unitarias de Ingeniería Química. 4a. edición, McGraw-Hill, Madrid, pp. 797-800.
- Mikhail, S., Zaki, T. y Khalil, L. (2002) Desulfurization by an economically adsorption technique. *Appl. Catal., A*, 227, 265-278.
- Mindherhoud, J. K. y Lucien, J. P. (1988) Process for the hydrogenation of hydrocarbon oils. *Shell Internationale Research*. Patente Europea No. 303332 B1.
- Monticello, D. J. (2000) Biodesulfurization and the upgrading of petroleum distillates. *Curr. Op. Biotechnol.*, 11, 540-546.
- Morel, F., Boulet, M., Zuliani, M., Company J. C. y Mikitenko P. (1994) Process for obtaining a fuel through extraction and hydrotreatment of a hydrocarbon charge and the gas oil obtained. Institute Francais Du Petrole. Patente No. 5,527,448, USA.
- Mosbach, K. y Haupt, K. (1998) Some new developments and challenges in non-covalent molecular imprinting technology. *J. Mol. Recogn.*, 11, 62-68.
- Nicholls, I. A. (1998) Towards the rational design of molecularly imprinted polymers. *J. Mol. Recogn.*, 11, 79-82.
- Odian, G. (1991) Principles of polymerization. 3a. edición, John Wiley & Sons, New York, pp. 40-47, 141-260.
- Ohshiro, T. e Izumi, Y. (1999) Microbial desulfurization of organic sulphur compounds in petroleum. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 63(1), 1-9.
- Perry, R. H., Green, D. W. y Maloney, J. O. (1992) Manual del Ingeniero Químico. Tomo IV, 6a. edición (3a, en español), McGraw-Hill, México, D.F., pp. 16-5-16-10.

- Ramström, O. y Mosbach, K. (1999) Synthesis and catalysis by molecularly imprinted materials. *Model systems*, 759-764.
- Ravve, A. (1995) Principles of polymer chemistry. Plenum Press, New York, pp. 35-73, 279-374.
- Rodríguez, F. (1984) Principios de sistemas de polímeros. El manual moderno, México, D. F., 575pp.
- Ruthven, D. M. (1984) Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, New York, pp. 1-19.
- Salamone, J. C. (1996) Polymeric Materials. Encyclopedia, Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, pp. 130-136.
- Santora, B. P., Gagné, M. R., Moloy, K. G. y Radu, N. S. (2001) Porogen and cross-linking on the surface area, pore volume distribution, and morphology of macroporous polymers obtained by bulk polymerization. *Macromolecules*, Web Edition.
- Sellergren, B. (1989) Molecular imprinting by noncovalent interactions. Enantioselectivity and binding capacity of polymers prepared under conditions favoring the formation of template complexes. *Makromol. Chem.*, 190, 2703-2711.
- Sellergren, B. (1997) Noncovalent molecular imprinting: antibody-like molecular recognition in polymeric network materials. *Trends Anal. Chem.*, 16, 310-320.
- Sellergren, B. (2001) Molecularly Imprinted Polymers. Man-made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry. Techniques and instrumentation in analytical chemistry. *Elsevier*, volume 23, New York, 553 pp.
- Sellergren, B. y Shea, K. J. (1993) Influence of polymer morphology on the ability of imprinted network polymers to resolve enantiomers. *J. Chromatogr.*, 635, 31-49.
- Sellergren, B., Lepistö, M y Mosbach, K. (1988) Highly enantio-selective and substrate-selective polymers obtained by molecular imprinting utilizing noncovalent interactions. NMR and chromatographic studies on the nature of recognition. *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 5853-5860.

- Seymour, R. B. y Carraher, C. E. Jr. (1995) Introducción a la química de los polímeros. Reverté, Barcelona, pp. 237-257, 321-351.
- Shea, K. J. (1994) Molecular imprinting of synthetic network polymers: the de novo synthesis of macromolecular binding and catalytic sites. *Trends Polym. Sci.*, 2, 166-173.
- Slejko, F. L. (1985) Adsorption Technology, A step-by-step to process evaluation and application. Chemical Industries 19, Marcel Dekker, New York, 223pp.
- Smith, J. M. (1997) Ingeniería de la cinética química. CECSA, México, D. F., pp. 364-377.
- Suchanek A., Davé D., Gupta A. y Van Stralen H. (1993) SynSat SM HDS/HDA- a revamp at scanraff. *NPRA Annual Meeting*, San Antonio TX, USA, marzo 22-24, No. AM-93-24.
- Suchanek J. A. y Grannis E. L. (1995) Customized hydroprocessing with SynSat. *NPRA Annual Meeting*, Houston, San Francisco California, marzo 19-21, No. AM-95-40.
- Susuki, M. (1990) Adsorption Engineering. Chemical Engineering Monographs, Kodansha LTD, Tokyo, pp. 5-22.
- Svenson, J. y Nicholls, I. A. (2001) On the thermal chemical stability of molecularly imprinted polymers. *Anal. Chim. Acta.*, 435, 19-24.
- Svenson, J., Andersson, H. S., Piletsky, S. A. Y Nicholls, I. A. (1998) Spectroscopic studies of the molecular imprinting self-assembly process. *J. Mol. Recogn.*, 11, 83-86.
- Takeuchi, T. y Haginaka, J. (1999) Separation and sensing based on molecular recognition using molecularly imprinted polymers. *J. Chromatogr.*, B, 728, 1-20.
- Tippett T., Knudsen K. G. y Cooper B. H. (1999) Ultralow sulfur diesel: catalyst and process options. *NPRA Annual Meeting*, San Antonio TX, USA, marzo 21-23, No. AM-99-06.
- Toral, M. T. (1973) Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos. Urmo, Bilbao, pp. 86-96.
- Treybal, R. E. (1996) Operaciones de transferencia de masa. 2a. edición, McGraw-Hill, México, D.F., pp. 625-629.

- Turi, E. A. (1981) Thermal characterization of polymeric materials. Academic Press, New York, pp. 5-9.
- Uezu, K., Yoshida, M., Goto, M. Y Furusaki, S. (1999) Molecular recognition using surface template polymerization. *Chemtech*, 29(4), 12-18.
- Umpleby, R. J. II, Baxter, S. C., Chen, Y., Shah, R. N. y Shimizu, K. D. (2001a) Characterization of molecularly imprinted polymers with the Langmuir-Freundlich isotherm. *Anal. Chem.*, Web Edition.
- Umpleby, R. J. II, Rushton, G. T., Shah, R. N., Rampey, A. M., Bradshaw, J. C., Berch, J. K. Jr. y Shimizu, K. D. (2001b) Recognition directed site-selective chemical modification of molecularly imprinted polymers. *Macromolecules*, Web Edition.
- Vlatakis, G., Andersson, L. I., Muller, R. y Mosbach, K. (1993) Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting. *Nature*, 361, 645-647.
- Wang, H. Y., Kobayashi, T., Fukaya, T. y Fujii, N. (1997) Molecular imprint membranes prepared by the phase inversion precipitation technique. *Langmuir*, 13, 5396-5400.
- Whitcombe, M. J., Martin, L. y Vulfson, E. N. (1998) Predicting the selectivity of non-covalently imprinted polymers. *Chromatographia*, 47, 457-464.
- Wood, P. (2000) Purification process for reducing sulfur in middle distillate. *BP Oil International Limited*, Patent No. WO0136565, A1, UK.
- Wulff, G. (1995) Molecular Imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates- A way towards artificial antibodies. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1812-1832.
- Yang, R. T., Takahashi, A. y Yang, F. H. (2001) New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by π -Complexation. Web Edition.
- Yoshida, M., Uezu, K., Goto, M. Y Furusaki, S. (1999) Metal ion imprinted microsphere prepared by surface molecular imprinting technique using water-in-oil-in-water emulsions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 1223-1230.

- Yoshizako, K., Hosoya, K., Iwakoshi, Y., Kimata, K. y Tanaka, N. (1998) Progen imprinting effects. *Anal. Chem.*, 70, 386-389.
- Yu, C. y Mosbach, K. (1997) Molecular imprinting utilizing an amide functional group for hydrogen bonding leading to highly efficient polymers. *J. Org. Chem.*, 62, 4057-4064.
- Yu, C. y Mosbach, K. (1998) Insights into the origins of binding and the recognition properties of molecularly imprinted polymers prepared using an amide as the hydrogen-bonding functional group. *J. Mol. Recogn.*, 11, 69-74.

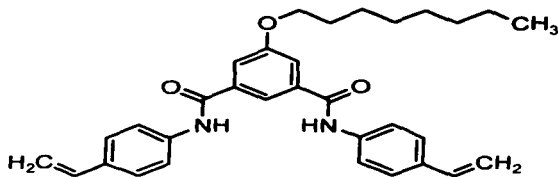
Anexo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como se mencionó en el apartado 4.1, del capítulo de materiales y métodos, la caracterización química del receptor polimerizable 5-octiloxi-N,N'-bis-(4-vinilfenil)-isofalamida, se llevó a cabo en base a los siguientes análisis:

- Resonancia magnética nuclear para ^1H y ^{13}C
- Espectroscopía de masas (FAB)
- Espectroscopía de Infrarrojo

La estructura de dicho compuesto es la siguiente, con un peso molecular de 496.67g/mol, y los resultados de los análisis se presentan a continuación.



MJE/BC-0xi-octano
Dr. M. Jimenez-Manuel
12-II-02

AAH

Solvent: CDCl₃
Temp. 27.0 C / 300.1 K
UNITY-300 "up500"

PULSE SEQUENCE

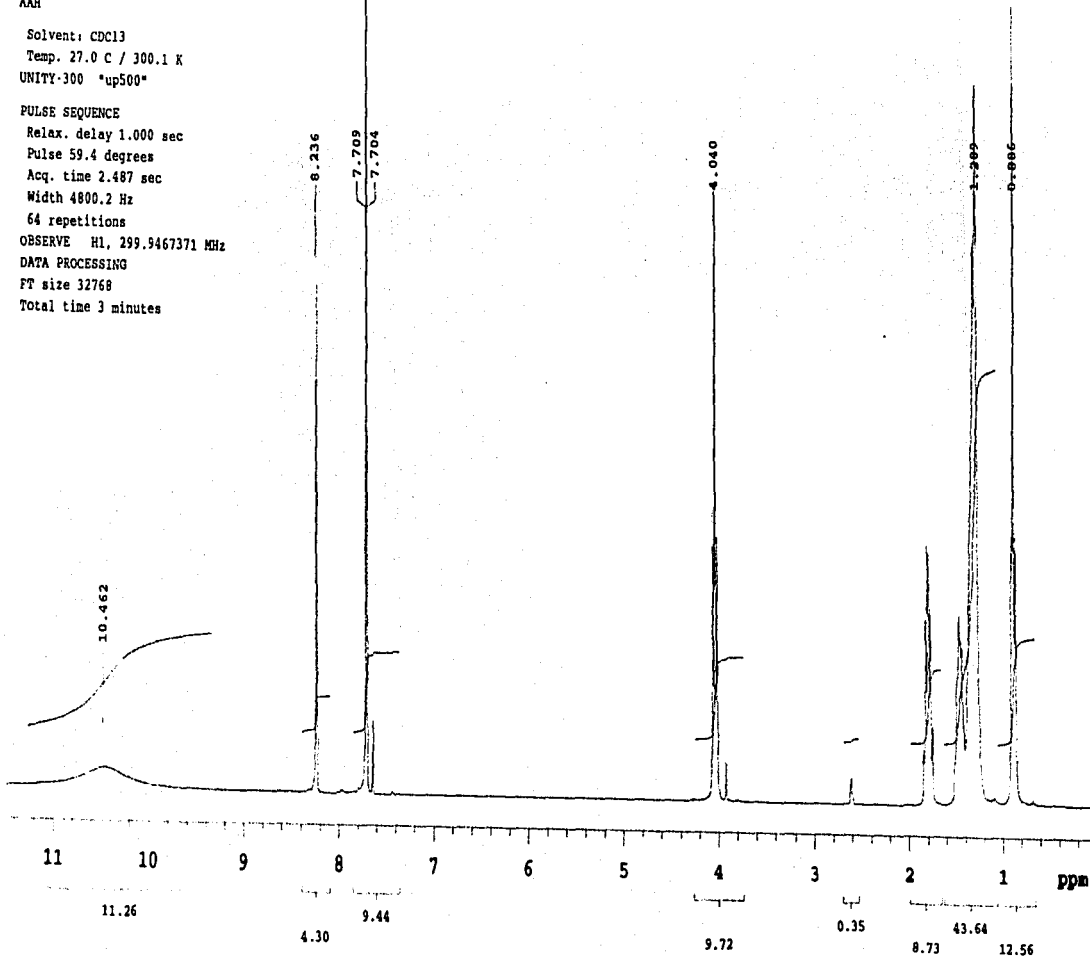
Relax. delay 1.000 sec
Pulse 59.4 degrees
Acq. time 2.487 sec
Width 4800.2 Hz
64 repetitions

OBSERVE H1, 299.9467371 MHz

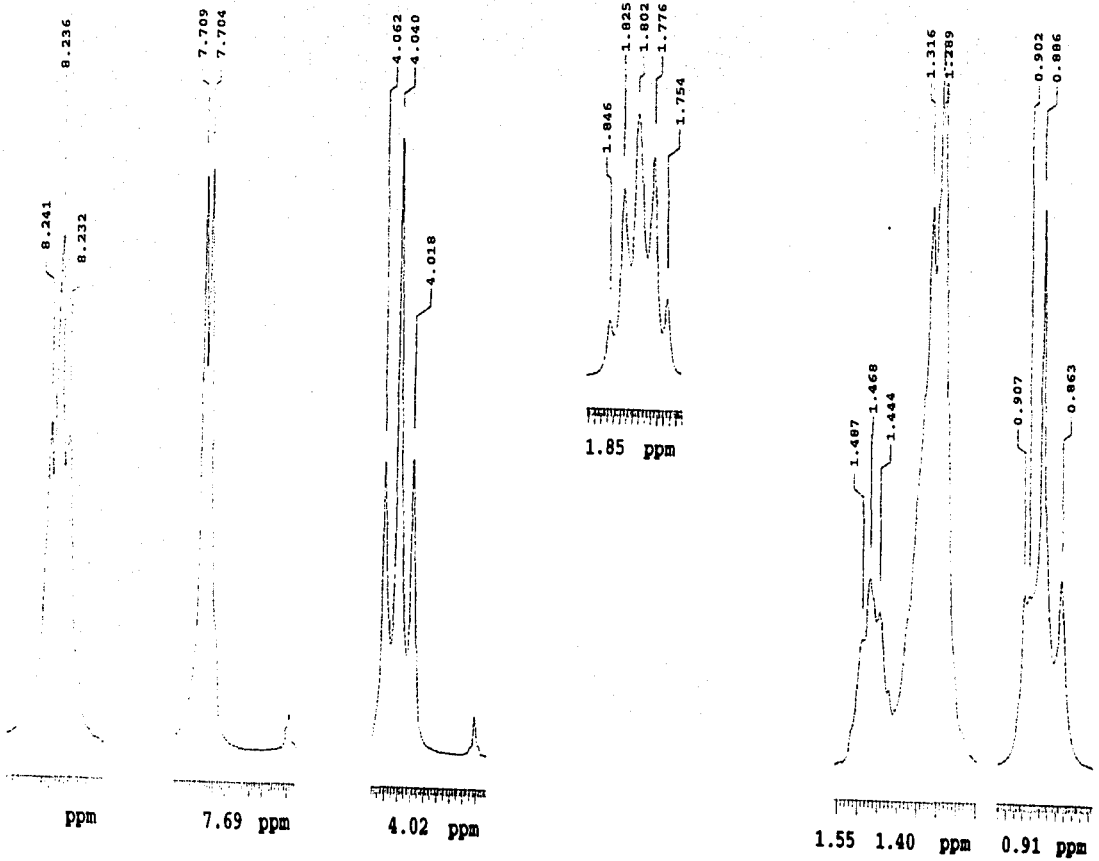
DATA PROCESSING

FT size 32768

Total time 3 minutes



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



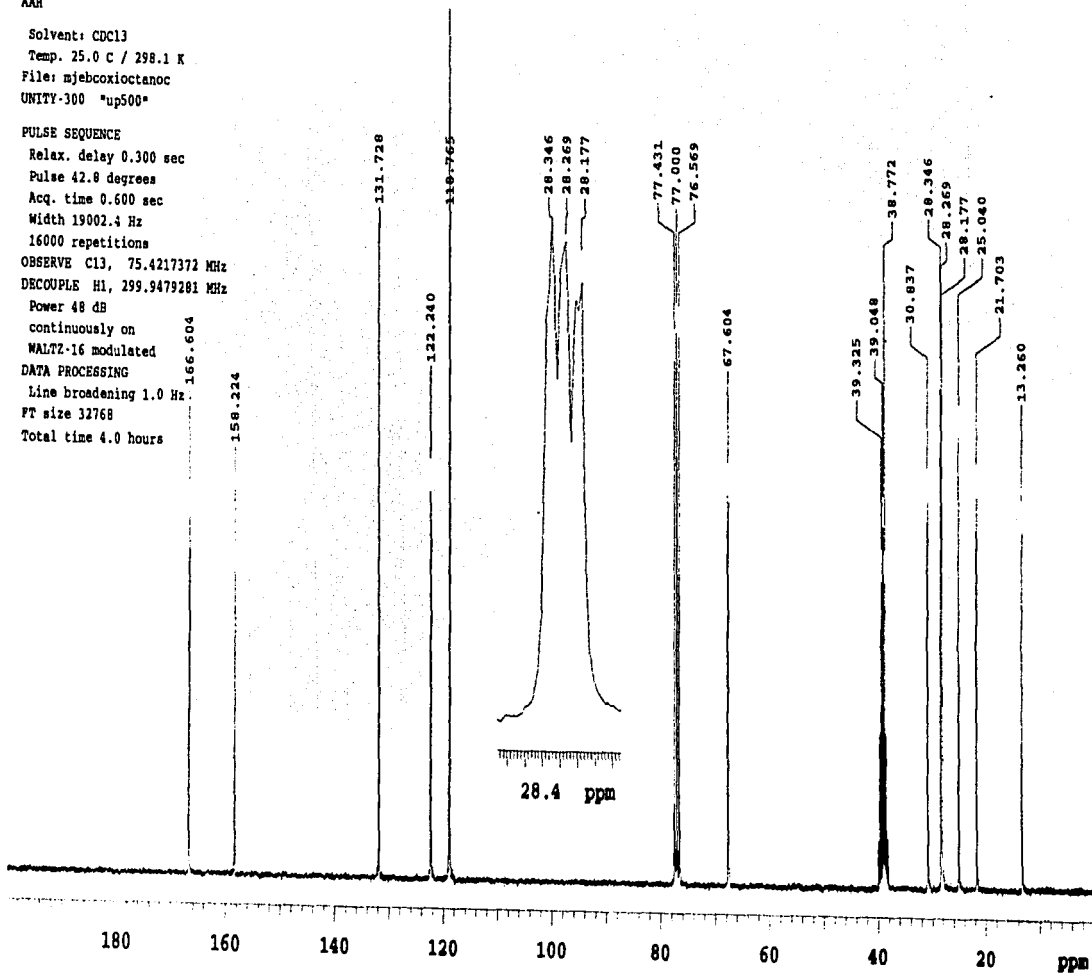
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MJEBC-oxi-octano
Dr. M. Jimenez-Manuel
5-11-02
AAH

Solvent: CDCl3
Temp. 25.0 C / 298.1 K
File: mjebcxiocctanoc
UNITY-300 "up500"

PULSE SEQUENCE

Relax. delay 0.300 sec
Pulse 42.8 degrees
Acq. time 0.600 sec
Width 19002.4 Hz
16000 repetitions
OBSERVE C13, 75.4217372 MHz
DECOUPLE H1, 299.9479281 MHz
Power 48 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 4.0 hours

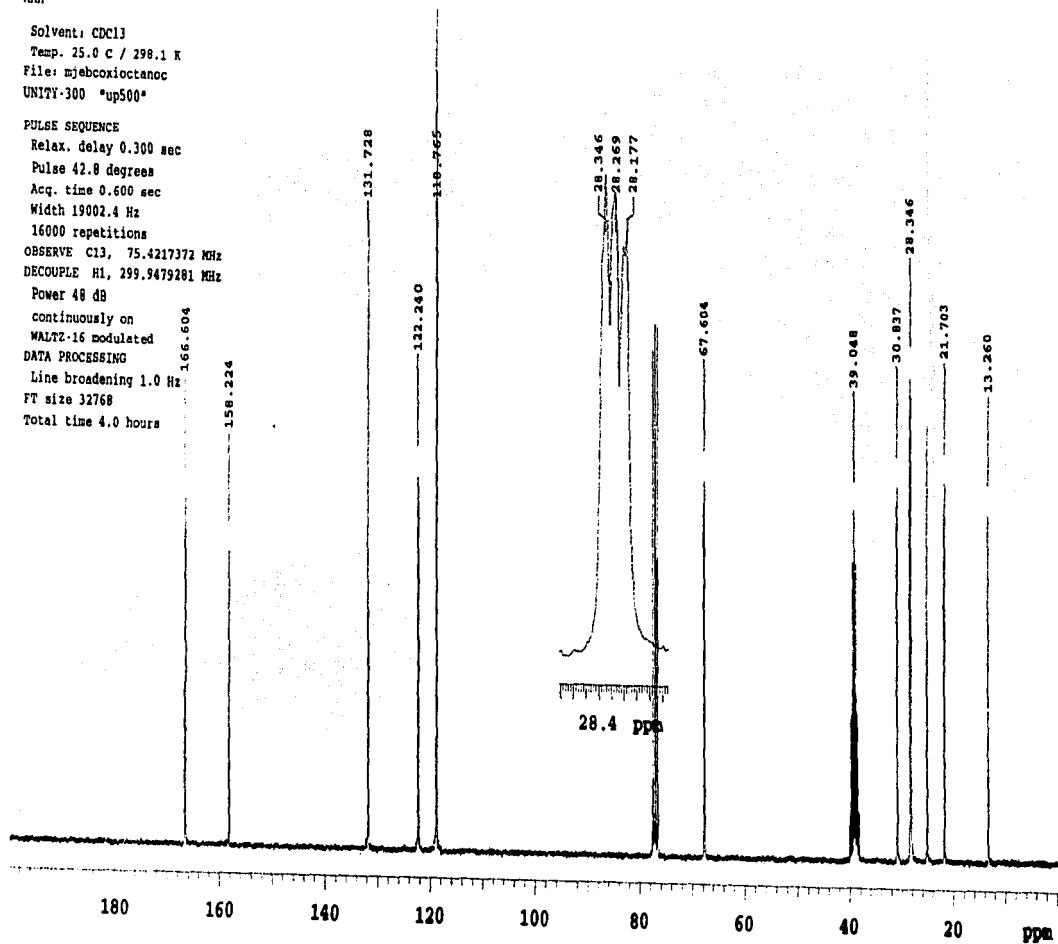


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MJEBC-oxi-octano
Dr. M. Jimenez-Manuel
5-II-02
AAH

Solvent: CDCl₃
Temp. 25.0 c / 298.1 K
File: mjebcxiocstanoc
UNITY-300 *up500*

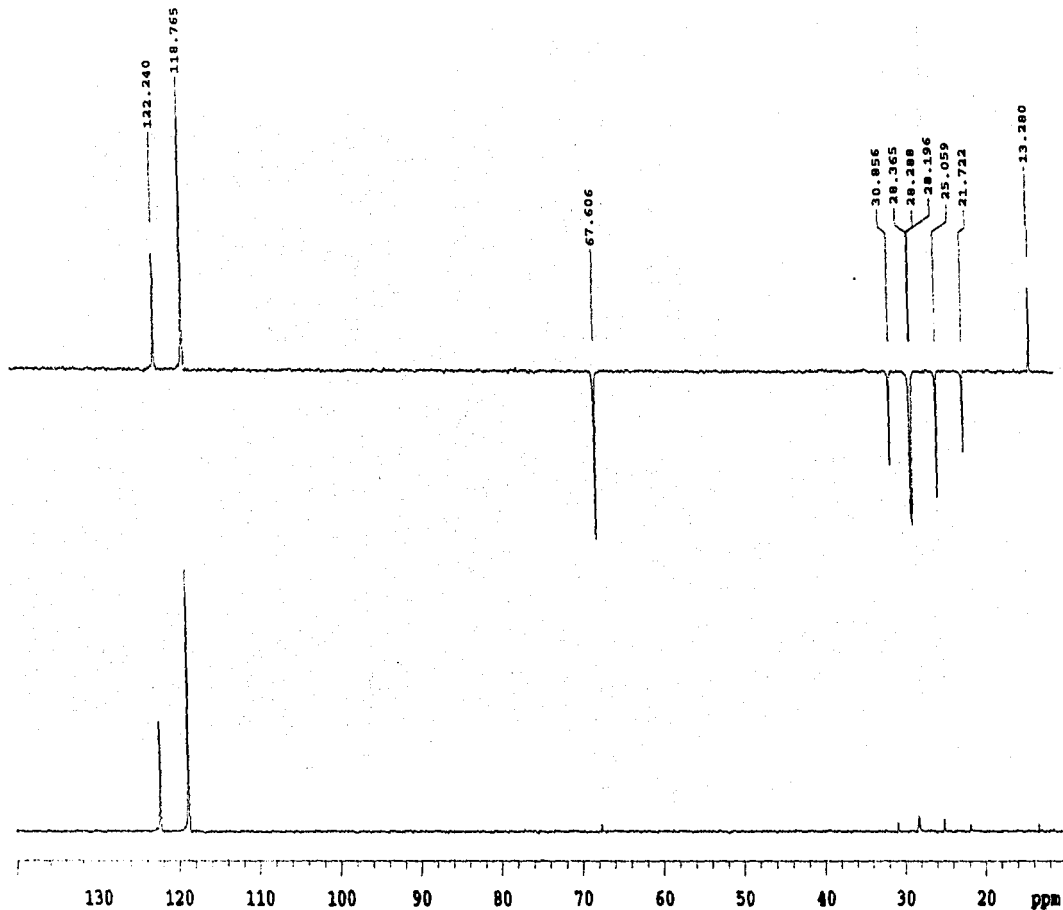
PULSE SEQUENCE
Relax. delay 0.300 sec
Pulse 42.8 degrees
Acq. time 0.600 sec
Width 19002.4 Hz
16000 repetitions
OBSERVE C13, 75.4217372 MHz
DECOUPLE H1, 299.9479281 MHz
Power 48 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 1.0 Hz
FT size 32768
Total time 4.0 hours



ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MJEBG-oxi-octano
Dr. M. Jimenez-Manuel
5-II-02
AAH



TESIS CON
FALLA DE CENSUR

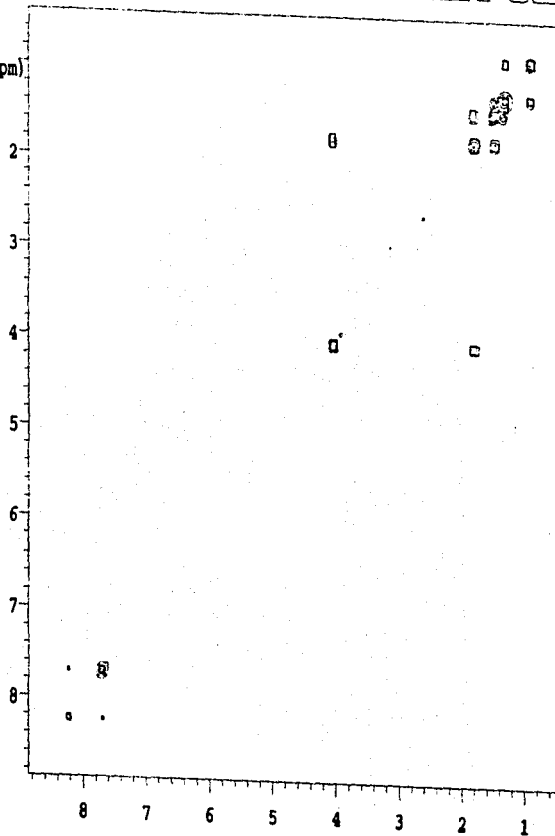
MJE/Bc-oxi-octano
Dr. M. Jirenez-Manuel
14-11-02
AAH

exp3 relayh

SAMPLE		DEC. & VT	
date	Feb 14 2002	dfrq	299.948
solvent	CDCl3	dn	H1
file	/export/home/-	dpwr	30
ale/muestras/lq/mj-		dof	317.8
imenez/mjebcoxioc-		dm	nmn
anocasy2-		dsm	c
ACQUISITION		dmf	200
sfrq	299.948	dseq	
tn		H1	dres 1.0
at	0.135	homo	n
np	1024	temp	27.0
sw	3792.2	PROCESSING	
fb	2200	sb	0.068
bs	8	sbs	not used
ss	2	wtfile	
tpwr	57	proc	ft
pw	9.7	fn	1024
p1	9.7	math	f
d1	1.000		
tof	402.3	werr	
nt	8	wexp	
ct	8	wbs	
tau	0	wnt	
relay	0	2D PROCESSING	
alock	n	abl	0.034
gain	20	abs1	not used
FLAGS		wtfile1	
fl	n	procl	ft
fn	n	fnl	1024
dp	y		
hs	nn		
2D ACQUISITION			
sw1	3792.2		
ni	256		
phase	0		
DISPLAY			
ap	128.4		
wp	2530.6		
vs	2598		
sc	6		

F2

(ppm)



F1 (ppm)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

NJE-DC-ovi-octano
Dr. W. Jimenez-Manuel
19-11-02
AAH

Solvent: cdc13
Temp. 27.0 C / 300.1 K
UNITY-300 "rwing"

PULSE SEQUENCE: hetcor
Relax. delay 1.000 sec
Acq. time 0.073 sec
Width 14000.7 Hz
2D Width 3850.2 Hz
64 repetitions

256 Increments
OBSERVE C13, 75.4217465 MHz
DECOUPLE H1, 299.983366 MHz
Power 43 dB

on during acquisition
off during delay

WALTZ-16 modulated
Single precision data

DATA PROCESSING

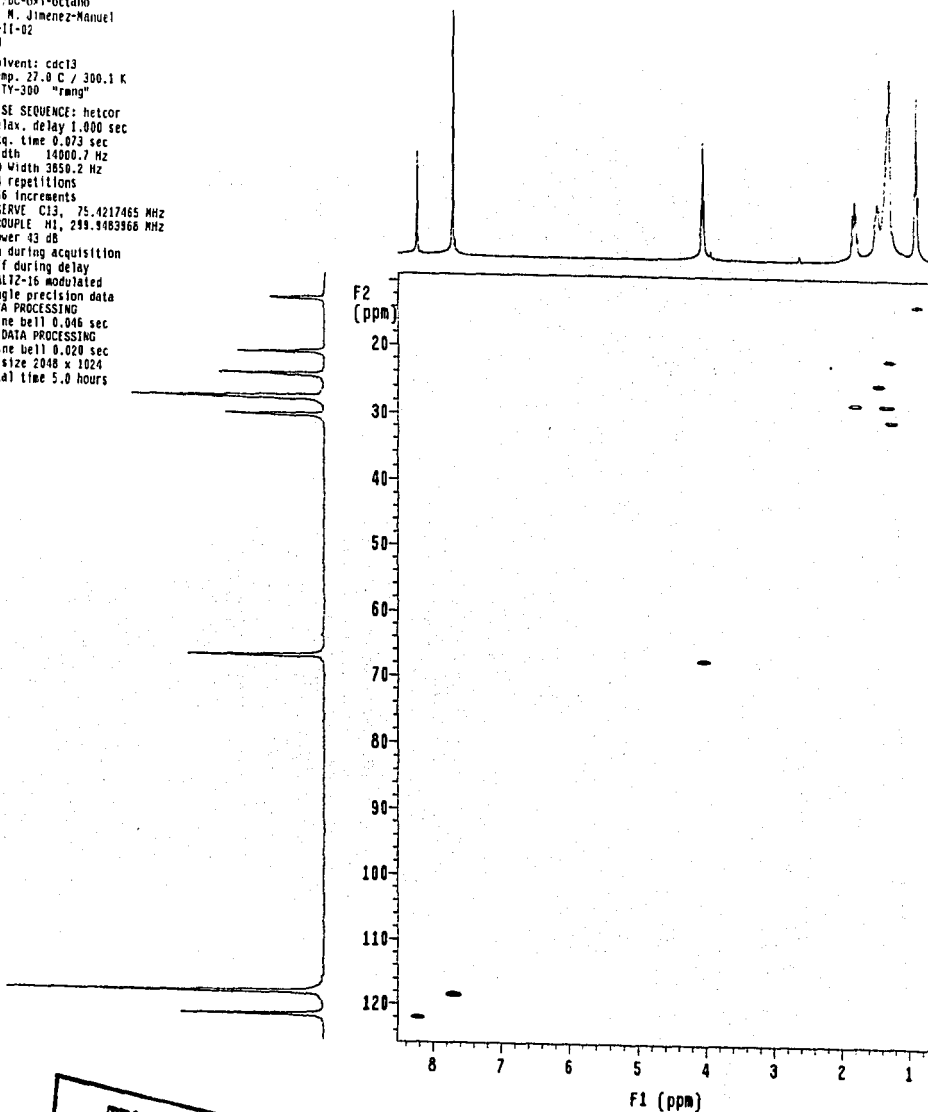
Sine bell 0.046 sec

F1 DATA PROCESSING

Sine bell 0.020 sec

FT size 2048 x 1024

Total time 5.0 hours

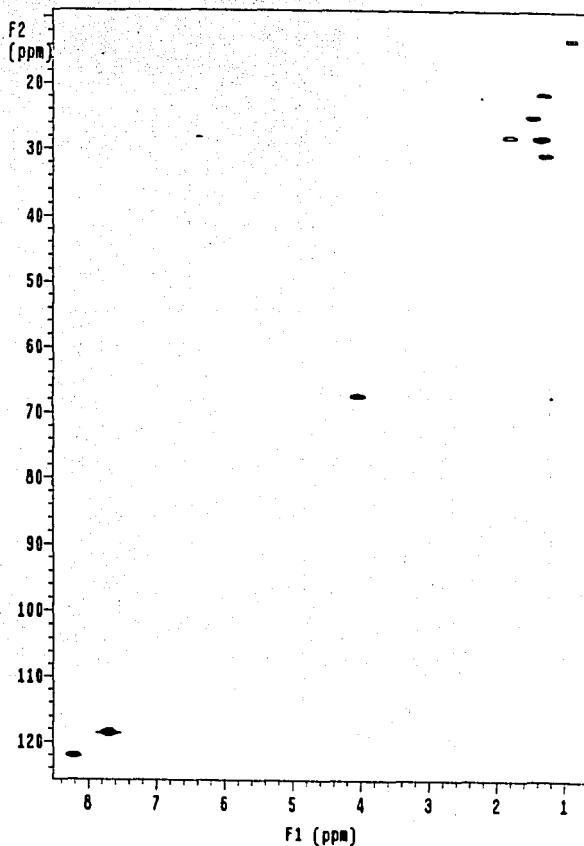
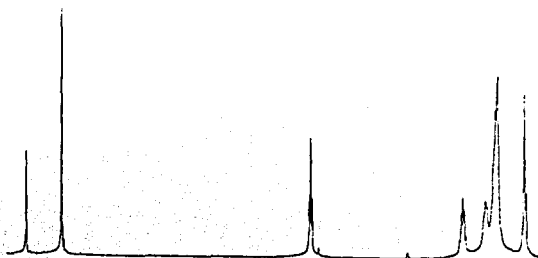


TESIS CON
FALLA DE COPIEN

MJE/BC-oxi-octano
 Dr. M. Jimenez-Manuel
 19-11-02
 AAH

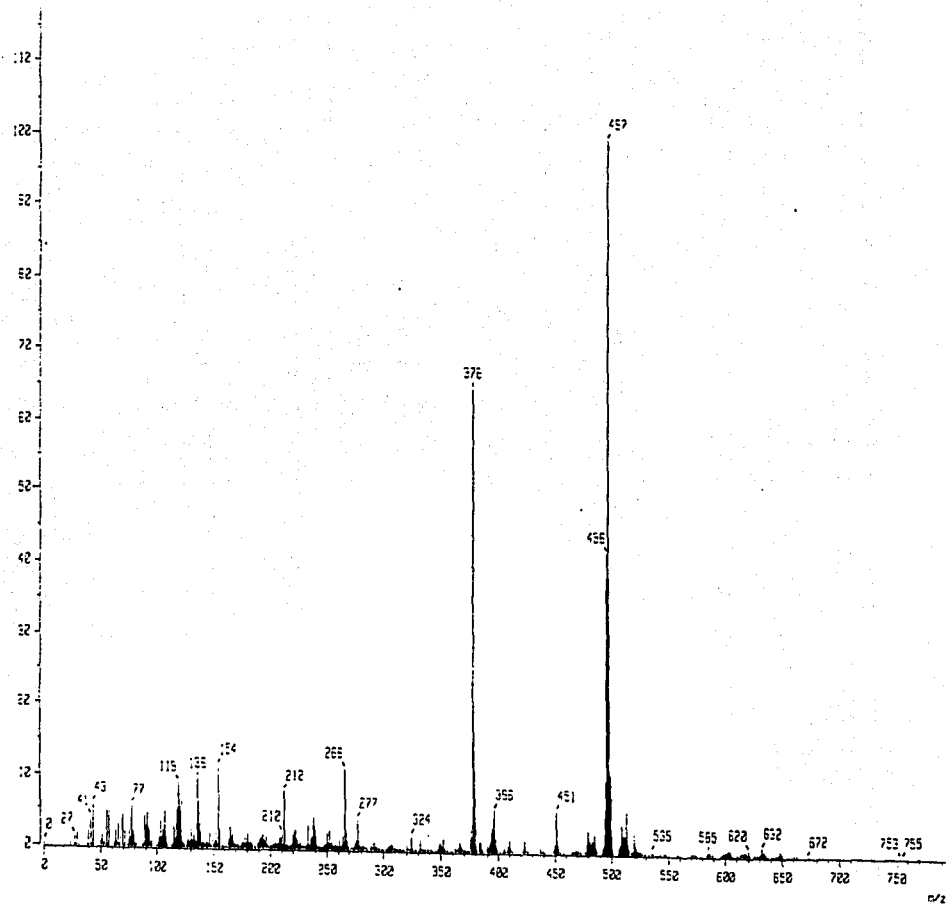
exp7 hetcor

SAMPLE		DEC. & VT	
date	Feb 19 2002	dfrq	299.948
solvent	cdcl3	dn	HI
file	exp	dpwr	43
ACQUISITION		dof	468.7
sfrq	75.423	dm	nny
tn	0.13	dms	ccw
at	0.073	daf	9973
np	2048	dteq	
sw	14000.7	dres	1.0
fb	7800	homo	n
bs	64	temp	27.0
ss	1	PROCESSING	
tpwr	51	sb	0.046
pu	14.2	sbs	not used
d1	1.00	stfite	
tof	-587.4	proc	ft
nt	64	fn	2048
ct	64	math	1
alock	n		
gain	60	werr	
jsh	140.0	wexp	
jmh	0	wbp	
hault	n	wnt	
pp	27.2	2D PROCESSING	
pp1v1	55	sbi	0.020
presat	n	sbs1	not used
FLAGS		wf1le1	ft
l1	n	procl	
ln	y	fn1	1024
dp	n		
hs	nn		
2D ACQUISITION			
sw1	3850.2		
nl	256		
phase	0		
DISPLAY			
sp	686.3		
wp	6786.4		
vs	1790		
sc	6		
wc	130		
hzam	67.39		
ts	500.00		
rf1	6011.2		
rfp	5807.3		
th	8		
ins	1.000		
et	cdc av		
2D DISPLAY			
tp1	196.2		
wp1	2358.3		
sc2	0		
wc2	130		
rf11	255.9		
rfp1	0		

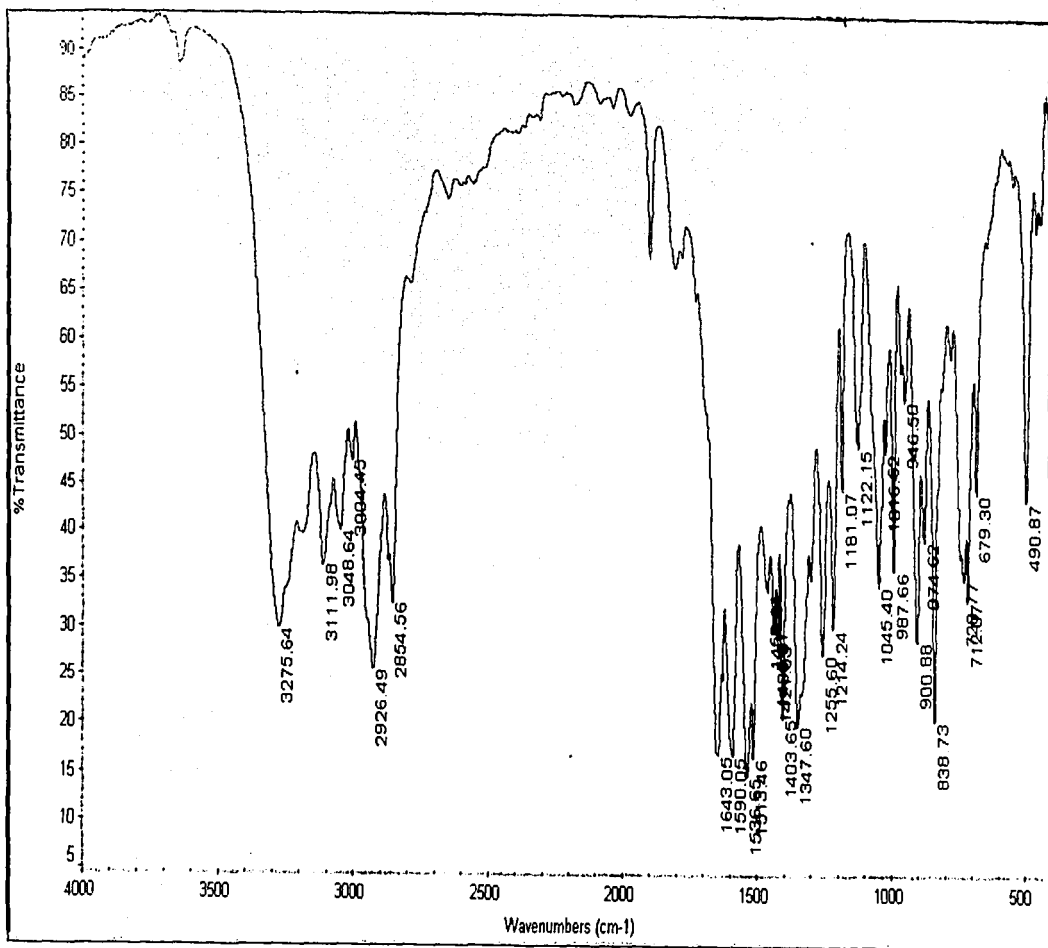


TESIS CON
 FALTA DE PAGEN

Mass Spectrometry
 Date: 23-Jul-2022 16:33
 Sample: 198-PC-Resistor
 Note:
 Inlet: Direct Ion Mode: FID
 Spectrum Type: Normal Ion (MS-Linear)
 RT: 3.31 min Scan: 113,171
 EP: m/z 457.2222 Int.: 353.72
 Current m/z range: 2.2200 to 753.1751 Cut Level: 0.02 %
 4475225



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN