



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA.

**DISEÑO DE RESINAS HÍPER-ENTRECRUZADAS PARA
LA REMOCIÓN DE Cr (VI) EN AGUAS SINTÉTICAS.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ANGEL ALBERTO MÉNDEZ HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DRA. JUDITH MA. DE LOURDES CARDOSO MARTÍNEZ

ASESOR DE TESIS:

DRA. ELOISA ANLEU AVILA

CIUDAD DE MÉXICO MARZO 2018





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.



ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	10
RESUMEN.....	14
INTRODUCCIÓN.	15
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	16
1.1 Elemento cromo (Cr).....	17
1.1.1 Datos generales.....	17
1.1.2 Riesgos a la salud y al medio ambiente.	17
1.1.3 Normas Oficiales Mexicanas que establecen los límites máximos permisibles de Cr (VI).	18
1.2 Polímeros y copolímeros	18
1.2.1 Definición, componentes y características de los polímeros.	18
1.2.2 Clasificación de los polímeros.....	19
1.2.2.1 Clasificación de los polímeros por su origen:	19
1.2.2.2 Clasificación de los polímeros por su estructura molecular.	19
1.2.2.3 Clasificación de los polímeros según su forma de síntesis.....	20
1.2.2.4 Clasificación de los polímeros según su respuesta mecánica.....	20
1.2.2.5 Síntesis de Polímeros.....	21
1.2.2.6 Tipos de copolímeros.	22
1.2.2.7 Polimerización en cadena por radicales libres.....	22
1.2.2.8 Iniciador de radicales.....	24
1.2.2.9 Técnicas de Polimerización radical.	24
1.3. Características de las resinas.	26





1.3.1 Materiales Porosos.....	26
1.3.2 Polímeros Híper-entrecruzados.	27
1.3.3. Reacción de Alquilación Friedel-Crafts (F-C).	27
1.4 Funcionalización de polímeros.....	28
1.5 Técnicas de caracterización.....	28
1.5.1 Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR).....	28
1.5.2 Ultravioleta Visible (UV-Vis).	29
1.5.3 Fundamentos de Termogravimetría (TGA).....	29
1.5.4 Análisis Elemental.....	29
1.5.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	30
1.6 Adsorción.	30
1.6.1 Modelos de Adsorción.....	31
1.6.2 Isotermas de Adsorción.	31
1.6.2.1 Tipos de Isotermas.....	32
1.7 Cinéticas de adsorción.....	36
CAPÍTULO 2. JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	39
2.1 Justificación.....	40
2.2 Objetivo general.	40
2.3 Hipótesis.	41
2.4 Alcances.....	41
2.5 Límites.....	41
CAPÍTULO 3. MÉTODOS EXPERIMENTALES	42
3.1 Reactivos.	43
3.1.1 Monómero DVB (C ₁₀ H ₁₀)	43





3.1.2 Monómero 4-CVB.....	44
3.1.3 Estabilizador.....	44
3.1.4 Iniciador.....	44
3.1.5 Porógenos.....	45
3.1.6 Reactor.....	45
3.1.7 Agitador.....	46
3.1.8 Calentamiento.....	47
3.1.9 Montaje General.....	48
3.2 Reacciones de Polimerización ‘RnAM’.....	49
3.3 Reacción tipo Friedel-Crafts (F-C).....	54
3.4 Reacción de funcionalización.....	58
3.5 Soluciones de $K_2Cr_2O_7$	60
3.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	61
3.7 Caracterización FT-IR y TGA.....	61
3.8 Análisis elemental.....	62
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	64
4.1 Resina precursora obtenida ‘RnAM’.....	65
4.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	68
4.3 Espectroscopía FT-IR.....	76
4.4 Análisis Termogravimétrico.....	79
4.5 Curva de calibración UV -VIS.....	82
4.6 Efecto del pH.....	83
4.7 Pruebas de adsorción.....	84
4.6.1 Isotermas de adsorción.....	85





4.7 Cinéticas de adsorción.....	97
4.8 Regeneración.....	101
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	104
TRABAJO FUTURO.....	106
ANEXO.....	107
Anexo I.....	107
Anexo II.....	108
Anexo III.....	109
Anexo IV.....	110
Anexo V.....	111
Anexo VI.....	114
Anexo VII.....	118
Bibliografía.....	120





ÍNDICE DE FIGURAS

1.1 Representación esquemática de estructuras moleculares: (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada y (d) reticulada (tridimensional). Los círculos representan unidades monoméricas.

1.2 Fenómeno de adsorción (a) y absorción (a).

1.3 Tipo de Isotermas.

3.1.1 (a) DVB, (b) DVB con NAOH, (c) DVB lavado.

3.1.2 (a) 4-CVB con dietileter, (b) 4-CVB con dietileter + NAOH, (c) 4-CVB lavado.

3.1.6 Reactor.

3.1.7 Motor de agitación.

3.1.8 Agitador con propelas.

3.1.9 Sistema de calentamiento.

3.1.10 Montaje de polimerización en suspensión.

3.2.1 Ajuste del reactor.

3.2.2 Mezcla de monómeros e iniciador.

3.2.3 Descomposición homolítica del AIBN debido al calentamiento durante la reacción.

3.2.4 Inicio de la polimerización.

3.2.5 Propagación de la cadena polimérica.

3.2.6 Esquema propuesto (alternado) de la unidad monomérica.

3.2.7 Polimerización durante y al término de la reacción.

3.2.8 Lavado de las resinas en el equipo Soxhlet.





- 3.3 Reacción Friedel-Crafts de alquilación.
- 3.4 Método de preparación para el híper-entrecruzamiento para la resina modificada con piridina.
- 3.5 Reacción de tipo Friedel-Crafts.
- 3.6 Metodología para la isoterma de adsorción.
- 3.7 Metodología para la cinética de adsorción.
- 3.8 Funcionalización.
- 3.9 Modelo de funcionalización de la resina precursora ‘‘RnAMP’’ (propano sulfonato de piridonio).
- 3.10 Muestras para SEM.
- 4.1 ‘‘R2AM’’ (a) aglomeraciones obtenidas durante la reacción. (b) resinas precipitadas.
- 4.2 ‘‘R3AM’’. (a) aglomeraciones obtenidas durante la reacción. (b) resinas precipitadas.
- 4.3 ‘‘R4AM’’ (a) disminución de aglomeraciones obtenidas durante la reacción. (b) Resinas precipitadas.
- 4.4 ‘‘R5AM’’ (a) sin aglomeraciones obtenidas durante la reacción. (b) Tamaño de resina sintetizada.
- 4.5 ‘‘R6AM’’ (a) sin aglomeraciones obtenidas durante la reacción. (b) Tamaño de partícula de la resina sintetizada.
- 4.6 Resina ‘‘R2AM’’ precursora.
- 4.7 Resina ‘‘R2AMPS’’.
- 4.8 Resina ‘‘R5AM’’.
- 4.9 Resina ‘‘R5AM’’.
- 4.10 Resina ‘‘R5AMP’’ y ‘‘R5AMPS’’.





- 4.11 Resina ‘‘R6AM’’ Precursora.
- 4.12 Resina ‘‘R6AM’’ partida por la mitad.
- 4.13 Resina ‘‘R6AMP’’.
- 4.14 Resina ‘‘R6AMPS’’.
- 4.15 Infrarrojo R6AM (negro), R6AMP (azul) y R6AMPS (verde).
- 4.16 Comparación de termogramas Reacción R4AM, R4AMP, R4AMPS y R6AM, R6AMP, R6AMPS.
- 4.17 Curva de calibración para la determinación de Cr (VI) a 540 nm.
- 4.18 Diagrama de especiación de Cr (VI).
- 4.19 Isotermas de Langmuir para las resinas alquiladas con piridina.
- 4.20 Isotermas de Freundlich para las resinas alquiladas con piridina.
- 4.21 Isotermas de Redlich-Peterson para las resinas alquiladas con piridina.
- 4.22 Isotermas de Langmuir para las resinas funcionalizadas con 1,3-propanosulfona.
- 4.23 Isotermas de Freundlich para las resinas funcionalizadas con 1,3-propanosulfona.
- 4.24 Isotermas de Redlich-Peterson para las resinas funcionalizadas con 1,3-propanosulfona.
- 4.25 Tonalidad de la solución de $K_2Cr_2O_7$ antes de tener contacto con la resina.
- 4.26 R2AMP después de 72 h.
- 4.27 R3AMP después de 72 h.
- 4.28 R4AMP después de 72 h.
- 4.29 R5AMP después de 72 h.





- 4.30 R6AMP después de 72 h.
- 4.31 Cinéticas para las resinas sintetizadas.
- 4.32 Ajuste no lineal R6AMP.
- 4.33 Ajuste no lineal R6AMPS.
- 4.34 Regeneración de la resina R6AMP.
- 4.35 Polímero R6AMP con NaOH.
- 4.36 Polímero R6AMP al término de la regeneración.
- 4.37 Regeneración de la resina R6AMP con NaOH.
- AI Estructura del ligando 1,5-difenilcarbazida.
- 1AIII DVB.
- 2AIII 4-CVB.
- 3AIII PVA.
- 4AIII Tolueno.
- 5AIII AIBN.
- 6AIII n-Heptano.
- 1AV Espectro FTIR muestra "R2AM".
- 2AV Espectro FTIR muestra "R2AMP"
- 3AV Espectro FT-IR de la resina "R2AMPS".
- 4AV Espectro FTIR R3AM (negro), R3AMP (azul) y R3AMPS (verde).
- 5AV Espectro FTIR R4AM (negro), R4AMP (azul) y R4AMPS (verde).
- 6AV Espectro FTIR R5AM (negro), R5AMP (azul) y R5AMPS (verde).
- AVI Termogramas obtenidos para todas las resinas.





ÍNDICE DE TABLAS

- 3.1.6 Dimensiones del reactor de polimerización.
- 3.1.8 Tipo de propelas.
- 3.2 Cantidad de reactivos utilizados para cada polimerización.
- 3.3 Adición de piridina.
- 3.4 Adición de 1,3-propanosultona.
- 3.8 Resultado del análisis elemental para ‘‘R4AM’’.
- 4.1 Rendimiento de las reacciones.
- 4.4 Estabilidad térmica de los materiales sintetizados.
- 4.5 Resultados Isotérmicos de las resinas alquiladas con piridina.
- 4.6 Resultados Isotérmicos de las resinas funcionalizadas con 1,3-propanosultona.
- 4.7 Resultados del ajuste no lineal de pseudo primer orden.
- 4.8 Resultados de ajuste no lineal de pseudo segundo orden.





AGRADECIMIENTO:

A CONACYT por el financiamiento del proyecto CB-2013/220232, del cual es responsable la Dra. Judith María de Lourdes Cardoso Martínez del Área de Polímeros del Departamento de Física de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa.





AGRADECIMIENTOS.

A:

Dios, por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr *mis objetivos, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas* que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de formación.

Mi universidad por darme la oportunidad de disfrutar del acervo cultural y la formación académica que he adquirido.

Las doctoras Judith Cardoso Martínez y Eloisa Anleu Ávila, gracias por sus enseñanzas y por esa gran disposición de tiempo y apoyo necesarios para cumplir este objetivo, por todo lo aprendido en esta parte de mi vida les estaré muy agradecido.

La UAM-I por darme la oportunidad de utilizar sus instalaciones.

El Dr. José Antonio Arcos Casarrubias por su gran apoyo en la parte teórico-experimental de este trabajo.

Mis amigos Alejandro Javier, Sara Viridiana, Sara, Giovany, Pablo, Ángeles, Diana, Yvan, Dulce, Daniel y a todos aquellos familiares y amigos que han estado conmigo en estas parte importante de mi vida.

Perkin-Elmer de México, por el apoyo brindado.





DEDICATORIA

A:

Mi madre Ma. Elba Méndez Hernández.

Por darme la vida, quererme mucho, creer en mí y porque siempre me apoyaste. Mamá gracias por darme una carrera para mi futuro, todo esto te lo debo a ti.

Mis padres maternos Ma. Elva Hernández Hernández y Eulalio Méndez Escutia.

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

Mi hermano Luis Gerardo.

Por su afecto y por esos momentos tan divertidos y felices.

Xareni González Sánchez.

Por su apoyo, compañía, comprensión, amor y sobre todo por siempre estar ahí en todo momento, gracias por formar parte de mi vida.





RESUMEN

En este trabajo de tesis se presenta la síntesis, caracterización, análisis, evaluación y desempeño de remoción de Cr (VI) presente en aguas sintéticas (soluciones de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)) con resinas híper-entrecruzadas sintetizadas por medio de polimerización en suspensión. El desempeño y la capacidad de adsorción de las resinas generadas se obtuvieron mediante modelos isotérmicos (Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson) y cinéticos (Lagergren o ecuación de pseudo primer orden y H_0 o ecuación de pseudo segundo orden) que proporcionaron parámetros tales como la capacidad máxima de adsorción y velocidad de adsorción de Cr (VI) captado por la resina. Estos parámetros fueron empleados y comparados para mostrar la relación y diferencia entre distintas condiciones de síntesis llevadas a cabo durante la polimerización, debido a que estos parámetros de síntesis y adsorción permiten observar las diferencias de interés que hay entre las cantidades obtenidas, concentración y tamaño de las partículas de las resinas.

El primer capítulo se refiere al marco teórico donde se describe un panorama general acerca del contaminante metálico Cr (VI) altamente tóxico para el ser humano, y la importancia que tiene este estudio en la remoción de este metal del medio ambiente. En el segundo capítulo se establece el objetivo general y los objetivos específicos de la presente tesis, así como la justificación, los alcances, hipótesis y los límites de la misma. En el tercer capítulo, se exponen los métodos experimentales utilizados en el presente trabajo de investigación. En el cuarto capítulo se presentan los análisis de resultados y el desempeño de la resina obtenida a diferentes concentraciones de Cr (VI) que se logró durante la experimentación. En el quinto y último capítulo se discuten los alcances el objetivo general y objetivos específicos de la tesis, así como la hipótesis de trabajo, y se enuncian las recomendaciones para mejorar las propiedades de las resinas durante su obtención.





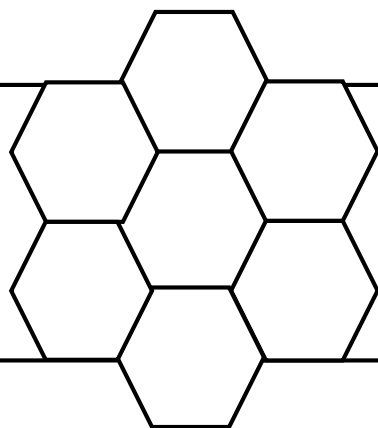
INTRODUCCIÓN.

El uso excesivo de compuestos de cromo en diferentes procesos industriales tales como el cromado, la producción de cemento, pigmentos, fabricación del acero, el curtido de piel y textiles, ha generado una gran cantidad de residuos de cromo, los cuales son descargados al ambiente ocasionando serios problemas y riesgos para la salud humana. [1]

En la actualidad se han desarrollado diversas tecnologías para remover Cr (VI) de aguas residuales: el intercambio iónico y la adsorción, que muestran ser de las técnicas más prometedoras y efectivas para la remoción de contaminantes metálicos como el Cr (VI). Recientemente han sido reportados una variedad de adsorbentes poliméricos, debido a que logran reducir eficientemente la concentración de iones metálicos de Cr (VI) en el agua. [2]

Por lo tanto, en el presente trabajo se muestran los resultados de investigación de cinco polimerizaciones llamadas ‘‘RnAM’’, a partir de 60% en mol de cloruro de 4-vinilbencilo (4-CVB) y 40% en mol de divinilbenceno (DVB). El material precursor se sometió a una reacción de tipo Friedel-Crafts de alquilación con piridina para obtener el polímero (‘‘RnAMP’’), y posteriormente se funcionalizó con 1,3-propanosultona para obtener el polímero (‘‘RnAMPS’’). Cada material sintetizado, alquilado y funcionalizado fue caracterizado por las técnicas de Espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Termogravimetría (TGA), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Elemental y Ultravioleta Visible (UV-Vis). Por último, se realizaron pruebas de adsorción, poniendo en contacto las resinas ‘‘RnAMP’’ y ‘‘RnAMPS’’ con soluciones de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) a diferentes concentraciones, para conocer su capacidad de adsorción, así como el tiempo requerido para alcanzar la máxima capacidad de adsorción del oxianión de cromo.





CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO





En virtud de que en el presente trabajo se aborda la contaminación de aguas sintéticas por Cr (VI), a continuación, se muestran algunos aspectos principales relacionados con dicho elemento.

1.1 Elemento cromo (Cr)

1.1.1 Datos generales.

El cromo es un metal de transición que se encuentra en el grupo 6B de la tabla periódica, cuyos estados de oxidación más comunes son el III y el VI, situación que está en función del pH y de las condiciones redox. El Cr (III) es la forma más común que se encuentra de manera natural, sin embargo, es casi inmóvil en el ambiente, por lo que sólo hay trazas de cromo (III) en aguas subterráneas, a menos que el pH sea extremadamente bajo. Bajo condiciones oxidantes el cromo puede encontrarse presente en estados de oxidación VI y persistir de manera oxianiónica como cromato. Los cromatos en forma natural son raros, sin embargo, el uso de compuestos de Cr (VI) con fines industriales ha provocado la introducción de altas concentraciones de cromo oxidado al ambiente. De las principales especies de Cr (VI), las formas más tóxicas incluyen el cromato (CrO_4^{2-}) y el dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

La aplicación más importante del cromo es el cromado de una gran variedad de equipos, como piezas de automóvil y equipos eléctricos. También es ampliamente utilizado en aleaciones con hierro y níquel para formar acero inoxidable, y con níquel, titanio, niobio, cobalto, cobre y otros metales para formar aleaciones con fines específicos. [1-3]

1.1.2 Riesgos a la salud y al medio ambiente.

Los compuestos de cromo en estados de oxidación (VI), se absorben rápidamente después de la ingestión o la inhalación. Los efectos irritantes y corrosivos del Cr (VI) se producen inmediatamente después de la absorción a través de la mucosa, que es muy rápida. En un gran número de estudios realizados en Francia, Alemania, Italia, Japón, Noruega, Estados Unidos y el Reino Unido se ha descrito que la exposición intensa a los compuestos de Cr (VI) ha producido una incidencia muy





elevada de cáncer de pulmón, por los datos expuestos anteriormente, es necesaria la regulación de la cantidad de cromo (VI) la que se establece en las normas mexicanas mencionadas en el siguiente apartado 1.1.3. [3]

1.1.3 Normas Oficiales Mexicanas que establecen los límites máximos permisibles de Cr (VI).

La NOM-127-SSA1-1994 tiene por título:

Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización.

El contenido de constituyentes químicos para cromo hexavalente establecido por esta norma es de 0.05 mg/L. [4]

La NMX-AA-044-SCFI-2014 tiene por título:

Análisis de agua. Medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y residuales tratadas. Método de prueba (cancela a la NMX-AA-044-SCFI-2001).

El método se basa en una reacción donde el cromo hexavalente Cr (VI) reacciona con la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido para dar un complejo color rojo violeta (ver Anexo II) de composición desconocida que es determinado espectrofotométricamente a 540nm. La intensidad del color es directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente. [5]

1.2 Polímeros y copolímeros

1.2.1 Definición, componentes y características de los polímeros.

La materia está constituida por moléculas que pueden ser de tamaño normal o moléculas gigantes llamadas polímeros. La palabra proviene de las raíces griegas poli: muchos y mero: unidad. La reacción química por la cual los monómeros se transforman en polímeros se denomina polimerización.





Un polímero es un compuesto macromolecular, múltiplo de unidades químicas más simples conocidas como unidades repetitivas, las cuales se refieren a la unidad monomérica que se encuentra en la cadena del polímero, mientras que un monómero se usa en el contexto de una molécula que consiste en una sola unidad monomérica. Dentro de cada molécula, los átomos están unidos mediante fuertes enlaces covalentes.

La característica necesaria para que un monómero polimerice es que exista en él, un doble enlace C=C regularmente del tipo vinílico, o que existan al menos dos grupos funcionales capaces de reaccionar entre sí mediante reacciones de condensación.

Para que una molécula de gran tamaño sea considerada polímero o macromolécula, además de cumplir la condición de estar formada por una serie de unidades pequeñas unidas secuencialmente, debe tener un peso molecular por encima de 10,000. [6-8]

1.2.2 Clasificación de los polímeros.

1.2.2.1 Clasificación de los polímeros por su origen:

- Polímeros naturales. De origen animal o vegetal.
- Polímeros sintéticos. Desarrollados por la investigación científica y la industria para competir con algunos polímeros naturales, siliconas, nylon, teflón, bakelita, melaminas, PVC, policarbonatos, etc.

1.2.2.2 Clasificación de los polímeros por su estructura molecular.

- Polímeros lineales. Formados por largas cadenas de macromoléculas no ramificadas (por ejemplo: polietileno, poliestireno, seda).
- Polímeros ramificados. La cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas.
- Polímeros entrecruzados. Cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes.



- Polímeros reticulados. Están formados por macromoléculas con cadenas y ramificaciones entrelazadas en las tres direcciones del espacio (por ejemplo: bakelita, resinas epoxy)

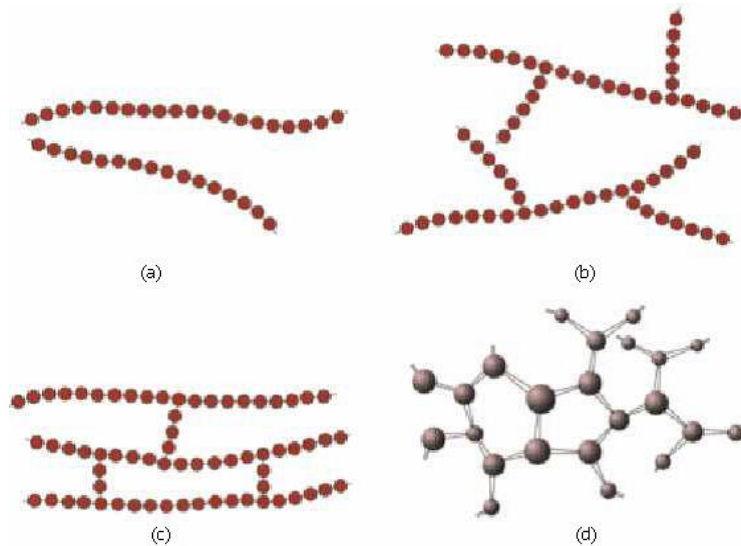


Figura 1.1. Representación esquemática de estructuras moleculares: (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada y (d) reticulada (tridimensional). Los círculos representan unidades monoméricas.

1.2.2.3 Clasificación de los polímeros según su forma de síntesis

- Polímeros por adición: Son polímeros cuyas macromoléculas se han formado por unión de moléculas monoméricas no saturadas (por ejemplo: polietileno).
- Polímeros por condensación. Son polímeros cuyo enlace entre las macromoléculas son multifuncionales, con separación de algún producto de bajo peso molecular (por ejemplo: Nylon, proteínas).

1.2.2.4 Clasificación de los polímeros según su respuesta mecánica.

- Elastómeros: sufren deformaciones elásticas.
- Plásticos: pueden deformarse plásticamente y ser termoestables o termoplásticos.
- Fibras: se pueden estirar longitudinalmente.



El polímero es termoplástico si al aumentar la temperatura, también aumenta la vibración molecular, lo que hace que las cadenas se comporten independientemente resbalando unas sobre otras confiriendo el llamado estado viscoelástico. Si se enfría, el proceso se invierte y el polímero solidifica, este proceso se puede repetir tantas veces como se repita el calentamiento y enfriamiento. El polímero es termoestable si la ramificación conduce a una estructura fuertemente reticulada de modo que no se puede producir el estiramiento de la cadena, estos materiales presentan respecto al resto de plásticos una mayor resistencia térmica por cuanto al aportar más calor no se logra romper la estructura de la cadena. No obstante, su fragilidad es inversamente proporcional a la resistencia térmica. La resistencia térmica viene dada por la mayor compactación de las cadenas pero ese mismo mayor empaquetamiento da lugar a una posibilidad de rotura mayor. Un impacto no deja de ser un aporte de energía en un lugar puntual y concreto que las cadenas, en este caso, es difícil que puedan absorber por estiramiento ya que su libertad de movimiento no es muy alta. Estos materiales no son reciclables. [9-10]

1.2.2.5 Síntesis de Polímeros.

Los dos métodos principales para la obtención de polímeros son: la polimerización por adición y por condensación. Las propiedades químicas de los polímeros son similares a las de sus moléculas pequeñas. Un grupo funcional presente unido a una cadena polimérica reacciona generalmente en la misma forma como si estuviera presente en un monómero. En el presente trabajo se realizó la síntesis del polímero sintético mediante polimerización en suspensión por radicales libres que es una técnica de la polimerización por adición. [6]

Se dice que una polimerización es por adición, si la molécula de monómero pasa a formar parte del polímero, por lo que no se forman subproductos (H_2O o HCl , generalmente). Por otro lado, llamamos polimerización por condensación, si parte de la molécula de monómero se pierde cuando el monómero pasa a formar parte del polímero. Los polímeros resultantes de la primera se denominan poliaductos por ejemplo: polietilenos, polibutadieno, poliuretanos, etc; y los de la segunda reciben





el nombre de policondensados por ejemplo: poliésteres, poliamidas, resinas fenólicas.

1.2.2.6 Tipos de copolímeros.

Dos monómeros diferentes se emplean frecuentemente en la polimerización por reacción en cadena para producir un polímero que contenga las correspondientes unidades repetidas, tal proceso es llamado copolimerización y el producto resultante es un copolímero.

Existen cuatro tipos diferentes de estructuras de copolímeros:

- 1) Copolímeros al azar. Las unidades repetidas están distribuidas al azar a lo largo de la cadena.

A-A-B-A-A-B-B-A-B-A-A-B-B-A-B

- 2) Copolímero alternado. Las unidades repetidas se localizan en posiciones alternadas a lo largo de la cadena.

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A

- 3) Copolímero en bloque. Las unidades repetidas se encuentran en largos segmentos alternados.

A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-B-B-B-B

- 4) Copolímero injertado. Ramificaciones que contienen una unidad repetida están unidas a la cadena principal, la cual contiene otra unidad. [38]

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A
| | |
B B B
| | |
B B B

1.2.2.7 Polimerización en cadena por radicales libres.

En la polimerización por reacción en cadena hay una serie de reacciones cada una de las cuales consumen una partícula reactiva y genera otra similar de modo que cada reacción individual depende de otra previa. La presencia de un radical libre (puede entenderse por radical libre a un grupo de átomos que teniendo un electrón desapareado puede unirse covalentemente a un electrón desapareado de otra molécula) es indispensable en la iniciación de la reacción de polimerización en

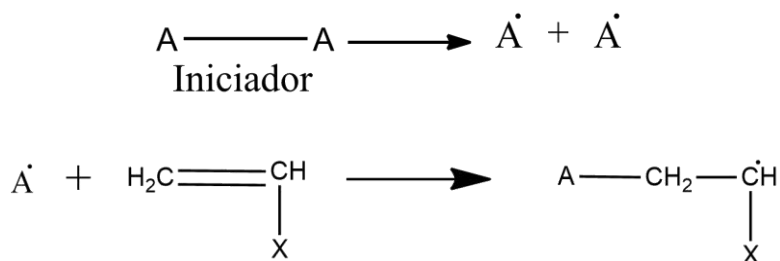




cadena. Su estabilidad dentro del medio reaccionante debe ser suficientemente grande para que un cierto número de moléculas de monómero pueda reaccionar.

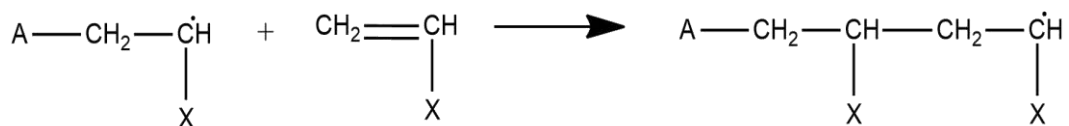
Iniciación de la Cadena:

La etapa de iniciación consiste de dos reacciones, la primera es la creación de un centro "activo" proveniente del iniciador; y en la segunda el centro activo del iniciador reacciona con el doble enlace.



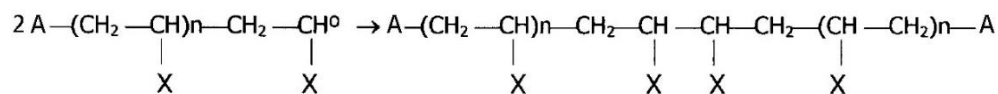
Propagación de la Cadena:

La etapa de propagación de la cadena es generalmente muy rápida, y es la adición de más moléculas de monómero en el extremo de una cadena en crecimiento.



La etapa de terminación de la cadena, es la desaparición de todos los centros "activos" mediante dos tipos de reacción, en la primera se lleva a cabo la combinación de todos los radicales entre sí, como se muestra a continuación:

Combinación:

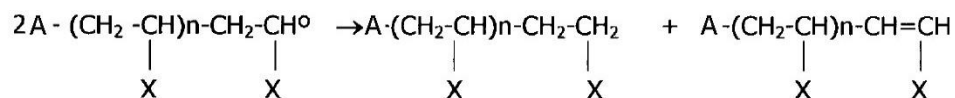


En la segunda reacción, participan dos cadenas poliméricas, donde una de ellas pierde un hidrógeno generando un doble enlace y la otra cadena recibe el hidrógeno eliminando el centro activo como se muestra a continuación:





Desproporción:



Una desventaja importante que presenta este tipo de reacciones es la amplia distribución de pesos moleculares en productos poliméricos; lo anterior se debe a que el control sobre el crecimiento de las cadenas es limitado. [7]

1.2.2.8 Iniciador de radicales.

Un iniciador de polimerización es un compuesto capaz de producir radicales libres generalmente por elevación de la temperatura. Su empleo asegura una cantidad de radicales libres a una temperatura mucho más baja que la que se necesita para realizar una reacción de polimerización con iniciación térmica. Los compuestos azoicos: R- N = N - R, se descomponen con eliminación de una molécula de nitrógeno, uno de los más empleados es el azobisisobutironitrilo (AIBN) (ver Anexo I); este es un iniciador que se usa frecuentemente en las reacciones de polimerización por radicales libres. En el mecanismo la molécula se rompe homolíticamente para dar lugar a dos radicales libres que promueven la reacción en cadena. [8-9], [11]

1.2.2.9 Técnicas de Polimerización radical.

Algunos de los métodos de polimerización radical a escala industrial son los siguientes:

Polimerización en masa: El monómero y el activador se mezclan en un reactor, el cual se calienta o enfría según se requiera. Ocurre autoaceleración y la eliminación de calor es importante.

Polimerización por solución: El monómero se disuelve en un disolvente no reactivo que contiene un iniciador. La presencia del disolvente facilita la transferencia de calor y reduce la viscosidad del medio. El calor desprendido por la reacción es absorbido por el disolvente y se disminuye la velocidad de reacción.





Polimerización por suspensión: El monómero se mezcla con un iniciador, que es soluble en él, y se produce una suspensión en agua de un monómero insoluble en agua utilizado como un agente de suspensión, a través de pequeñas gotas (0.1mm) obtenidas por una agitación violenta. En este proceso el calor desprendido por la reacción es absorbido por el agua. Después del proceso, el producto polimerizado se separa, se lava y se deshidrata.

Polimerización por emulsión: La mezcla de reacción consiste en: monómero, agente emulsificante, agua, iniciador soluble en agua. Las partículas que se forman son de alrededor de 0.05 a 5 μm de diámetro. Se forman agregados micelares entre (0.1 a 0.3 μ). Las gotas de monómero permanecen en la fase acuosa, pero algunas moléculas ingresan a la micela. Los radicales iniciados en la fase acuosa se difunden, hacia el interior de la micela donde ocurre la polimerización. [10-11]

1.2.2.9.1 Polimerización en suspensión.

El método de polimerización en suspensión consiste en solubilizar el iniciador en el monómero y que al colocar la mezcla en agua se forma la “perla” que queda suspendida en el disolvente, el iniciador a utilizar debe ser soluble en el monómero y no en agua, lo que implica que cada gotita se comporta como un micro reactor separado para polimerización en masa normal, donde el iniciador actúa como agente de transferencia de cadena para controlar el tamaño de la cadena del polímero. La velocidad de agitación es importante y determina el tamaño y forma de la perla. Se añade un estabilizante, a menudo alcohol polivinílico que también actúa como agente de suspensión que evita la coalescencia entre las perlas y favorece el endurecimiento de ellas, la cantidad de estabilizante afecta el tamaño, forma, la cristalinidad y la transparencia final. Las cuales son separadas por filtración. [12]

La ventaja de la polimerización en suspensión es la facilidad de eliminación del calor a través del medio de suspensión acuoso de baja viscosidad. Este sistema es especialmente útil para polimerizaciones de radicales fuertemente exotérmicas, como las de cloruro de vinilo, metacrilato de metilo y estireno.





En el transcurso de la polimerización en suspensión se produce una etapa crítica cuando la conversión de monómero en las perlas es de aproximadamente el 20 por ciento de la cantidad original del monómero, porque entonces las partículas se están volviendo pegajosas y pueden aglomerarse fácilmente a grandes terrones. Esto se evita mediante agitación vigorosa y la acción de los agentes de suspensión. La polimerización en suspensión también recibe el nombre de polimerización de perlas. [9], [12-13]

1.3. Características de las resinas.

Una resina puede ser un homopolímero o un copolímero de los cuales se mencionan algunas de las características más significativas., así como una pequeña introducción acerca de los materiales porosos, las resinas híper-entrecruzadas y la reacción de alquilación de tipo Friedel-Crafts.

1.3.1 Materiales Porosos.

En las últimas dos décadas, los materiales porosos han cobrado un gran interés tanto a nivel industrial como a nivel científico, porque los poros y las cavidades que poseen en sus estructuras pueden alojar distintos tipos de moléculas, proporcionándoles potenciales aplicaciones en áreas como almacenamiento y separación de gases, intercambio iónico o catálisis, entre otras. En la actualidad existen varios tipos de materiales porosos: materiales totalmente inorgánicos (zeolitas), materiales híbridos formados por una parte orgánica y otra parte inorgánica (MOFs, del inglés Metal Organic Frameworks) y materiales totalmente orgánicos denominados polímeros orgánicos porosos (POPs, del inglés Porous Organic Polymers). [6-7], [14]

Según la clasificación de la IUPAC, los materiales porosos se dividen en los siguientes grupos de acuerdo con su tamaño de poro: macro porosos, mayores de 50 nm, meso porosos entre 2 y 50 nm y micro porosos de menos de 2 nm.

De forma general, la presencia de micro poros da lugar a superficies específicas muy elevadas, generalmente $>1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, si el material es meso poroso las





superficies específicas son más pequeñas y si es macro poroso las superficies específicas obtenidas son muy bajas ($<50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

1.3.2 Polímeros Híper-entrecruzados.

Los polímeros híper-entrecruzados se desarrollaron mediante reticulación de polímeros lineales, que se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes. Se parte de un polímero no entrecruzado o parcialmente entrecruzado y se disuelve o hincha en un disolvente adecuado para crear distancia entre sus cadenas. Cuando el polímero está hinchado tiene lugar el proceso de entrecruzamiento tras el cual se elimina el disolvente. Los nuevos enlaces formados entre las cadenas poliméricas proporcionan al material una porosidad permanente y una mayor estabilidad térmica.

1.3.3. Reacción de Alquilación Friedel-Crafts (F-C).

La reacción de alquilación de Friedel-Crafts de compuestos aromáticos, es una de las piedras angulares de la química orgánica y es probablemente una de las más antiguas transformaciones que implica a los haluros metálicos conocidos como ácidos de Lewis o catalizadores. La interacción del compuesto aromático y el carbocatión generado crea en el anillo un intermediario que al perder un protón regenera la aromaticidad conduciendo al producto aromático alquilado.

Cuando se desarrolla la reacción de alquilación de Friedel-Crafts, el uso del ZnCl_2 puede generar un híper-entrecruzamiento en la resina, debido a que el Zn se encuentra deficiente de electrones esta deficiencia la compensa con un par de electrones libres del cloro unido al alquilo, cuando se desprende el cloro del alquilo se genera un carbocatión correspondiente el cual puede ser atacado por un anillo aromático adyacente que se encuentra presente en la cadena polimérica. Un ejemplo de este fenómeno se lleva a cabo cuando se produce en un anillo aromático del divinilbenceno de la cadena polimérica generando así el híper-entrecruzamiento.

[15]





Posterior al tratamiento del polímero mediante la reacción de tipo Friedel-Crafts se funcionalizó el polímero con 1,3-propanosultona, por tal motivo se presenta un apartado acerca de la funcionalización de polímeros.

1.4 Funcionalización de polímeros.

La funcionalización de polímeros, es el proceso químico mediante el cual se incorporan grupos funcionales a una cadena polimérica; estos permiten a los polímeros modificar sus propiedades físicas como la solubilidad, la cristalinidad y la estabilidad térmica, e introducen nuevas propiedades fisicoquímicas.

La funcionalización de un polímero puede ser parcial o total, el porcentaje de este puede ser controlado y determinarse por métodos químicos o analíticos (Análisis Elemental, IR, TGA, etc.).

El área superficial de la resina sintetizada fue determinada por la distribución y el tamaño de los poros.

1.5 Técnicas de caracterización.

La caracterización es el proceso mediante el cual se obtiene información acerca de la estructura química de diversos materiales entre los cuales se encuentran los polímeros, su forma, conformación y movimientos moleculares causados por la acción del calor y diferentes fenómenos fisicoquímicos.

Las técnicas espectroscópicas utilizadas en la caracterización de las resinas sintetizadas son: Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), Ultravioleta-Visible (UV-Vis), Análisis Termogravimétrico TGA y Análisis Elemental entre otras.

1.5.1 Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR).

El espectro de infrarrojo está formado como consecuencia de absorciones de radiación electromagnética a frecuencias que correlacionan la vibración de enlaces químicos dentro de una molécula y permite determinar los grupos químicos presentes en la molécula. Una vibración molecular ocurre cuando los átomos en una





molécula están en movimiento periódico, mientras que la molécula completa está en movimiento rotacional y translacional. Para que haya actividad infrarroja debe de haber un cambio neto en el momento dipolar durante la vibración de la molécula o del grupo funcional en estudio. El momento dipolar de una vibración se debe a que los átomos que las forman tienen diferente electronegatividad, de tal forma que cuando se crea un enlace covalente, los dos electrones del enlace son atraídos con distinta fuerza por los átomos que los comparten. Las unidades en espectroscopia de infrarrojo son los números de onda $\bar{\nu}$ en cm^{-1} . [16]

1.5.2 Ultravioleta Visible (UV-Vis).

La espectrofotometría de ultravioleta visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben radiaciones electromagnéticas. Por consiguiente, la espectrometría UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético en una longitud de onda comprendida entre los 200 y 800 nm, y su efecto sobre la materia orgánica es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y moleculares de la sustancia. [17-21]

1.5.3 Fundamentos de Termogravimetría (TGA).

El registro de un análisis termogravimétrico, es una curva que representa una pérdida de masa en función de la temperatura a esa curva sigmoideal se le conoce como curva termogravimétrica por sus siglas TG. Si se realiza una derivada de primer orden a la curva TG obtendremos una curva en forma de campana lo que nos da una idea de la velocidad de descomposición de la muestra en función de la temperatura, a esta curva se le conoce como DTG (curva derivada de primer orden de la TG). [22-26]

1.5.4 Análisis Elemental.

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio intervalo de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con



oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión CO_2 , H_2O y N_2 , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

1.5.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

La microscopia electrónica de barrido, se basa en el principio de la microscopía óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. Con esto se consigue hasta los 100 Å de resolución muy superior a cualquier instrumento óptico.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra. La muestra (salvo que ya sea conductora) está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras.

1.6 Adsorción.

En el presente trabajo es de gran importancia el fenómeno de adsorción por ello, se dará una breve introducción a este fenómeno, dado que el intercambio iónico entre el adsorbente (resina) y el adsorbato (oxianiones de Cr (VI)) se lleva a cabo mediante este fenómeno fisicoquímico tal como se muestra en la figura 1.10.

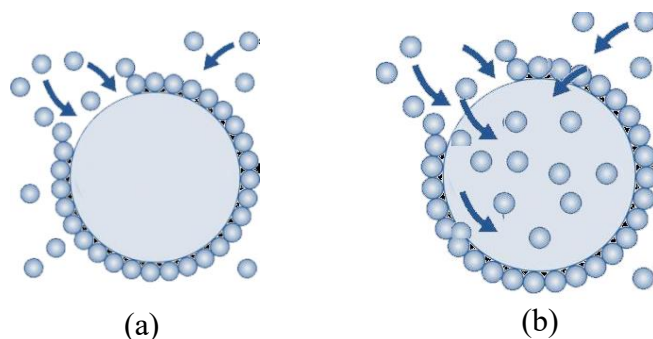


Figura 1.2 Fenómeno de adsorción (a) y absorción (b).



A su vez hay tres tipos de Adsorción:

1.- Cuando una superficie atrae partículas debido a fuerzas electrostáticas (Fuerzas de van der Waals) dado que previamente fue expuesta a un proceso que le permitió cargarse, se habla de **Fisisorción**.

2.- Cuando la interacción entre la superficie (Adsorbente) y el soluto (Adsorbato) está mediada por una fuerza electrostática similar a un enlace químico (Puente de Hidrógeno) se habla de **Quimisorción**.

3.- Cuando la retención de soluto se da debido a la afinidad electrostática (Fuerzas de Coulomb) que genera desplazamiento de una sustancia, reemplazándola en una superficie, se habla de Adsorción por **Intercambio**. [2], [27-29]

Los datos experimentales como son las capacidades máximas de adsorción se determinan mediante siete modelos isotérmicos tomando en cuenta solo los tres modelos que mejor se ajustaron a los datos experimentales obtenidos (Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson).

1.6.1 Modelos de Adsorción.

Un modelo de adsorción debe ser capaz de reproducir el comportamiento del proceso, ya sea para calcular la velocidad de adsorción en una cinética y/o para calcular la capacidad máxima de adsorción en una isoterma. [30-31]

Existen diversos tipos de modelos los cuales se presentan en los siguientes apartados.

1.6.2 Isotermas de Adsorción.

Comúnmente se realizan ensayos con cantidades de adsorbente a una concentración definida del analito a adsorber a temperatura constante y la función resultante se denomina isoterma de adsorción. Estas funciones permiten encontrar la relación de la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente. La adsorción viene determinada por una pérdida de movilidad de las moléculas de soluto, por lo que, se adsorberán más fácilmente. [28-29], [32]



La gráfica de la concentración de fase sólida frente a la concentración en fase líquida representa gráficamente la isoterma de adsorción en el equilibrio. Varias teorías de equilibrio de adsorción disponibles en la literatura como son los modelos de: Langmuir, Freundlich, Tempkin, Redlich-Peterson y Toth se pueden utilizar para describir los estudios de equilibrio. En este estudio, los datos experimentales se compararon mediante el uso del modelo de Langmuir y Redlich-Peterson. Se mencionarán las características de Freundlich ya que la isoterma de Redlich-Peterson incorpora a Langmuir como Freundlich en los casos extremos. Los diferentes parámetros y las hipótesis termodinámicas subyacentes de estos modelos a menudo proporcionan una visión tanto del mecanismo de adsorción, propiedades superficiales y la afinidad del adsorbente. [33]

1.6.2.1 Tipos de Isotermas.

Con muy pocas excepciones las isotermas experimentales pueden clasificarse en cinco tipos de acuerdo con S. Brunauer. [34-35]

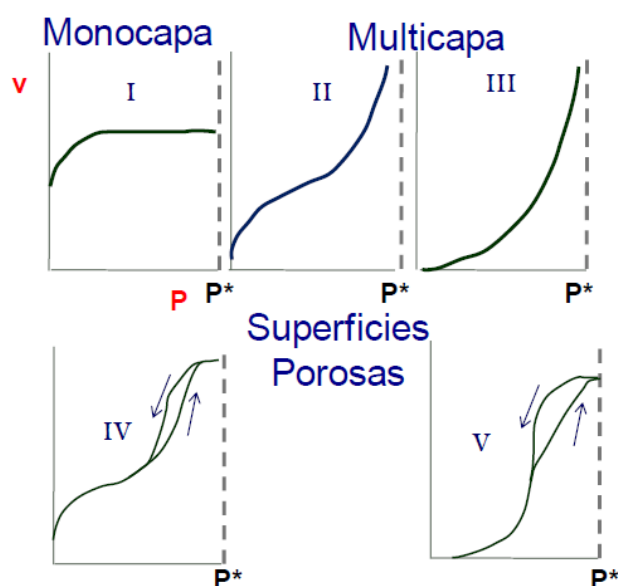


Figura 1.3 Tipos de Isotermas.

Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con la presión o concentración hasta



alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa.

Tipo II: es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas.

Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

Tipos IV y V: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). [36-37]

1.6.2.2 Modelo de Langmuir.

La isoterma de adsorción de Langmuir, es la más utilizada para la adsorción de un contaminante en una solución líquida dada la siguiente hipótesis:

- Adsorción monocapa.
- Una vez que un adsorbato ocupa un sitio, no puede tener más adsorción en ese sitio.
- La energía de adsorción es constante y no depende del grado de ocupación de los centros activos de un adsorbente.
- La fuerza, atractiva intermolecular disminuye con la distancia.
- El adsorbente tiene una capacidad finita, para él todos los sitios son idénticos y energéticamente equivalentes.
- El adsorbente es estructuralmente homogéneo.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas en los sitios vecinos.





Esta isoterma en su forma no lineal se define como:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$$

q_e = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente $\left(\frac{mg}{g}\right)$

Q_0, b = constantes empíricas siendo Q_0 la capacidad máxima de adsorción en $\left(\frac{mg}{g}\right)$

C_e = concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción $\left(\frac{mg}{g}\right)$

El equilibrio se alcanza cuando la velocidad de adsorción de las moléculas sobre la superficie es la misma que la velocidad de desorción de las mismas. Así, la velocidad a la que se lleva a cabo la adsorción es proporcional a la fuerza que se produce, que corresponde a la diferencia entre la cantidad adsorbida para una cierta concentración y la capacidad de adsorción a dicha concentración. Para la concentración del equilibrio esta fuerza es nula.

- Langmuir intenta explicar la isoterma Tipo I, como una adsorción en monocapa (mono molecular) en la cual gracias al equilibrio adsorción-desorción hay formación de monocapa.
- El límite de capacidad del adsorbente es, cuando los sitios disponibles en la superficie queda completa (región asintótica en la gráfica).
- Todos los sitios de la superficie son equivalentes.
- Las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.

La isoterma de Langmuir, es del tipo favorable cuando $b \gg 1$, mientras que cuando $b < 1$ la isoterma es prácticamente lineal. Desafortunadamente, la isoterma de Langmuir, que tiene una base teórica sencilla, no permite ajustar bien un elevado número de sistemas de adsorción física. [36], [38-47]





1.6.2.3 Modelo Freundlich.

La ecuación de isoterma de equilibrio de Freundlich fue utilizada para describir datos experimentales de adsorción. La isoterma es una ecuación empírica que se utiliza para la descripción de adsorción multicapa con interacción entre adsorción de moléculas. El modelo predice que las concentraciones del material aumentará mientras exista un aumento de la concentración de adsorbato en la solución (esto no se limita a monocapa en el adsorbente). El modelo se aplica a la adsorción sobre superficies heterogéneas con una distribución de energía uniforme y a la adsorción reversible. La isoterma de Freundlich es un modelo empírico que representa el proceso de adsorción no ideal de formación de multicapas en superficies heterogéneas. La aplicación de la isoterma de Freundlich sugiere que la adsorción de energía disminuye exponencialmente al término de la adsorción de un adsorbente. El modelo de Freundlich en su forma no lineal es el siguiente:

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

$$Q_e = \text{Cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente} \left(\frac{mg}{g} \right)$$

$$C_e = \text{Concentración de equilibrio del adsorbato en la solución después de la adsorción} \left(\frac{mg}{L} \right)$$

$K_f, n = \text{Constantes empíricas, donde } n \text{ es una constante asociada al grado de adsorción}$

Las constantes de la isoterma de Freundlich son constantes empíricas que dependen de varios factores ambientales. El valor de $1/n$ oscila entre 0 y 1, e indica el grado de no linealidad entre la concentración de la solución y la adsorción de la siguiente manera: si el valor de $1/n$ es igual a la unidad la adsorción es lineal, si el valor está por debajo de la unidad, esto implica que el proceso de adsorción es químico; si el valor está por encima de la unidad, la adsorción es un proceso físico favorable; cuanto más heterogénea sea la superficie, más cercano será el valor de $1/n$ a 0. [27-29], [48-49]





1.6.2.4 Modelo de Redlich-Peterson

Redlich y Peterson han propuesto una ecuación empírica incorporando tres parámetros que pueden utilizarse para representar equilibrios de adsorción sobre un amplio intervalo de concentraciones, y puede aplicarse de forma homogénea o heterogénea debido a su versatilidad.

Es un modelo que integra a Freundlich y Langmuir, con tres parámetros dentro de la ecuación empírica la cual no sigue un mecanismo de adsorción de monocapa. El modelo de Redlich-Peterson en su forma no lineal es el siguiente:

$$Q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^\beta}$$

$Q_e =$ Cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente ($\frac{mg}{g}$)

A y $B =$ Constantes empíricas de R - P ($\frac{L}{g}$ y $\frac{L}{mg}$) respectivamente

$C_e =$ Concentración de equilibrio del adsorbato en la solución ($\frac{mg}{L}$)

$\beta =$ Exponente de R - P el cual tiene un valor entre 0 y 1

A altas concentraciones de adsorbato en la fase líquida se reduce a la ecuación de Freundlich, y con la posibilidad a reducirse a la ecuación de Langmuir cuando $\beta=1$. [28-29], [38], [45], [50-53]

Las velocidades máximas de adsorción (cinéticas de adsorción) se determinaron mediante dos tipos de ecuaciones; pseudo primer y pseudo segundo orden.

1.7 Cinéticas de adsorción.

Las cinéticas de adsorción se emplean para determinar el tiempo necesario para establecer las condiciones de equilibrio para el desarrollo de isothermas de adsorción, éstas muestran la velocidad de adsorción en el material empleado.





Entre los modelos más empleados y que han probado ser útiles para describir la cinética de adsorción de metales pesados en diferentes tipos de adsorbentes, se tienen el modelo de Lagergren siendo un modelo de pseudo-primer orden y el modelo de Ho denominado de pseudo-segundo orden. [51], [54]

1.7.1 Cinética de pseudo primer orden

Este modelo probablemente fue el primero de las ecuaciones cinéticas y ha sido muy utilizado para describir la adsorción de un soluto desde una disolución en sistemas sólido-líquido y se basa en la capacidad del sólido. También es conocido como la ecuación de Lagergren o ecuación de pseudo-primer orden ya que se plantea como un proceso de reacción química de primer orden, donde en su forma no lineal es la siguiente:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Donde “ q_e ” y “ q_t ” es la concentración de adsorbato en el adsorbente en el equilibrio y al tiempo “ t ” respectivamente (mg/g), “ k_1 ” es la constante de velocidad de adsorción de primer orden (min^{-1}) y “ t ” es el tiempo de contacto entre la resina y la disolución (min).

La constante k_1 indica que tan rápido se alcanza el equilibrio en un sistema. Cuando k_1 incrementa el tiempo requerido por un sistema para alcanzar el equilibrio disminuye. Estudios experimentales han demostrado que esta constante puede ser dependiente de la concentración inicial de adsorbato. Teóricamente la constante k_1 es una función muy simple de la difusión y del radio de las partículas adsorbentes. Esta ecuación describe la velocidad de adsorción y depende de los sitios disponibles en el adsorbente para un proceso de fisisorción. [36], [45], [49], [55-58]

1.7.2 Cinética de pseudo segundo orden

Para el modelo de Ho y McKay, usualmente se atribuye este modelo al proceso que envuelve un mecanismo de quimiadsorción; es de destacar su particularidad para estimar la carga en equilibrio, que involucra fuerzas de valencia, el intercambio de





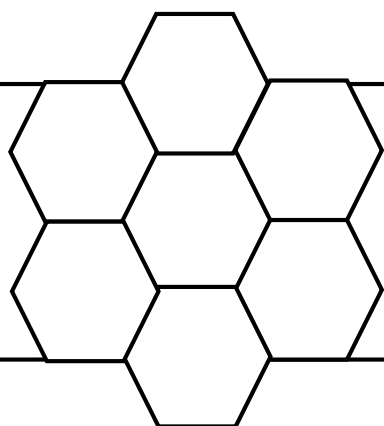
electrones entre el adsorbente y el adsorbato o intercambio iónico. La ecuación de segundo orden no lineal es la siguiente:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

Siendo " k_2 " ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) la constante de velocidad de adsorción de segundo orden. [59]

La constante k_2 indica que tanto tiempo le lleva a un sistema de adsorción llegar al equilibrio; cuando su valor es alto el tiempo requerido por el sistema es relativamente menor y viceversa, cuando el valor de k_2 es bajo, el tiempo requerido por el sistema es mayor. Estudios experimentales y el uso amplio del modelo de segundo orden ha revelado que el valor de k_2 es fuertemente dependiente de la concentración del soluto (decrece cuando la concentración inicial incrementa) y de los cambios de algunos otros parámetros del sistema (como pH o temperatura) que resultan en cambios en el estado de equilibrio, es decir, en un incremento o decremento de q_e . Un ejemplo de esta situación ocurre cuando el valor de q_e es alto, por lo que el sistema requiere un tiempo largo para alcanzar el equilibrio y sucesivamente el valor de k_2 decrece. Esta ecuación describe la velocidad de reacción de adsorción la cual depende de los sitios energéticamente heterogéneos sobre el adsorbente, se considera un modelo de quimisorción. [56-58], [60-62]





CAPÍTULO 2. JUSTIFICACIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS





2.1 Justificación.

La contaminación por metales pesados tal como el cromo hexavalente tiene un alto grado de biodisponibilidad y toxicidad en los seres humanos, y por esta razón, para preservar la salud de la población, se requiere de un estricto control de sus contenidos en muestras ambientales. Los efectos tóxicos de los derivados del cromo (VI) están bien comprobados, principalmente se absorbe por vía respiratoria y secundariamente por vía digestiva o cutánea, la inhalación produce, úlceras y dermatitis. La concentración máxima permitida de cromo (VI) en agua potable es de $0,05 \frac{mg}{L}$, establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la NOM-127-SSA1-1994. Por tal motivo se decidió hacer un estudio dirigido al diseño de resinas híper-entrecruzadas capaces de extraer oxianiones de cromo (VI) de aguas sintéticas emulando aguas residuales.

2.2 Objetivo general.

Sintetizar resinas porosas entrecruzadas, y encontrar las condiciones de reacción necesarias, para lograr un tamaño de perla promedio de 1 mm de diámetro, a partir de cloruro de 4-vinilbencilo y p-divinilbenceno en presencia de porógenos, tales como el tolueno y n-heptano, para su posterior reacción de alquilación tipo Friedel-Crafts con piridina y su ulterior funcionalización con 1,3-propanosultona y así probar su capacidad de remoción de oxianiones de cromo (VI) en diferentes concentraciones.

2.2.1 Objetivos Específicos.

- Sintetizar y encontrar condiciones necesarias para obtener resinas entrecruzadas porosas de cloruro de 4-vinilbencilo y p-divinilbenceno con un tamaño de partícula de 1mm de diámetro.
- Llevar a cabo una reacción de alquilación tipo Friedel-Crafts a la resina precursora generando una resina híper-entrecruzada.
- Funcionalizar la resina precursora con 1,3-propanosultona.





- Caracterizar las resinas por métodos tales como termogravimetría (TGA), infrarrojo (FTIR), ultravioleta visible (UV-Vis), análisis elemental, y microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Determinar la capacidad de adsorción de las resinas.

2.3 Hipótesis.

Al sintetizar una resina con alto grado de entrecruzamiento de p-divinilbenceno y cloruro de 4-vinilbencilo en presencia de porógenos, se tiene la expectativa de obtener una mayor área superficial y un aumento considerable en el tamaño de poro contenido en la resina, donde al alquilar la resina mediante una reacción de tipo Friedel-Crafts con piridina y su posterior funcionalización con 1,3-propanosultona se espera mejorar la capacidad de remoción de cromo (VI) de disoluciones acuosas de dicromato de potasio.

2.4 Alcances.

En este trabajo de investigación se pretende desarrollar una resina porosa capaz de remover Cr (VI) de aguas sintéticas generadas a partir de diferentes soluciones de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

2.5 Límites.

Debido a la complejidad de realizar un muestreo físico y a la gran diversidad de contaminantes presentes en aguas residuales, el presente trabajo se realizó tomando diferentes composiciones características de aguas sintéticas de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) emulando aguas residuales industriales.





CAPÍTULO 3. MÉTODOS EXPERIMENTALES



Para llevar a cabo la reacción, y obtener la resina precursora “RnAM”, se realizaron diversos procedimientos, como el lavado de los monómeros para retirar el inhibidor, el ajuste del reactor y nivelación de las propelas utilizadas, verificar la temperatura y ajustar las revoluciones por minuto del agitador mecánico. Se comenzará por describir cada una de las variables así como cada uno de los reactivos utilizados en la síntesis, y al final del capítulo se describirá a detalle como fue el trabajo en conjunto de todos los elementos que a continuación se describen.

3.1 Reactivos.

3.1.1 Monómero DVB ($C_{10}H_{10}$)

Uno de los dos monómeros utilizados en la síntesis de la resina fue el p-divinilbenceno al 80% de pureza (ver Anexo III). Para retirar el inhibidor del monómero (catecol) se preparó una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 5%, posteriormente se realizaron lavados de 20 mL cada uno con la solución de NaOH y por último se procedió a lavar con agua desionizada para retirar el excedente de NaOH.

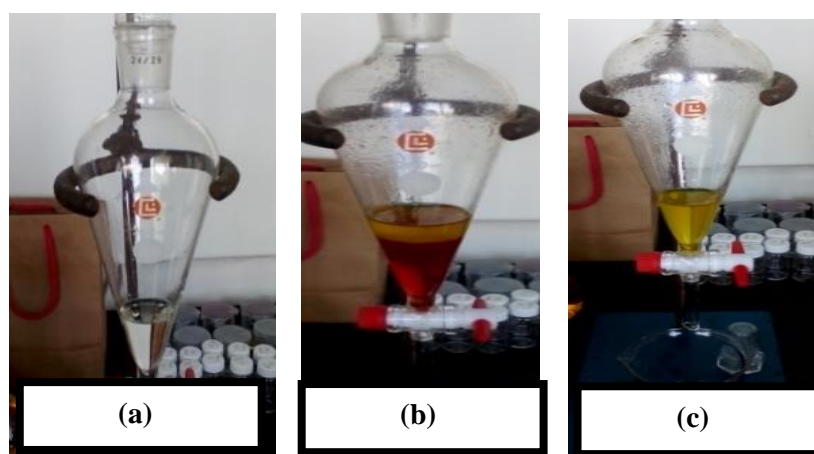


Figura 3.1.1 (a) DVB, (b) DVB con NaOH, (c) DVB lavado.

3.1.2 Monómero 4-CVB.

Para retirar el inhibidor del segundo monómero utilizado se adicionó dietiléter anhidro al cloruro de bencilo, se preparó una solución de NaOH al 5% y posteriormente se hicieron lavados de 20 mL cada uno.

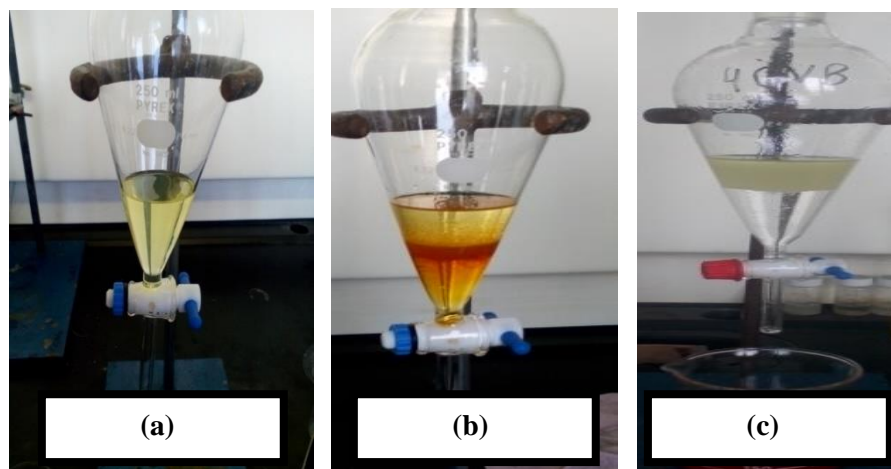


Figura 3.1.2 (a) 4-CVB con dietiléter, (b) 4-CVB con dietiléter + NaOH, (c) 4-CVB lavado.

3.1.3 Estabilizador.

Se disolvió el alcohol polivinílico (ver Anexo III) en 100 mL de agua, este paso es sumamente importante ya que el alcohol polivinílico es el agente de suspensión (estabilizante) y si se agrega al reactor sin disolver generará aglomeración de partículas como las obtenidas en la figura 4.2.

Para aumentar la fuerza iónica del agua durante la polimerización se adicionó NaCl grado reactivo.

3.1.4 Iniciador.

Como en toda reacción de polimerización, el iniciador determina la cantidad de radicales que originan las cadenas poliméricas. Para la obtención del polímero precursor se utilizó como iniciador AIBN.



Durante la polimerización es muy importante disolver bien el iniciador, en este caso de estudio el iniciador se disolvió en la mezcla de los dos monómeros; si el iniciador no se disuelve bien se pierde reactivo y por lo tanto habría una disminución en el rendimiento de la reacción.

3.1.5 Porógenos.

Las investigaciones demuestran que el tipo de porógeno tiene influencia significativa en el área superficial, el diámetro promedio y volumen total de poro del producto final [41], [63]. Las resinas sintetizadas en este trabajo fueron hechas con una mezcla de heptano-tolueno, como se describe en la Tabla 3.2 y 100% tolueno para la última reacción. Notar que el tolueno es un buen disolvente para los monómeros (ver Anexo III). [64]

Una vez que se tuvieron pesados los reactivos en las cantidades señaladas en la tabla 3.2 y lavados los monómeros, se procedió a ajustar el reactor para llevar a cabo la polimerización.

3.1.6 Reactor.

Para llevar a cabo la reacción de polimerización, se utilizó un reactor de vidrio con el propósito de observar cada etapa del proceso.



Figura 3.1.6
Reactor

Tabla 3.1.6 Dimensiones del reactor

Capacidad	1 Litro
Material	Vidrio Templado
Diámetro interno	9.7 cm
Altura	16.7 cm



3.1.7 Agitador.

La agitación del sistema es un factor muy importante en esta técnica, ya que la velocidad de agitación empleada tiene una alta influencia en la variación del tamaño de las partículas. Se sabe que la agitación estabiliza la suspensión, es decir, de no existir un campo de flujo la suspensión tendería a formar fases continuas (coalescencia catastrófica), lo que cambiaría el proceso de suspensión a polimerización en masa. La agitación proporciona un campo turbulento que establece una dinámica de gotas mediante su ruptura y coalescencia.

La distribución de tamaños de partícula y, en consecuencia, el tamaño de las perlas de polímero formado dependerá del equilibrio entre las tasas de ruptura y la coalescencia de las gotas. Este mecanismo puede ser controlado por la velocidad de agitación de la mezcla de reacción, la forma del impulsor, la fracción de volumen de la fase de monómero y la concentración y el peso molecular de los estabilizadores utilizados. El tamaño de las partículas es controlada por la agitación y la adición de estabilizadores y/o tensoactivos.

Para la agitación durante el proceso de obtención de la resina se utilizó un agitador mecánico (figura 3.1.7) y una varilla de acero inoxidable con tres propelas (figura 3.1.8).



Figura 3.1.7 Motor de agitación.



Tabla 3.1.8 Tipo de propelas.

Material	Acero inoxidable
Diámetro	7.5, 2.0 y 3.0 cm
Altura	60 cm

Figura 3.1.8 Agitador con propelas.

3.1.8 Calentamiento

Para el calentamiento de la reacción se utilizó aceite para vehículo empleando una parrilla de calefacción. Cabe señalar que para mantener una temperatura de entre 70 y 80 °C dentro del reactor, el aceite fue calentado a una temperatura de 250 °C para mantener esta temperatura durante el proceso de polimerización.



Figura 3.1.9 Sistema de calentamiento.

3.1.9 Montaje General.

Para el montaje, además de los elementos anteriormente mencionados, se usó un recirculador, un termómetro y gas nitrógeno para generar una atmósfera inerte como se observa en la figura 3.1.10. Para el reactor se utilizó una brida uniéndola a la tapa y el reactor, dos set up y un adaptador para el condensador como se muestra en la figura 3.1.10, las propelas utilizadas fueron tres (figura 3.1.8) separadas entre sí a una distancia equivalente, que dependía de la cantidad del líquido total dentro del reactor, la última propela se colocó a una distancia de 0.5 cm aproximadamente del fondo del reactor. Por último se acondicionó una manguera conectada directamente a un tanque de gas nitrógeno para propiciar una atmósfera inerte durante la reacción.

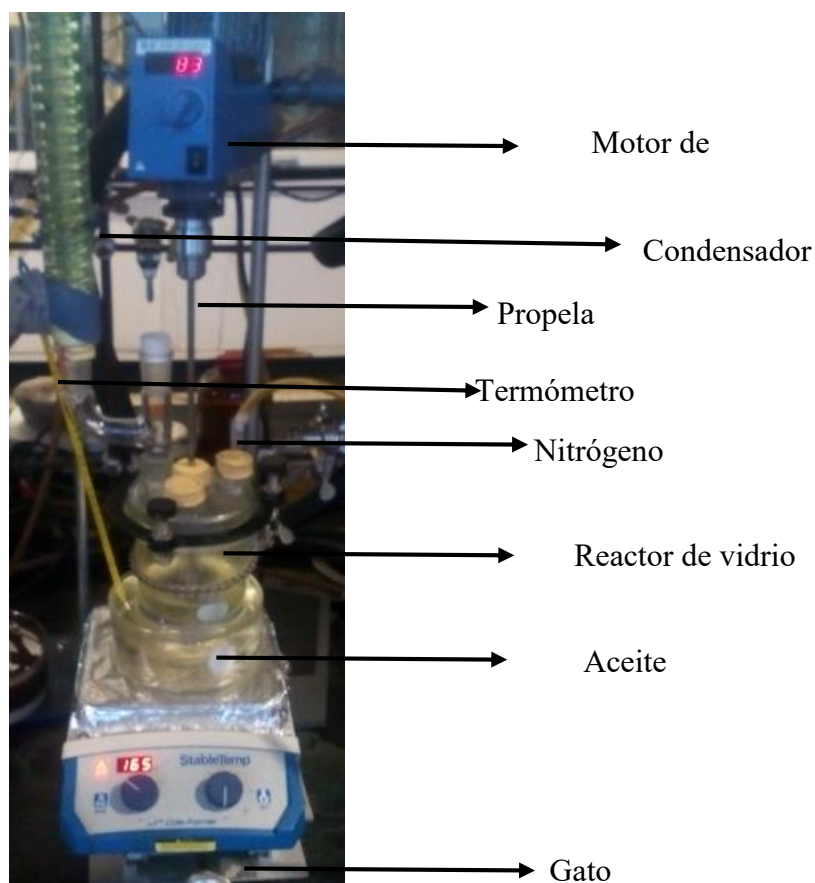


Figura 3.1.10 Montaje de Polimerización en suspensión.

3.2 Reacciones de Polimerización “RnAM” .

Para llevar a cabo las reacciones de polimerización se utilizaron como referencia los artículos [64] y [65] dichas reacciones consistieron de dos fases; una fase acuosa, y una fase orgánica, (las cantidades utilizadas en las diferentes reacciones de síntesis se mencionan en la tabla 3.2) para la fase acuosa se utilizó: agua, cloruro de sodio, porógenos (tolueno, n-heptano) y alcohol polivinílico. Cabe señalar que el alcohol polivinílico se disolvió en 100 mL de agua caliente antes de la polimerización, debido a que difícilmente se disuelve por completo agregándolo directamente al reactor. Todos estos elementos se mezclaron dentro del reactor de polimerización previamente acondicionado para la reacción figura 3.2.1. [66]



Figura 3.2.1 Ajuste del reactor.

Una vez que se alcanzó la temperatura interna del reactor de $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ se agregó el alcohol polivinílico con una agitación alta para que la mezcla de agua y alcohol polivinílico se haga homogénea; los porógenos, de la misma manera que con el PVA se adicionaron con una agitación alta para que la mezcla quedara homogénea.

Después de que la fase acuosa estuvo lista, en la fase acuosa se mezclaron los dos monómeros en un embudo de adición y se disolvió el iniciador (AIBN) en ellos (figura 3.2.2). Posteriormente, se adicionaron los monómeros al reactor gota a gota mientras la agitación se mantuvo constante.



Figura 3.2.2 Mezcla de monómeros e iniciador.

En el siguiente ejemplo se muestra la síntesis de la resina obtenida durante la reacción de p-divinilbenceno y 4-clorovinilbencilo en presencia de AIBN, como iniciador.

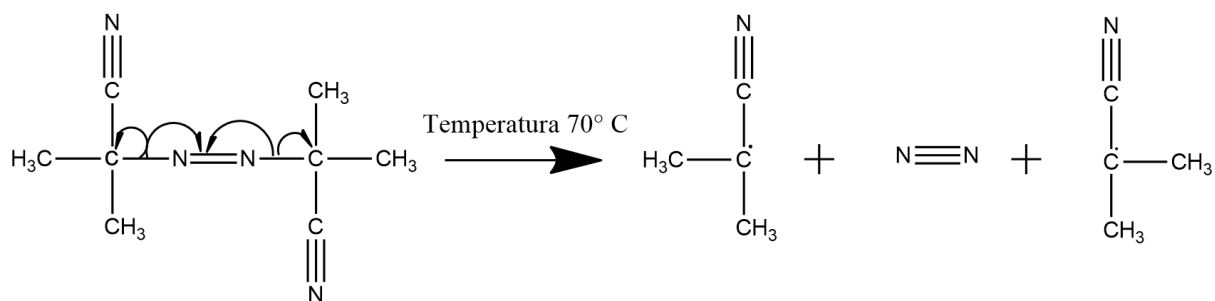


Figura 3.2.3 Descomposición homolítica del AIBN debido al calentamiento durante la reacción.

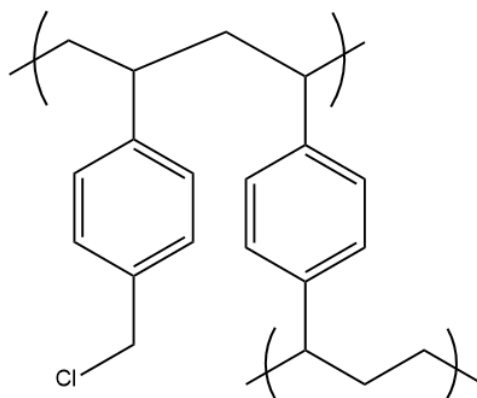
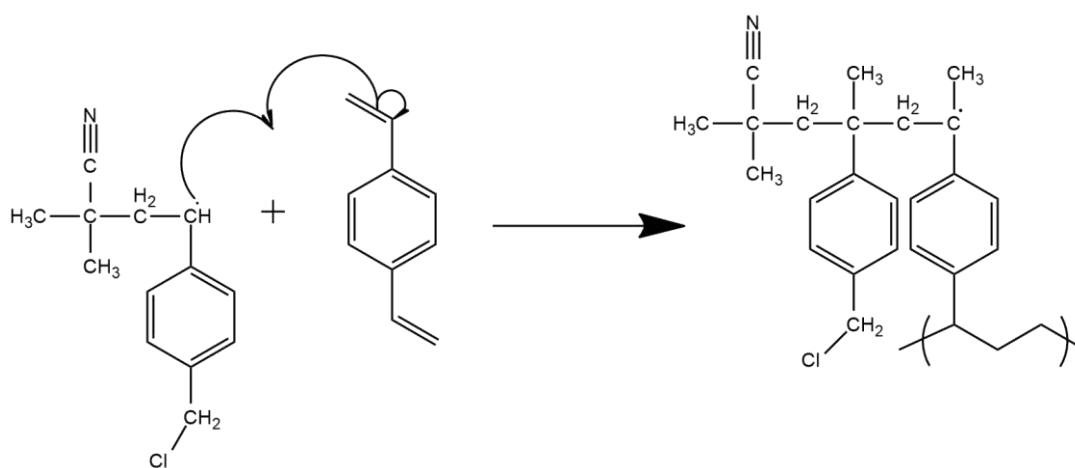
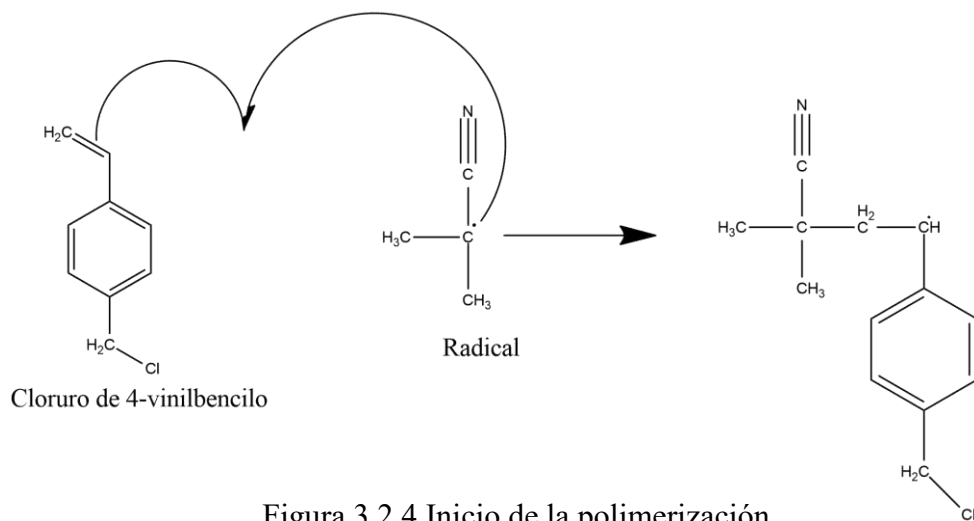


Figura 3.2.6 Esquema propuesto (alternado) de la unidad monomérica.



Al término de la adición los monómeros con el iniciador a la fase acuosa, se dejó reaccionar por el tiempo establecido y durante el proceso de reacción se observó que la apariencia de la mezcla se tornó de un color amarillento translucido a un color blanco lechoso debido a la formación de la suspensión, además de que la viscosidad fue aumentando.

Las cantidades obtenidas en (g) y el rendimiento de la reacción, así como su capacidad de hinchamiento se muestran en la Tabla 4.1. Es importante señalar que durante la reacción las propelas deben de estar en medio de la capa de la fase orgánica observada en la Figura 3.2.7 para impedir la aglomeración de las partículas. Se realizaron las formulaciones mostradas en la tabla 3.2, en donde se variaron parámetros como cantidad de porógeno y velocidad de agitación para obtener las mejores condiciones en tamaño, rendimiento, forma y capacidad de adsorción de la resina. El diseño experimental se planteó en una proporción 60% en mol de 4-CVB y 40% en mol de DVB tomando dos variables (cantidad de porógeno y velocidad de agitación [rpm]). La experimentación se llevó a cabo en 5 reacciones, donde se cambia la proporción tolueno/n-heptano para tres de ellas y se cambiaron las respectivas [rpm] en la última reacción.



Figura 3.2.7 Polimerización Durante y al término de la reacción.



Tabla 3.2 Cantidad de reactivos utilizados para cada polimerización.

Reacción	DVB (ml)	4-CVB (ml)	AGUA (cm ³)	TOL (ml)	HEPT (ml)	AIBN (g)	NaCl (g)	(rpm)	PVA (g)
R2AM	15	20	515	35.0	4.0	0.33	9.3	80	2.11
R3AM	27	40	507	60.0	6.0	0.67	16.7	80	3.80
R4AM	11	15	300	12.5	12.5	0.25	6.28	86	1.43
R5AM	15	20	650	16.0	16.0	0.33	8.37	120	2.00
R6AM	15	20	700	33.0	-	0.33	8.37	270	1.40

Al término del tiempo establecido para la reacción (8 h), se dejó enfriar el sistema retirando la agitación y el calentamiento; se observaron las perlas precipitadas en el fondo del reactor, se abrió el reactor, se filtró la resina precursora y se lavó con abundante agua y metanol en un equipo Soxhlet (figura 3.2.4) y se procedió a secarlas a 60 °C durante 8 h en una estufa de vacío.



Figura 3.2.8 Lavado de la resina en el equipo Soxhlet.

3.3 Reacción tipo Friedel-Crafts (F-C).

En la figura 3.3 se muestra la reacción tipo (F-C) de alquilación que se llevó a cabo sobre los anillos aromáticos. Por este método, se formarán un gran número de puentes rígidos reticulados de metileno entre las cadenas poliméricas y en consecuencia la resina mejorará sus propiedades como adsorbente.

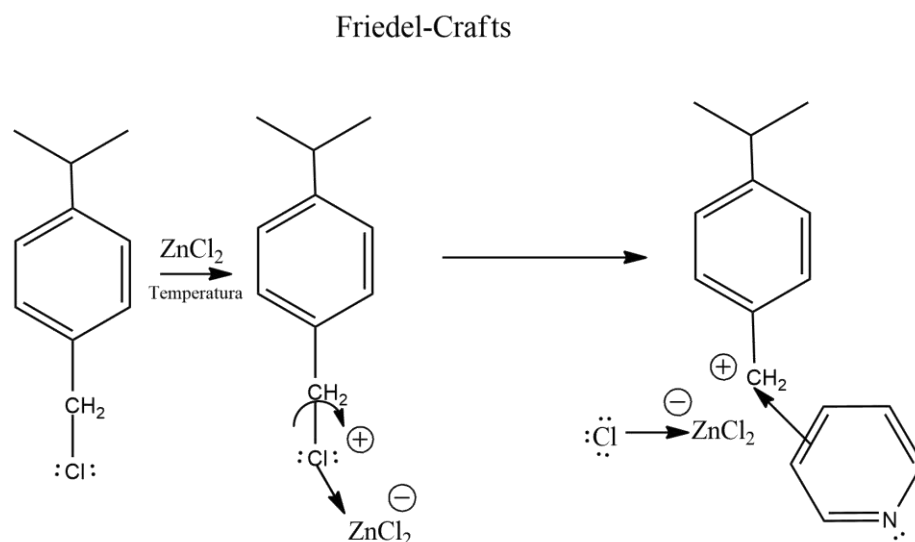


Figura 3.3 Reacción Friedel-Crafts de alquilación.

Con base en la referencia [15], para llevar a cabo la reacción tipo F-C, una cierta cantidad de resina precursora ‘‘RnAM’’ como se muestra en la tabla 3.3 para cada reacción fue hinchada en nitrobenzono en una relación 3:1 con respecto a la resina w/w por un periodo de 12 h a temperatura ambiente, con agitación mínima para evitar la ruptura de la resina. Después de transcurridas las 12 h de hinchamiento se agregó para todas las reacciones excepto para ‘‘R5AMP’’ y ‘‘R6AMP’’ un 22% de piridina (ver Anexo III) con respecto a la resina w/w, después de que se agregó la piridina se adicionó a la reacción ZnCl_2 en una relación de 5% w/w con respecto a la resina, posteriormente a la adición del ZnCl_2 la mezcla fue calentada a $115\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 h con agitación moderada. Con esto se obtuvo una resina cuyo nombre

fue "RnAMP" donde se pueden obtener por este tipo de reacción las siguientes estructuras dando lugar a una resina híper-entrecruzada:

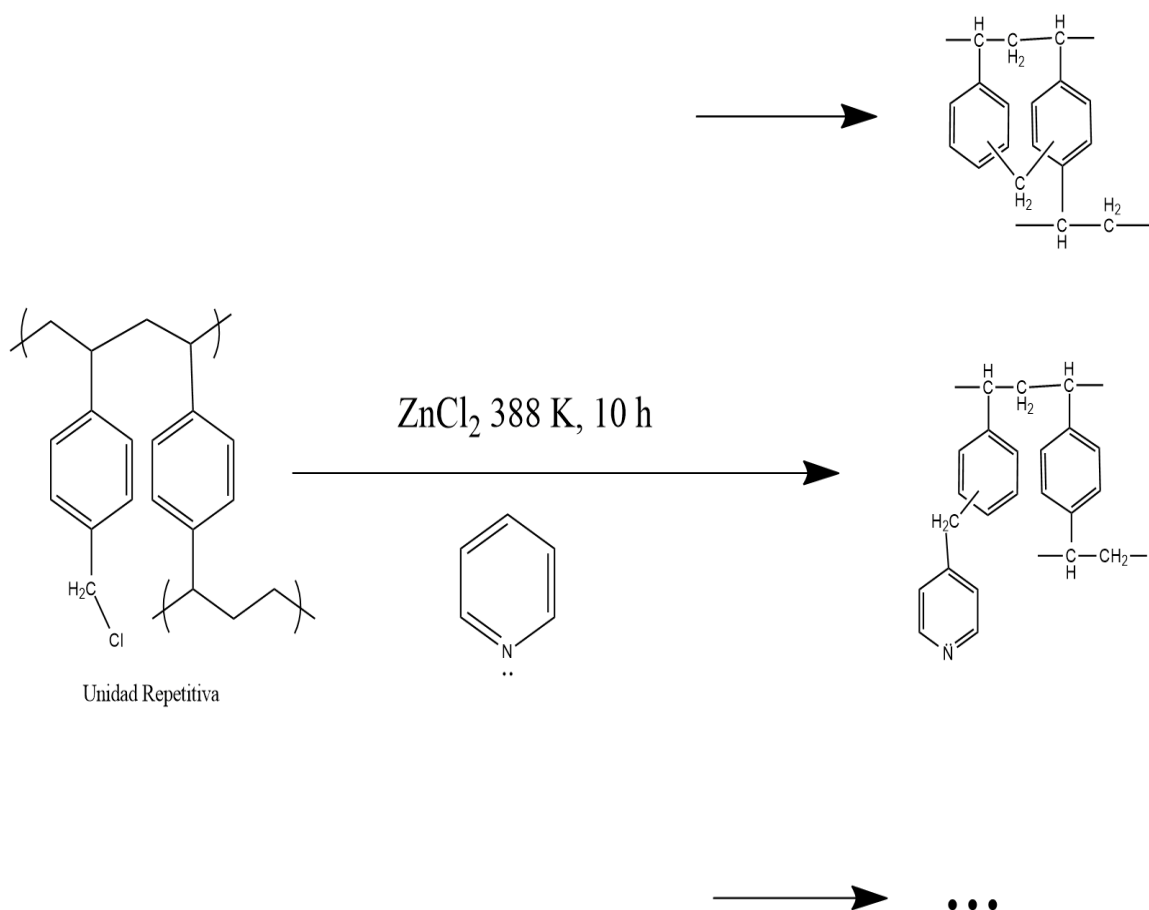


Figura 3.4 Método de preparación para el híper-entrecruzamiento de la resina modificada con piridina.

Partiendo del cloruro de bencilo al cual se agregó piridina y ZnCl_2 como catalizador a una temperatura de $115\text{ }^\circ\text{C}$ (esta temperatura fue usada solo para acelerar el proceso de reacción) por un periodo de 10 h, al final se sustituyó un Cl del anillo aromático por el grupo piridina, por lo tanto el ZnCl_2 funciona como un ácido de Lewis y la piridina funciona como una base de Lewis. El ZnCl_2 posee una carga parcial negativa y el Cl del anillo posee una carga parcial positiva como los halógenos son electronegativos, el Cl del anillo puede tomar el par de electrones del enlace con el CH_2 unido al anillo aromático, por consecuencia el CH_2 del anillo aromático ha quedado con una carga parcial positiva por lo tanto será el electrófilo del mecanismo para la sustitución electrofílica aromática. Se sabe que la piridina reaccionará con el electrófilo, los electrones pi del anillo funcionaran como nucleófilo y atacarán al electrófilo.

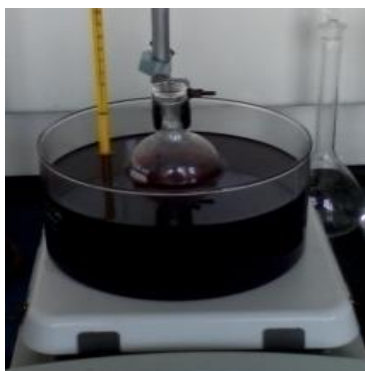


Figura 3.5 Reacción tipo Friedel-Crafts.

Tabla 3.3 Adición de piridina

Reacción	Piridina (mL)	Piridina (%)	ZnCl (g)	Resina (g)	Nitrobenceno (mL)
R2AMP	2.25	22	0.52	10.07	30
R3AMP	3.80	22	0.81	16.20	50
R4AMP	2.65	22	0.60	12.04	36
R5AMP	10.0	57	0.88	17.50	50
R6AMP	17.0	94	0.90	18	54



Terminada la reacción la resina fue filtrada, enjuagada con HCl (3M) y lavada con etanol en un equipo Soxhlet, como se muestra en la figura 3.2.8 hasta retirar el olor característico y el efluente turbio. Después de los lavados la resina fue secada en una estufa al vacío por 8 h. Posteriormente a la reacción se llevó a cabo la isoterma y cinética de adsorción con la siguiente metodología:

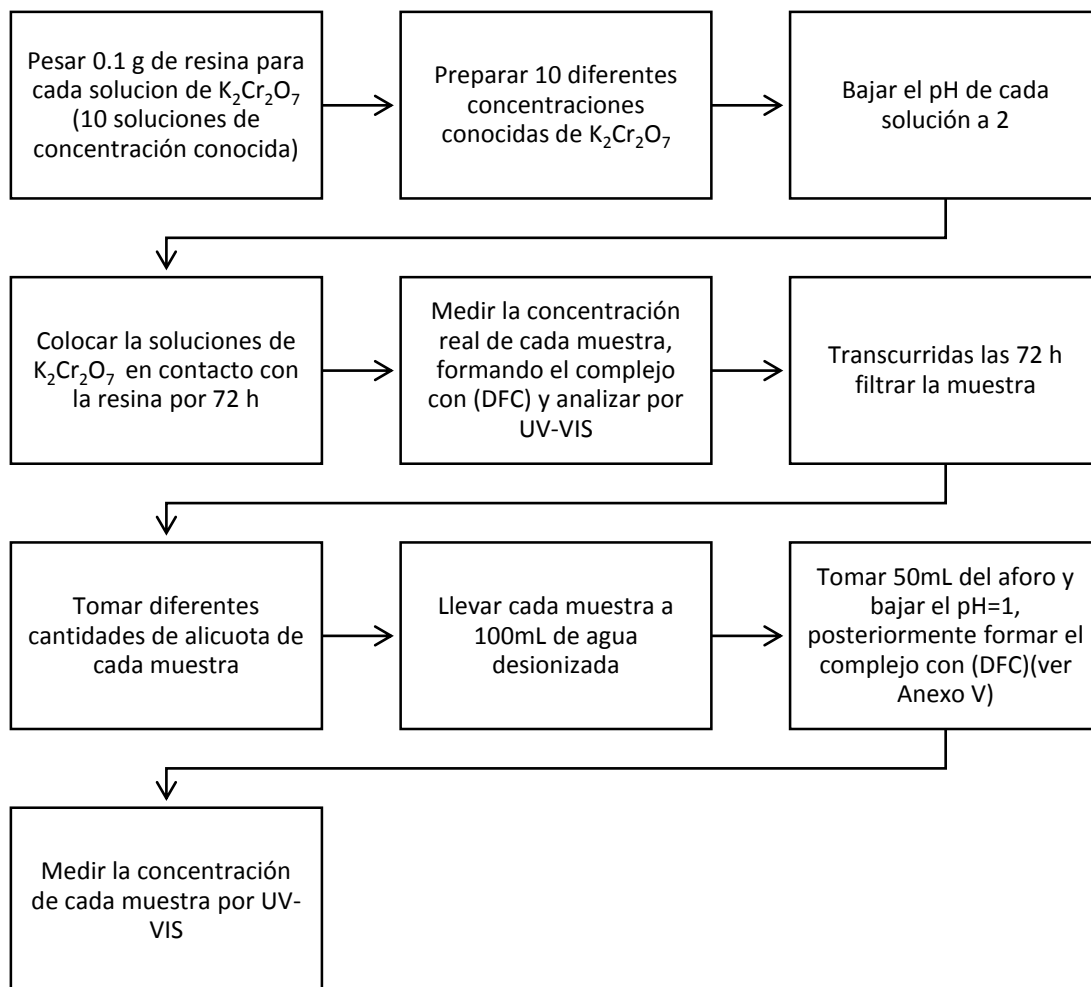


Figura 3.6 Metodología para la isoterma de adsorción.

Cabe señalar que tanto la isoterma de adsorción como la cinética de adsorción se realizó para la resina precursora con piridina y posteriormente se hizo lo mismo con la resina funcionalizada con 1,3-propanosulfona, siguiendo los pasos que a continuación se mencionan:



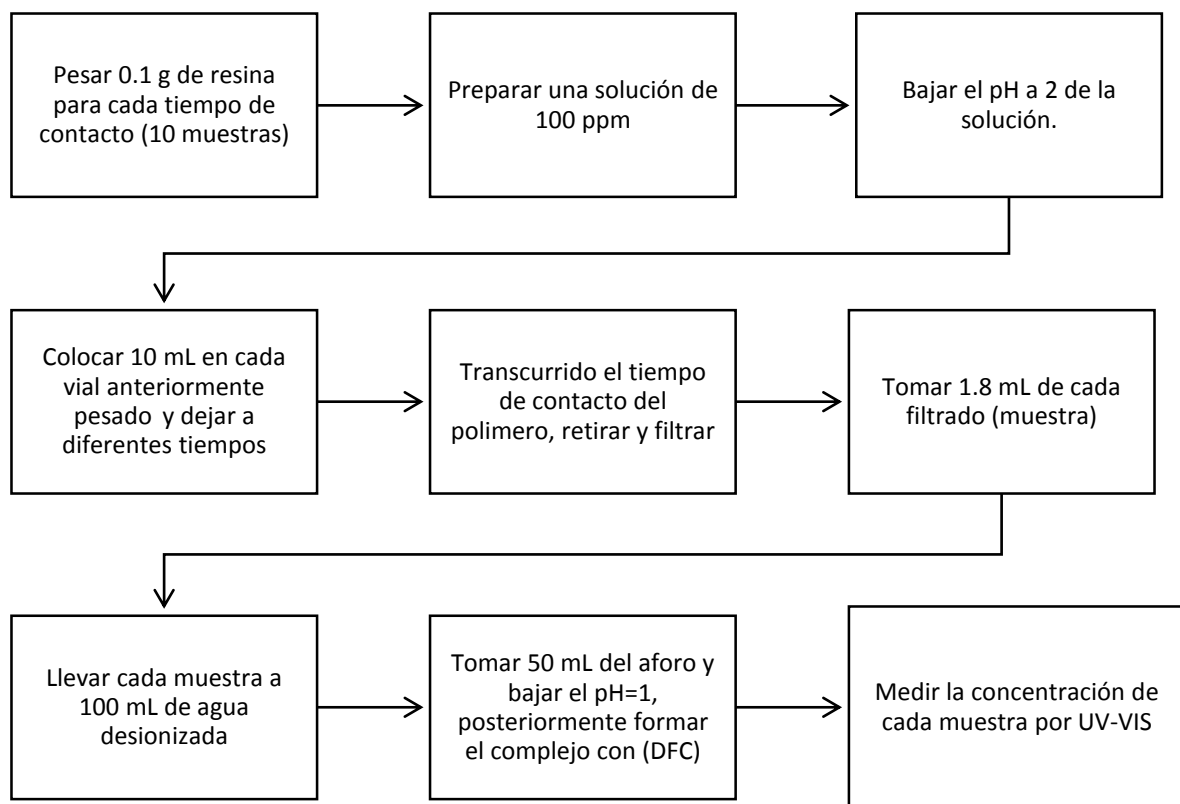


Figura 3.7 Metodología para la cinética de adsorción.

3.4 Reacción de funcionalización.

Posterior a la reacción de tipo F-C la resina se funcionalizó con 1,3-propanosultona de la siguiente manera, suponiendo que toda la piridina se unió a la resina, se contempló la cantidad de piridina que se adicionó a cada reacción.

$m = \text{piridina adicionada a la reacción } F - C$

$$n = \frac{m_{\text{piridina}}}{79.10 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} * eq$$

$$eq = 1.2$$

$$m = n * 122.14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$



Para la funcionalización con 1,3-propanosultona se tomó una cierta cantidad de resina ‘‘RnAMP’’ alquilada y se dejó hinchar en 100 mL de agua desionizada por 24 h a temperatura ambiente con agitación mínima. Después de que se hinchó la resina se adicionó la cantidad calculada de 1,3-propanosultona al matraz con la resina; se calentó el matraz a 60 °C por 72 h con agitación mínima. Transcurridas las 72 h la resina fue filtrada y lavada en un equipo Soxhlet con etanol por 8 h. Después de los lavados, la resina se secó en una estufa al vacío por 8 h. Obteniendo de esta manera un polímero funcionalizado cuyo nombre fue ‘‘RnAMPS’’

Tabla 3.4 adición de 1,3-propanosultona.

Reacción	Agua (ml)	Resina (g)	1,3-propanosultona (g)
R2AMPS	100	8.15	3.34
R3AMPS	100	13.20	5.69
R4AMPS	100	9.43	3.65
R5AMPS	100	4.43	4.59
R6AMPS	100	9.45	5.68



Figura 3.8 Funcionalización.

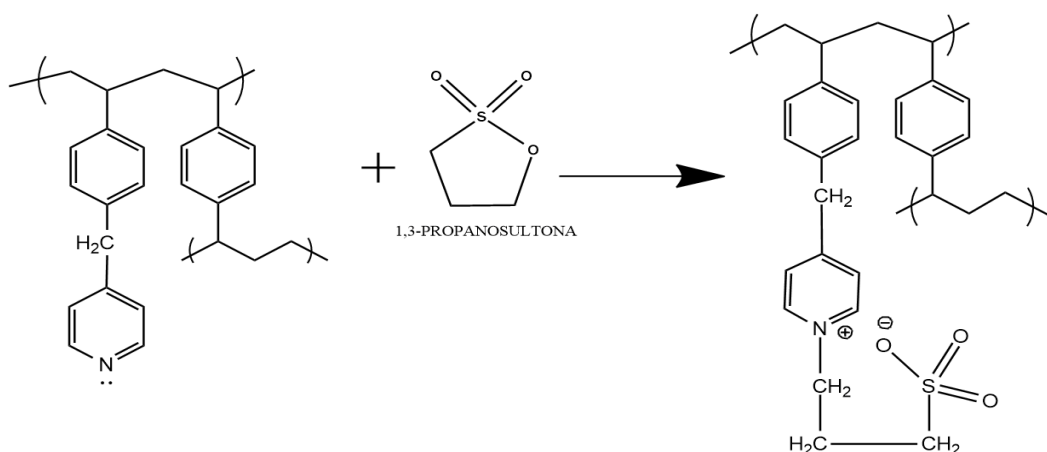


Figura 3.9 Modelo de funcionalización de la resina precursora ‘‘RnAMP’’ (propano sulfonato de piridonio).



3.5 Soluciones de $K_2Cr_2O_7$.

Se prepararon soluciones de $K_2Cr_2O_7$ a concentraciones de 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 800 y 1000 ppm. Se realizó partiendo de una solución "madre" de 1000 ppm colocando dicromato de potasio en una estufa con la finalidad de secarlo y evitar que se hidrate, posteriormente para una solución se pesaron 0.7 g y se aforaron a 250 mL con agua desionizada; posteriormente se tomaron las siguientes cantidades en mL de la solución madre 1.25, 2.5, 3.75, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 20.0 y 25.0 y se aforaron a 25 mL con agua desionizada, de esta manera se obtienen las soluciones a las concentraciones señaladas. Los cálculos realizados para estas concentraciones se mencionan en el (Anexo IV).

Las soluciones anteriores fueron utilizadas para las isotermas de adsorción después de que se colocaron los volúmenes anteriores en contacto con la resina se tomaron las alícuotas mencionadas en el (Anexo IV) para aforar a 100 mL con agua desionizada y medir la adsorción en UV-VIS.

Para la cinética de adsorción se toman 10 mL de la solución "madre" de 1000 ppm y se aforan a 100 mL con agua desionizada posteriormente de esos 100 mL aforados se tomaran 10 mL y se pusieron en contacto con 10 muestras con 0.1 g de resina a los siguientes tiempos de contacto; 0.0, 1.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0 y 60.0 minutos respectivamente. Después, la resina se filtró y se tomó 1.8 ml de la solución filtrada, se aforó a 100 mL y se tomaron 50 mL de este aforo. Se disminuyó el pH a 1 y se formó el complejo con la 1,5-difenil carbazida (DFC), para medir la concentración a cada tiempo de contacto.



3.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Cuando las muestras fueron acondicionadas (con piridina y funcionalizadas con 1,3-propanosultona) se llevaron a analizar su morfología utilizando la técnica de SEM UAM-I (ver 1.5.5), donde prepararon de la siguiente manera: en “barriles” de neodimio se colocó la muestra a analizar colocando cinta doble cara en la parte superior del “barril”, posteriormente, se le añadió polvo de oro a la muestra (ver cap 1. 1.9.5) y se etiquetó el “barril” que contenía la muestra para que de esta manera la muestra se pudiera analizar en el microscopio. El objetivo es buscar con esta técnica la porosidad en la muestra y ver la morfología de la superficie de la resina. Las muestras analizadas fueron las siguientes: resina precursora, resina F-C y resina funcionalizada con propanosultona para cada reacción; en cada barril se colocaron de una a dos muestras a analizar; una muestra fue una resina partida por la mitad con la finalidad de ver la zona interna de la resina y la otra fue la resina completa para ver su superficie y analizar la presencia de los poros.



Figura 3.10 Muestras para SEM

3.7 Caracterización FT-IR y TGA

Para la caracterización por Infrarrojo y termogravimetría las muestras se prepararon de la siguiente manera: se tomaron aproximadamente 0.005 g de la resina a analizar (“RnAMP” o “RnAMPS”) posteriormente en un mortero con pistilo se procedió a triturar las muestras, una vez trituradas las muestras se colocaron en estufa al vacío por alrededor de 8 h a 60 °C para eliminar el exceso de humedad que pudiese tener la muestra. Cuando la muestra está completamente seca, se almacena en un



dsecador para que la muestra se temple. Cuando la muestra queda seca y pulverizada, se procede a analizar por FT-IR o tomando 30 mg como máximo para termogravimetría.

3.8 Análisis elemental.

Método Analítico Utilizado.

La determinación se llevó a cabo por triplicado en un analizador Perkin Elmer PE2400 que da información del contenido porcentual de carbono, hidrogeno, nitrógeno y azufre presente en la muestra (PT-USAI-FQ-AE-001). Para ello se pesaron aproximadamente 2 mg de muestra y adicionalmente se fijaron los valores de los parámetros analíticos siguientes: tipo de programa utilizado, temperatura de la columna cromatográfica, así como la temperatura del reactor de combustión y el tiempo de medición como se muestra a continuación:

Condiciones analíticas del analizador Perkin Elmer modelo PE2400

Gas/ acarreador/ gas de referencia:	Helio
Temperatura de la columna cromatográfica:	82.2°C
Detector:	Conductividad térmica
Temperatura del reactor de combustión:	975°C
Temperatura del reactor de reducción:	501°C
Programa analítico:	CHNS
Tiempo de análisis:	430 segundos
Compuesto de calibración:	Cistina





En la tabla 3.8 se comparan los porcentajes en peso experimentales (determinados por análisis elemental) y teóricos de los elementos C, H, N y S para las resinas R4AM, R4AMP, R4AMPS, R6AM, R6AMP y R6AMPS. Los valores teóricos fueron calculados con las ecuaciones del anexo I Análisis Elemental.

Tabla 3.8 Resultados de análisis elemental de las resinas: R4AM, R4AMP, R4AMPS, R6AM, R6AMP y R6AMPS.

Muestra	%C		%H		%N		%S		%Cl		% Alquilación	% Funcionalización
	Teórico	Exp	Teórico	Exp	Teórico	Exp	Teórico	Exp	Teórico	Exp	Exp	Exp
R4AM	78.600	79.313	6.596	6.933	n/a	n/a	n/a	n/a	14.801	13.754	n/a	n/a
R4AMP	82.655	78.033	7.235	7.063	6.656	2.227	n/a	n/a	n/a	n/a	1.077	n/a
R4AMPS	86.206	77.164	7.828	7.295	n/a	1.991	4.444	2.235	n/a	n/a	n/a	49.047
R6AM	78.600	83.495	6.596	7.41	n/a	n/a	n/a	n/a	14.801	9.095	n/a	n/a
R6AMP	83.187	82.200	8.298	7.838	8.515	3.892	n/a	n/a	n/a	n/a	3.024	n/a
R6AMPS	90.806	76.597	7.999	7.673	n/a	3.139	1.195	4.662	n/a	n/a	n/a	64.902





CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS



4.1 Resina precursora obtenida "RnAM".

Los resultados obtenidos con base en la uniformidad y el tamaño de la partícula experimentan grandes cambios en torno a la velocidad de agitación y al flujo que éste produzca. Por ejemplo una agitación lenta y un alto contenido de monómero puede producir aglomeraciones de las partículas y apariencia opaca o por el contrario, una agitación rápida y un bajo contenido de monómero puede producir partículas de tamaños uniformes de apariencia translúcida y muy buen brillo.

Las aglomeraciones en la mayoría de los casos que se formaron al unirse dos o más gotas, y que debido a las bajas velocidades de agitación no pudieron separarse, el impacto de este fenómeno llamado coalescencia fue disminuyendo para los diferentes niveles de experimentación a medida que la velocidad de agitación aumentaba.

Para la resina "R2AM" se trabajó con una velocidad de agitación de (80 rpm) en cantidades de porógenos añadidos de 90% tolueno y 10% n-heptano. Se formaron aglomeraciones debido a la baja agitación como se muestra en la figura 4.1; sin embargo, precipitaron pocas esferas de polímero de diversas formas y dos tipos de tamaño como se muestra en la figura 4.1.

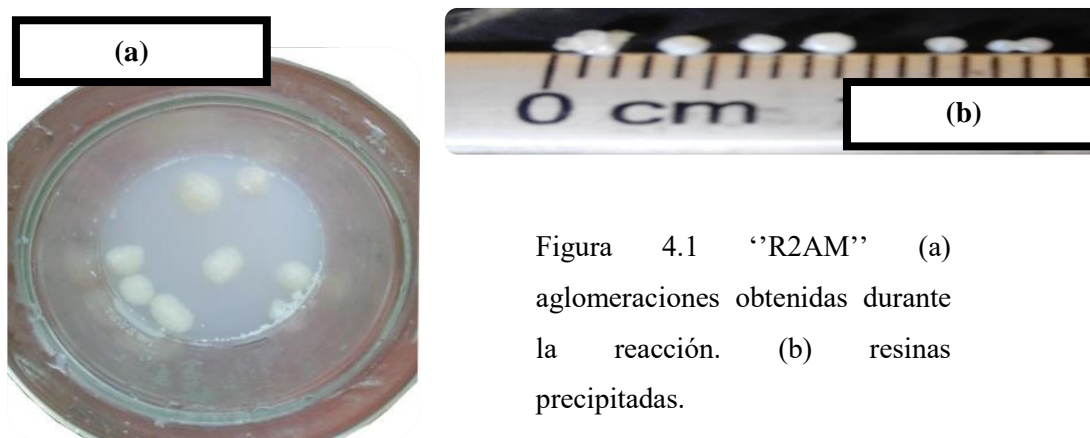


Figura 4.1 "R2AM" (a) aglomeraciones obtenidas durante la reacción. (b) resinas precipitadas.

Para la resina "R3AM", de la misma forma que para la resina anterior se trabajó con una velocidad de (80 rpm) y en cantidades de 90% tolueno y 10% n-heptano. Para esta reacción se encontraron mayores aglomeraciones como se muestra en la

figura 4.2. Lo anterior se debió a la poca agitación (80 rpm) y a la mayor cantidad de monómero añadido en esta reacción sin embargo, se encontraron tamaños más grandes en comparación con los polímeros precipitados anteriores.

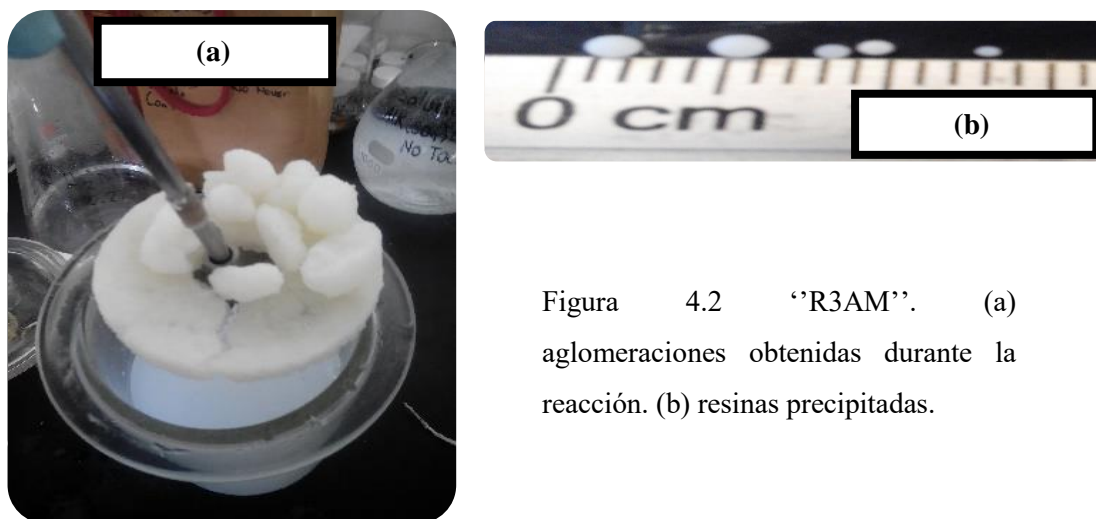


Figura 4.2 “R3AM”. (a) aglomeraciones obtenidas durante la reacción. (b) resinas precipitadas.

Para la resina “R4AM” se trabajó a una velocidad de agitación de (86 rpm), y en cantidades de porógenos añadidos de 50% tolueno y 50% n-heptano, en esta ocasión se lograron disminuir las aglomeraciones (figura 4.3), lo cual se atribuye a que fue una menor cantidad de monómeros añadidos a la reacción (ver Tabla 4.1) y una mayor agitación.

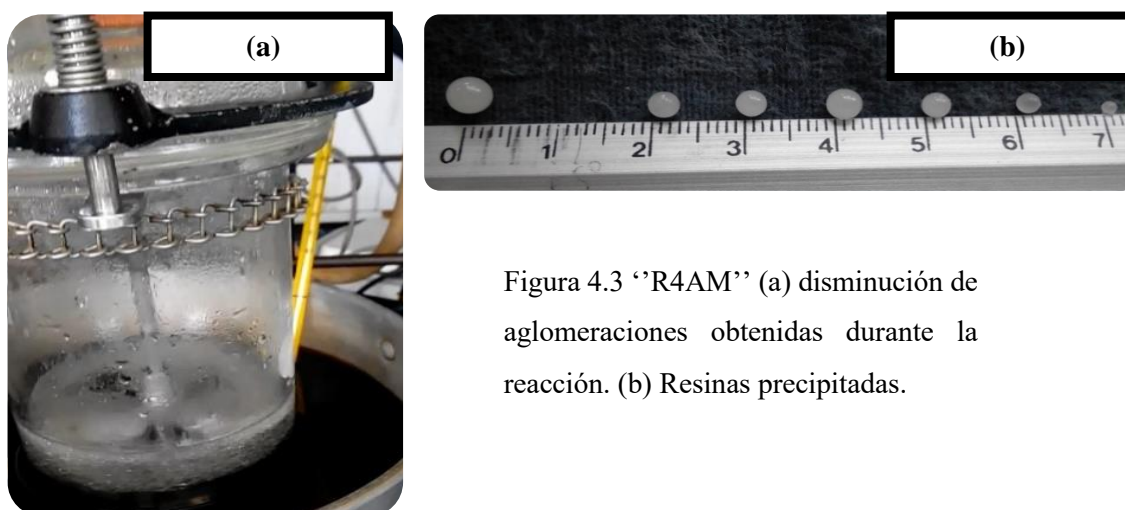


Figura 4.3 “R4AM” (a) disminución de aglomeraciones obtenidas durante la reacción. (b) Resinas precipitadas.

En la reacción ‘‘R5AM’’ se decidió aumentar la agitación a (120 rpm) conservando la cantidad de porógenos añadidos en 50% tolueno y 50% n-heptano. Durante el periodo de esta reacción se evitó por completo la aglomeración de partículas (figura 4.4), obteniendo esferas bien definidas con el tamaño adecuado; sin embargo, la capacidad de adsorción de esta resina, como se verá más adelante, fue demasiado baja.

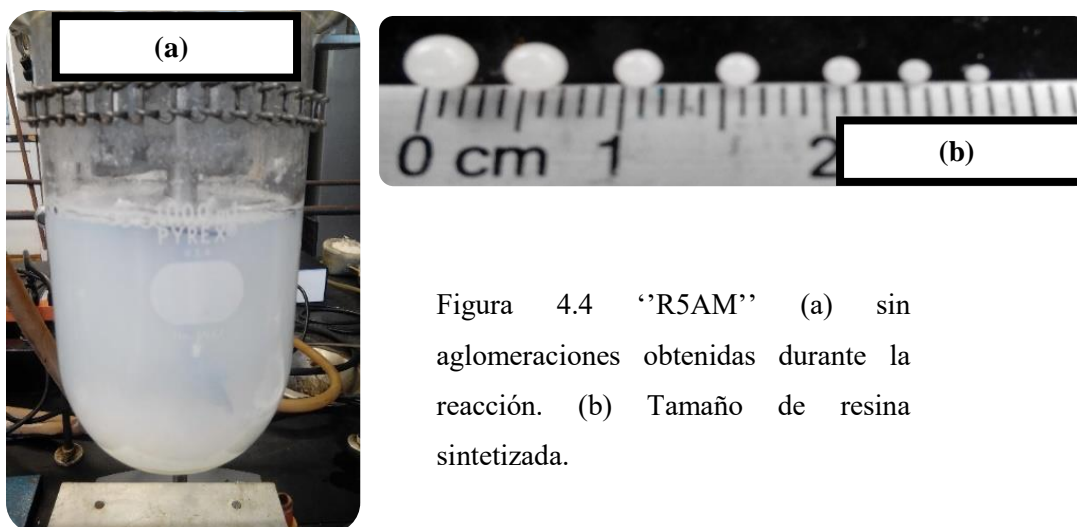


Figura 4.4 ‘‘R5AM’’ (a) sin aglomeraciones obtenidas durante la reacción. (b) Tamaño de resina sintetizada.

Para la última reacción ‘‘R6AM’’ con base en lo que se obtuvo en las síntesis anteriores, se decidió aumentar por completo las revoluciones por minuto (270 rpm) y dejar únicamente un sólo porógeno al 100% que para esta síntesis fue el tolueno logrando de esta manera mantener el tamaño de partícula deseado, entre 1 y 2 mm de diámetro y obtener una mayor porosidad en las partículas.

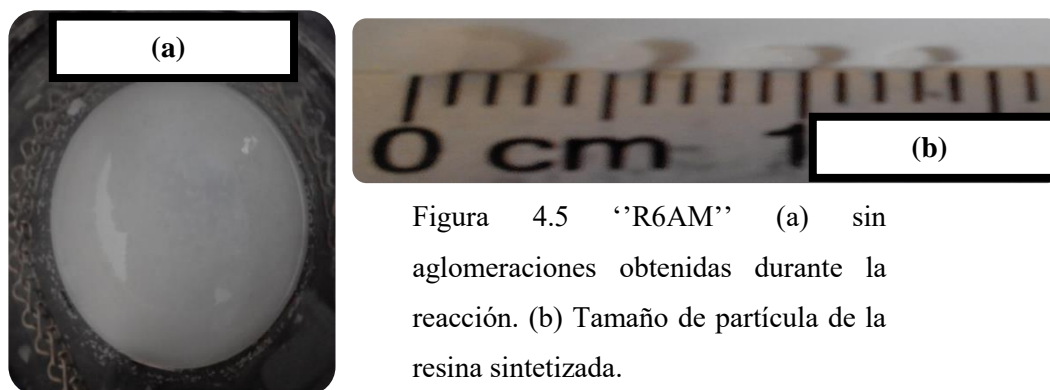


Figura 4.5 ‘‘R6AM’’ (a) sin aglomeraciones obtenidas durante la reacción. (b) Tamaño de partícula de la resina sintetizada.



Como conclusión se puede decir que para esta mezcla de monómeros, y la capacidad del reactor utilizada, para obtener un polímero con un tamaño de partícula entre 1.0 y 1.5 mm, una mayor porosidad interna y en la superficie de la resina, se tendrá que trabajar con una capacidad de agua no mayor a 700cc, con un solo porógeno (tolueno) y con una agitación de 270 rpm.

En la tabla 4.1 se muestran las cantidades en (g) obtenidas por todas las síntesis realizadas, así como la cantidad de porógenos utilizados y el porciento de hinchamiento que se determinó utilizando la siguiente ecuación:

$$\%h = \frac{\text{peso Húmedo} - \text{peso Seco}}{\text{peso Seco}} * 100$$

Tabla 4.1 Rendimiento de las reacciones

Reacción	Resina obtenida (g)	Rendimiento (%)	Porógenos ^a (%Vtolueno/Vheptano)	Hinchamiento ^b (%)
R2AM	15.41	46	90:10	27
R3AM	62.22	93	90:10	40
R4AM	18.23	70	50:50	30
R5AM	29.78	87	50:50	5
R6AM	28.97	82	100:0	50

a) Se refiere al % en volumen de porógenos utilizados b) El % de hinchamiento indica la capacidad de adsorción y el grado de entrecruzamiento del polímero analizado.

4.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Cuando las resinas fueron lavadas alquiladas y funcionalizadas, se analizarón por la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (SEMUAM-I), para determinar la morfología y estimar el tamaño de partícula tanto externa e interna de la resina obtenida.



Comenzando por orden de polimerización, se muestra en la figura 4.6 la microscopia de la resina ‘‘R2AM’’ precursora lavada con agua desionizada y metanol.

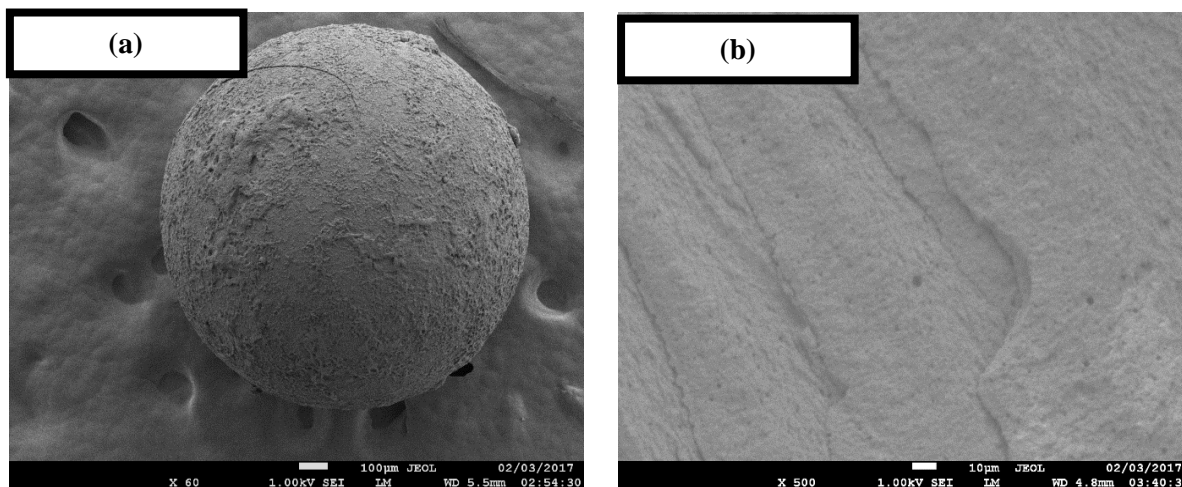


Figura 4.6 Resina ‘‘R2AM’’ precursora

En la figura 4.6 se muestra la resina obtenida en la primera polimerización ‘‘R2AM’’ (a), donde se puede observar rugosidad y una superficie irregular con un tamaño de muestra alrededor de 1 mm de diámetro, mientras que la segunda imagen (b) se observa la parte interna de la resina donde no se aprecia una porosidad aparente, los pocos poros que se alcanzan a distinguir se encuentran alrededor de 1 μm . Las imágenes obtenidas para la resina ‘‘R2AMPS’’ (figura 4.7) reflejan diferencias morfológicas cualitativas apreciables, respecto a la resina precursora ‘‘R2AM’’. Se aprecia en la rugosidad o capa que cubre la perla, después de aplicar el tratamiento de funcionalización, al parecer esta capa se remueve (b); lo anterior se puede atribuir a una capa al alcohol polivinílico que no se desprendió por completo al momento de lavar la resina. Sin embargo, al comparar los tamaños de poro con la resina precursora, se observó que la funcionalización no afectó el tamaño de los poros, de forma que los poros presentan un tamaño similar de aproximadamente 1 μm (Ver figura 4.7 b).

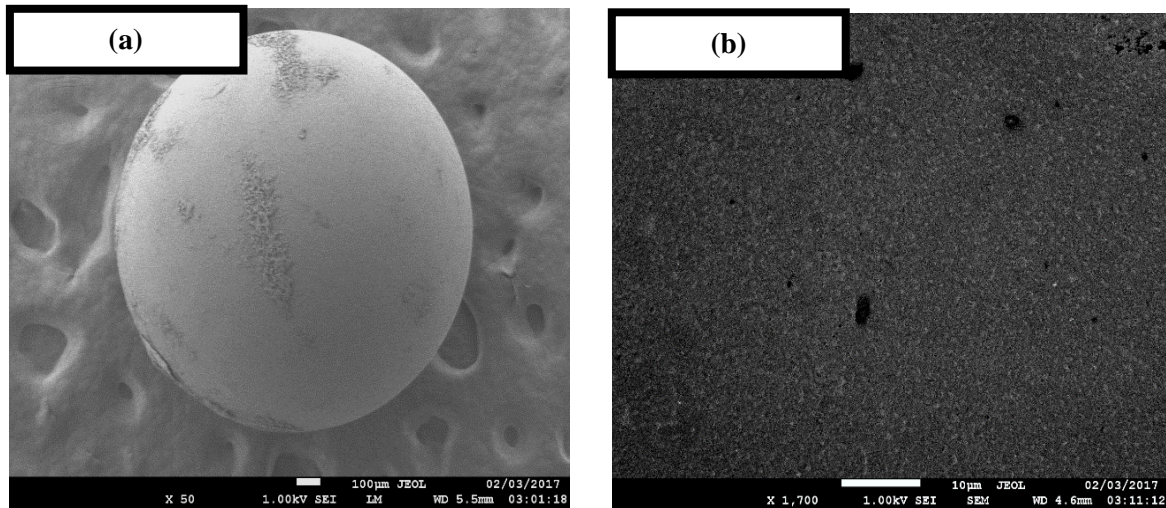


Figura 4.7. Resina ‘R2AMPS’.

La figura 4.8 muestra la microscopia de la resina precursora ‘R5AM’ sintetizada con 50:50 de porógenos tolueno/n-heptano antes de lavar (figura 4.7 a) y después de haber sido lavada en el equipo Soxhlet (figura 4.7 b) donde se pudo observar que en la resina no hay porosidad apreciable ni rugosidad como en las anteriores. Los poros de la resina son muy pequeños como se puede ver en la figura 4.9, donde el tamaño de poro es de alrededor de 1 μm, lo cual afectó la capacidad de adsorción como se mostró en la experimentación (ver sección 4.6.1).

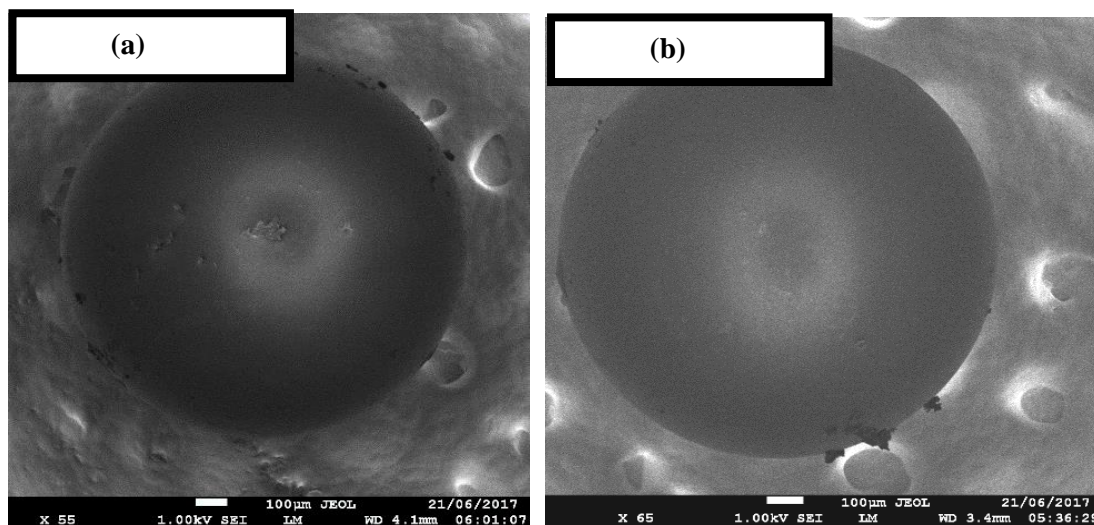


Figura 4.8. Resina ‘R5AM’.

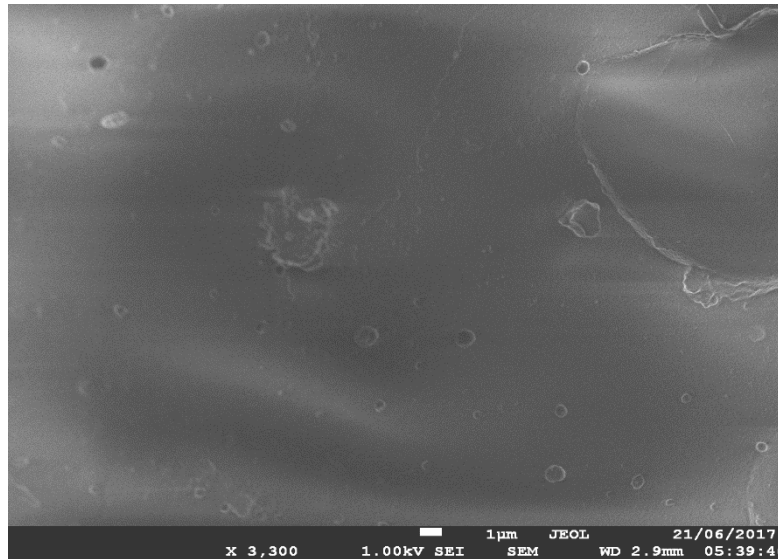


Figura 4.9. Resina ‘‘R5AM’’.

Las imágenes obtenidas para la resina ‘‘R25AMP’’ (figura 4.10 a) y ‘‘R5AMPS’’ (figura 4.10 b) no reflejan diferencias morfológicas cualitativas apreciables, respecto a la resina precursora ‘‘R5AM’’, debido a su capacidad de adsorción. Para esta resina en la parte experimental se observaron varios factores que afectaron la polimerización, uno de ellos, y al que se le puede atribuir la baja capacidad de adsorción, fue a la evaporación de porógenos durante la síntesis.

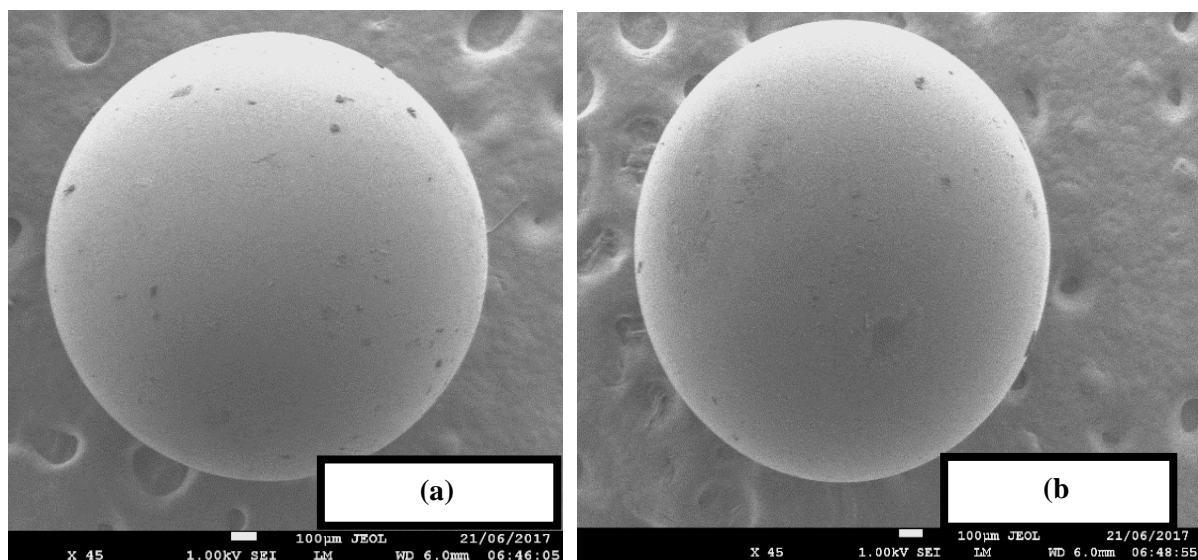


Figura 4.10. Resina ‘‘R5AMP’’ y ‘‘R5AMPS’’.

La figura 4.11 muestra la imagen de microscopia de la resina precursora ‘‘R6AM’’ (a) con 100% de porógeno tolueno. Se observa una mayor porosidad en la muestra (4.11 b) en comparación con las polimerizaciones anteriores, con un tamaño de partícula promedio de 1 mm de diámetro, y una mayor cantidad de poros en la superficie.

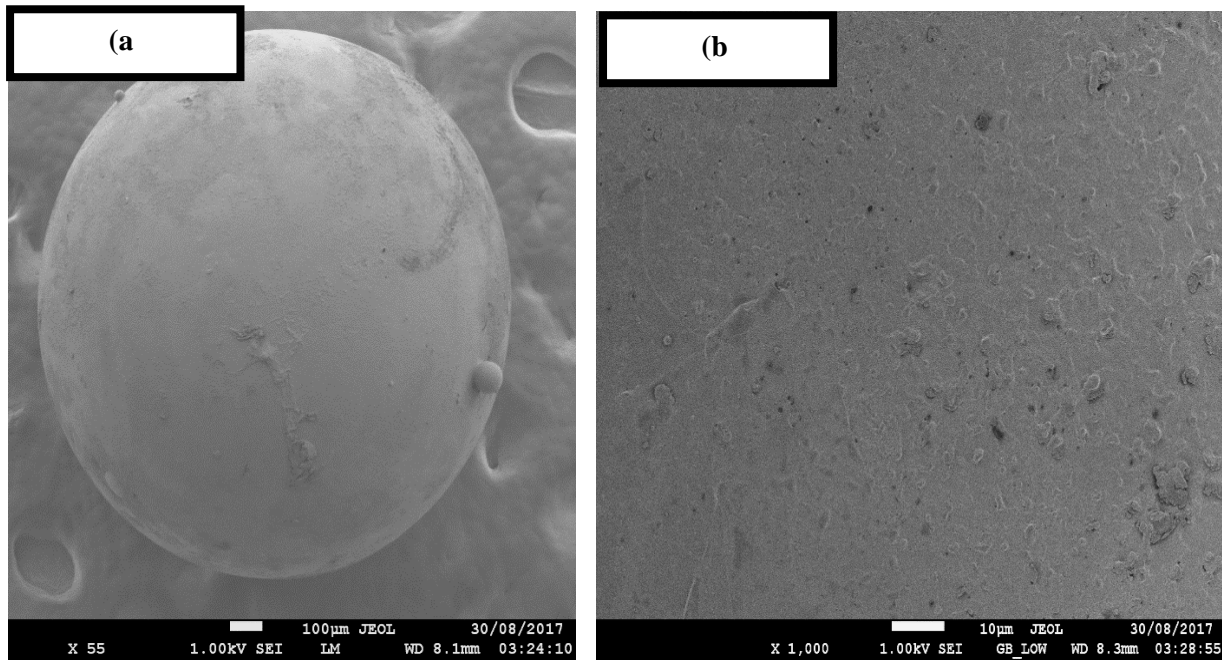


Figura 4.11. Resina ‘‘R6AM’’ Precursora.

En la figura 4.12 se observa la morfología interna de la resina precursora, donde se observaron una gran cantidad de poros internos que en ninguna de las polimerizaciones anteriores se logró conseguir a lo que se atribuye la poca resistencia mecánica del polímero.

También se observa una ‘‘capa’’ externa o coraza, se propone que esta coraza se forme debido a una estructura diferente a la parte interna de la resina. La estructura que conforma la capa podría haberse llevado en bloque y no alternada como se

propone. Lo anterior alteró por completo la difusión al contacto con la solución de Cromo (VI).

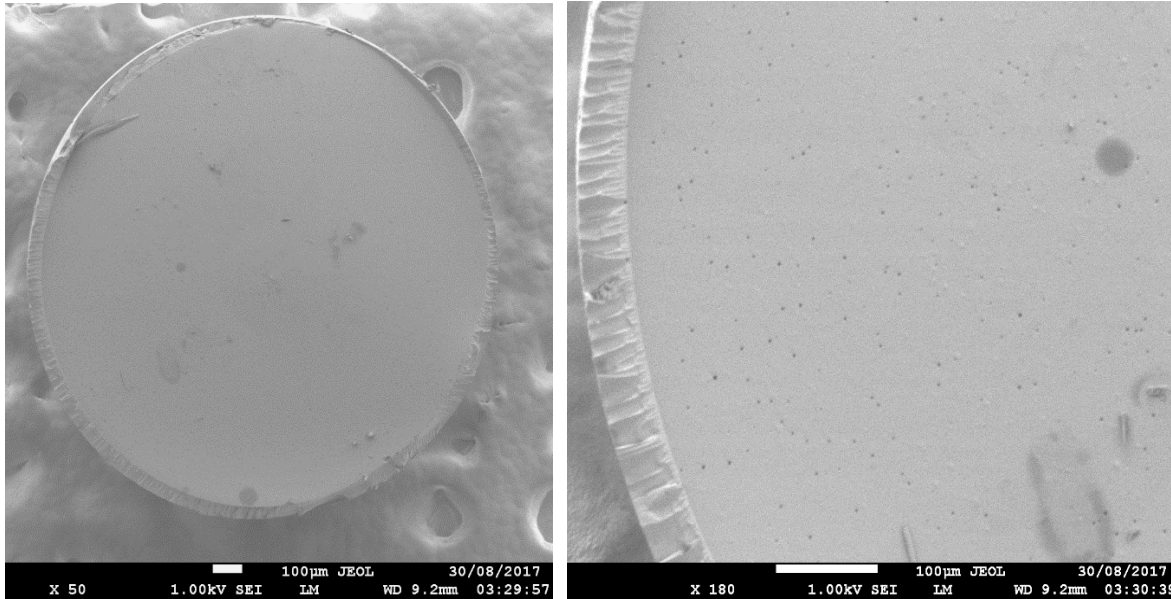


Figura 4.12. Resina ‘‘R6AM’’ partida por la mitad.

Como se observa en la figura 4.13 las características físicas de las resinas no cambian con la reacción F-C; sin embargo, se observa que las formas físicas de las resinas son diversas. Por ejemplo, en la figura 4.12 se observa una capa exterior que en la figura 4.13 no se encuentra, siendo estos dos polímeros parte de la misma polimerización. Estas formas diversas podrían haberse formado por la variada agitación en el transcurso de la polimerización. Como se observa en la figura 4.13 b, la rugosidad en la superficie es notablemente más apreciable que en las síntesis anteriores, también se puede observar la superficie interna de la resina (figura 4.13 c) y la cantidad de poros obtenidos para esta síntesis (figura 4.13 d).

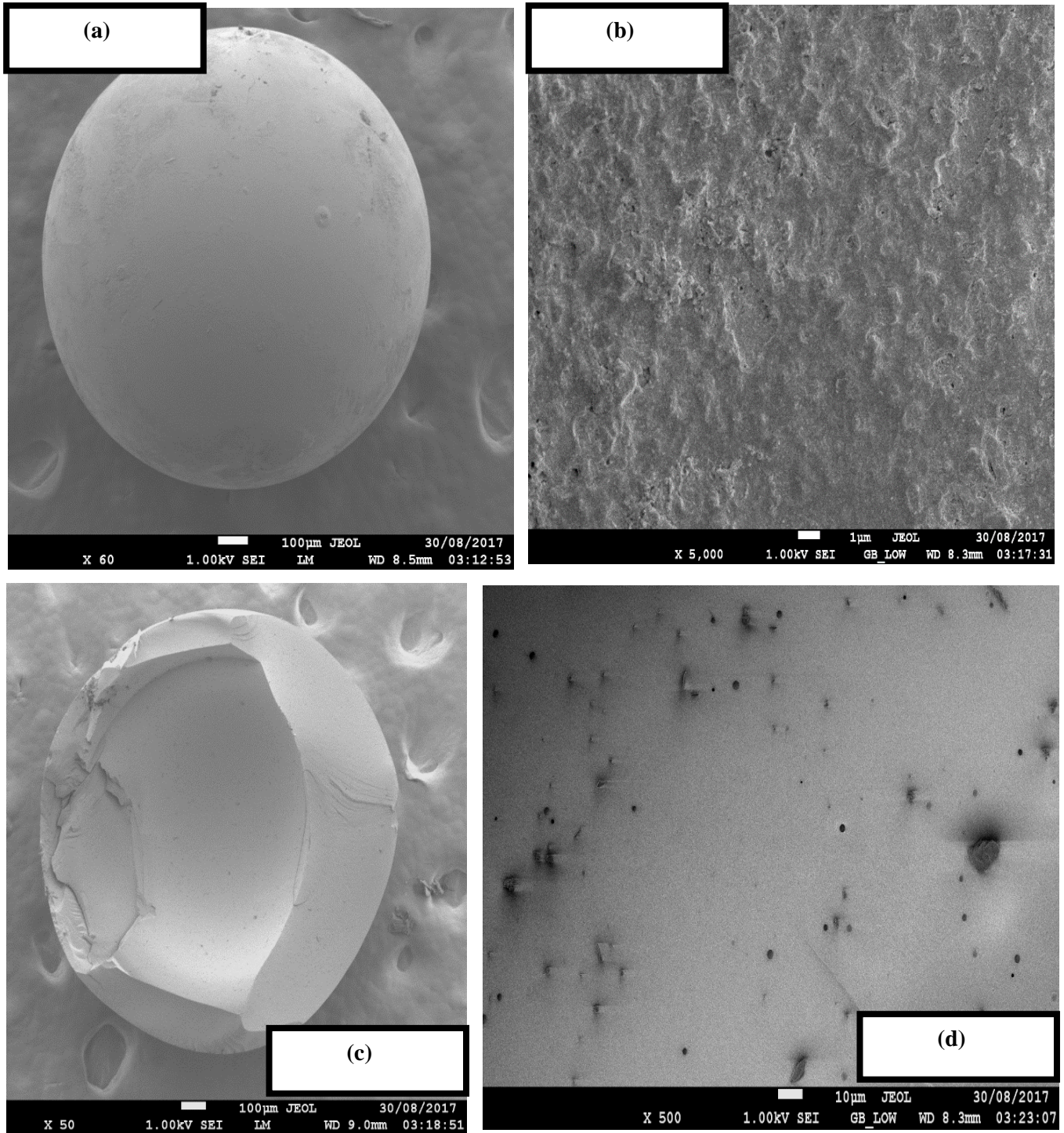


Figura 4.13. Resina "R6AMP".

La figura 4.14 muestra las resinas funcionalizadas con 1,3-propanosultona. En este caso, la muestra tiene una coraza externa donde la parte interna de la resina es hueca. También se pueden observar una gran cantidad de poros en la superficie interna de la resina con un tamaño de poro de alrededor de $1\ \mu\text{m}$.

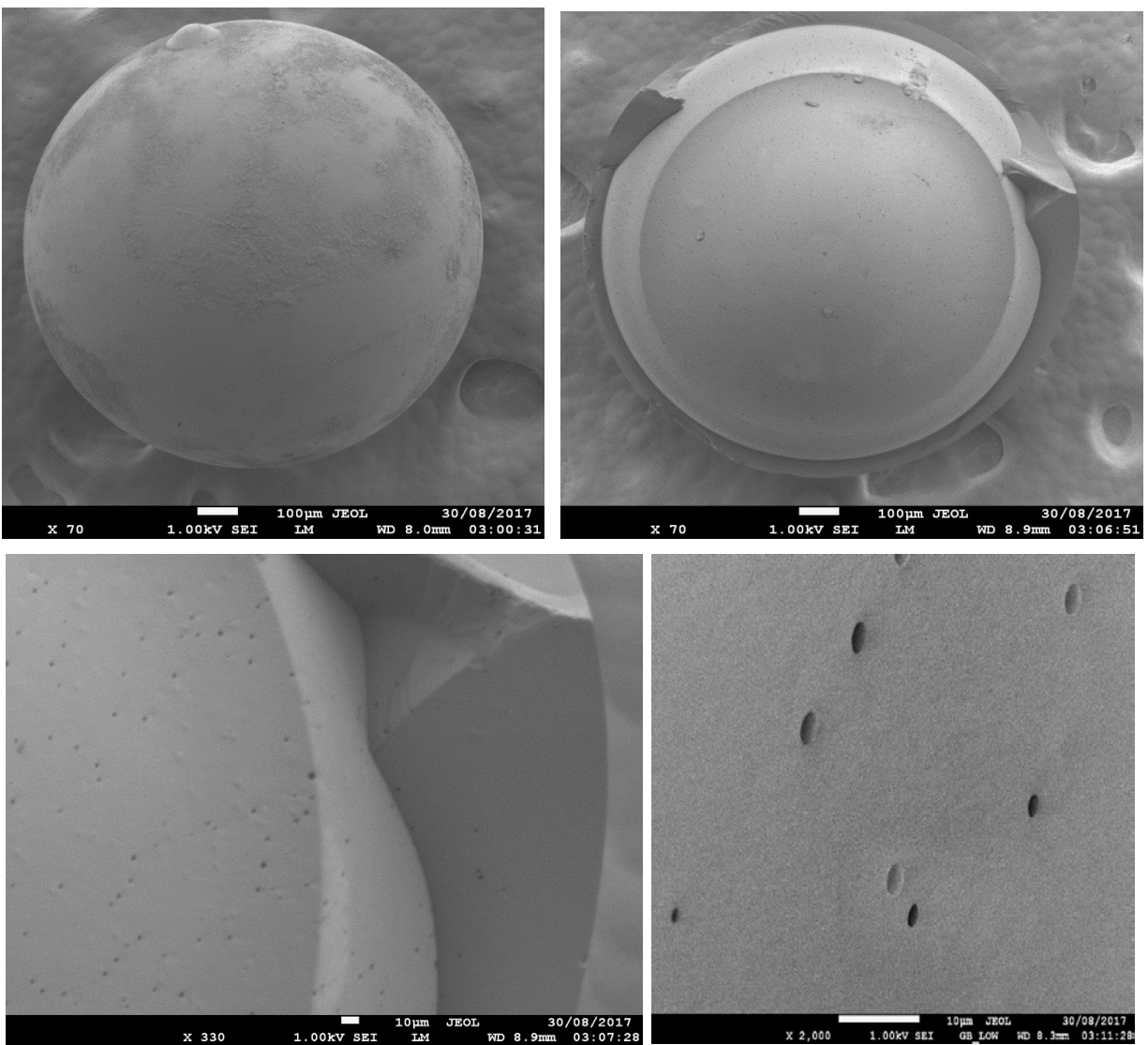


Figura 4.14. Resina 'R6AMPS'.

Con estas últimas figuras de microscopía electrónica de barrido se puede concluir que tanto el cambio de velocidad de agitación (270 rpm), como el cambio en la adición de porógenos (100% tolueno) fue el indicado para llevar a cabo la polimerización de los monómeros DVB y 4-CVB.

4.3 Espectroscopía FT-IR.

En la figura 4.15 se muestran los espectros infrarrojos de las resinas "R6AM", "R6AMP" y "R6AMPS" espectro verde, cuyos datos de adsorción y características físicas observadas en las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron las mejores en comparación con las síntesis anteriores. Se discutirá con base en estos espectros de infrarrojo las bandas características de estos polímeros, debido a que se encuentra una gran similitud entre los espectros de las demás síntesis (ver Anexo V).

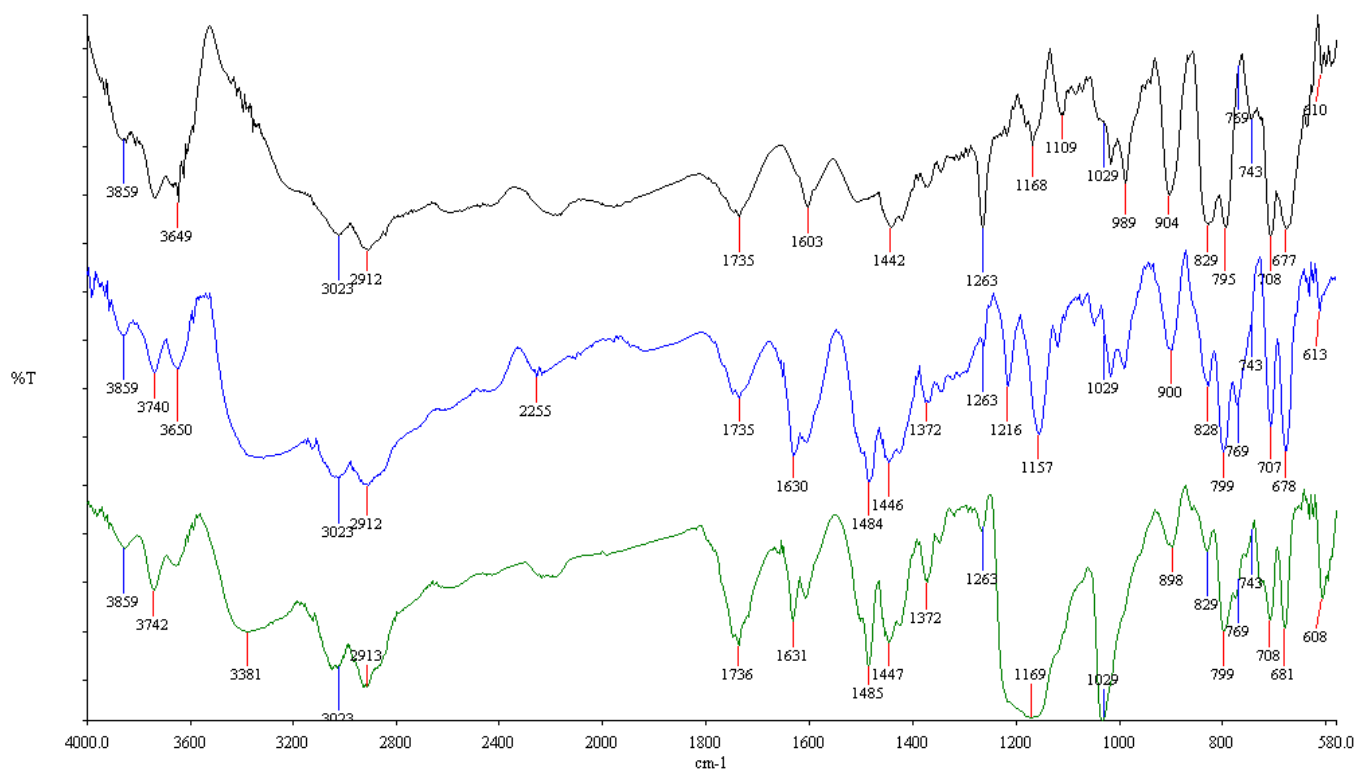


Figura 4.15 Infrarrojo R6AM (negro), R6AMP (azul) y R6AMPS (verde).



En el primer espectro infrarrojo (negro) se muestra la resina precursora, en este espectro lo que se espera encontrar son bandas características que confirmen la presencia de grupos funcionales tales como el Cl y los anillos aromáticos; como son vibraciones de los enlaces C=C de los anillos aromáticos ($1600-2000\text{ cm}^{-1}$), la vibración C-Cl del 4-CVB ($700-800\text{ cm}^{-1}$) y las vibraciones C-C de la cadena alifática ($1000-1350\text{ cm}^{-1}$).

Partiendo de estas vibraciones esperadas, se comenzó por buscar las señales asociadas a las vibraciones C=C de los anillos aromáticos en el espectro. Estas vibraciones las encontramos en el espectro (negro) en la longitud de onda de 1603 cm^{-1} y 1735 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento del anillo aromático del polímero, seguido de sus respectivas vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H de los anillos aromáticos en 3023 cm^{-1} y 2912 cm^{-1} respectivamente. Para la vibración C-Cl se encuentran dos señales fuertes en 677 cm^{-1} y 708 cm^{-1} que se le atribuyó a esta vibración con base en las tablas de señales características, y con base en la comparación de espectros que tienen enlaces C-Cl (Perkin Elmer). Las señales por debajo de la "huella" digital (1500 cm^{-1}) son características de las vibraciones C-C de la cadena alifática como son las señales en 1263 cm^{-1} , 904 cm^{-1} y una señal particular que se encuentra en 989 y 1029 cm^{-1} asociadas a las vibraciones C-C de la cadena de la resina.

Para el segundo espectro (azul) se tiene la resina alquilada por una reacción de tipo Friedel-Crafts con piridina. En este espectro al igual que el anterior se buscaron las señales de interés C=C de los anillos aromáticos, el enlace C-C de la cadena alifática y el enlace C-N de la piridina. Si bien la posición es casi igual al estiramiento C-C ($1000-1350\text{ cm}^{-1}$) la intensidad es mucho mayor, debido a la polaridad del enlace C-N. Por lo tanto las señales en 1630 cm^{-1} y 1735 cm^{-1} se le atribuyeron a las vibraciones de los anillos aromáticos. Se observa en este caso que la señal a 1735 cm^{-1} sigue apareciendo en el espectro, pero la señal en 1603 cm^{-1} se recorrió a 1630 cm^{-1} debido a que el ambiente químico cambió en la molécula con la adición de piridina. También se observó que el pico anteriormente en 1263 cm^{-1} desapareció,





lo cual se puede atribuir al hiper-entrecruzamiento durante la reacción de alquilación. Las nuevas señales intensas en 1216 cm^{-1} y 1157 cm^{-1} se atribuyeron a la vibración C-N de la piridina; por lo tanto, podemos decir que la piridina sustituyó en parte al Cl en el polímero. Se observa que en el espectro sigue apareciendo la señal a la que se le atribuyó la vibración C-Cl en 678 cm^{-1} y 707 cm^{-1} . Lo anterior indica que la reacción de alquilación no se llevó a cabo al 100%. También se observó una señal ancha y redondeada característica de la vibración O-H en 3381 cm^{-1} lo que indica que el material al momento de ser alquilado se vuelve higroscópico.

Finalmente, en el espectro funcionalizado con 1,3-propanosulfona (verde) se observaron, al igual que en el espectro anterior, similitudes en la región donde se encuentran las vibraciones C-H de los anillos aromáticos en 3859 cm^{-1} y 3742 cm^{-1} . Al igual que el anterior espectro se encontró una señal característica del enlace O-H en 3381 cm^{-1} ; se tienen también señales características de las vibraciones C=C de los anillos aromáticos en 1736 cm^{-1} y 1631 cm^{-1} . No hubo ningún cambio aparente en la región de estiramiento de los enlaces C-C de la cadena alifática en 1485 cm^{-1} , 1447 cm^{-1} y 1372 cm^{-1} respectivamente, donde si hubo un cambio significativo fue en la región antes atribuida a la señal C-N de la piridina, donde aparecen dos señales nuevas a las que se les atribuirá la vibración S=O de la 1,3-propanosulfona en 1169 cm^{-1} y 1029 cm^{-1} asociadas a la vibración simétrica y asimétrica del grupo sulfonato. Con lo anterior se puede concluir que la reacción de funcionalización se llevó a cabo por completo ya que las señales atribuidas a la vibración C-N desaparecieron por completo. Mientras que la señal C-Cl sigue apareciendo, con mucha menos intensidad que la resina precursora. Lo anterior se debe a que la concentración disminuyó, lo que indica que los tiempos de reacción deben de aumentar para la alquilación y para la funcionalización. [16], [67]





4.4 Análisis Termogravimétrico.

Los termogramas de las resinas, alquiladas y funcionalizadas de las reacciones R4AM, R4AMP, R4AMPS, R6AM, R6AMP y R6AMPS se presentan en la figura 4.16. Con esta técnica de caracterización se pretende saber cuál es la estabilidad térmica del polímero y qué cantidad de compuesto está presente en la muestra analizada, para así comparar con los datos obtenidos por análisis elemental, y saber si la reacción de alquilación y la etapa de funcionalización se llevó a cabo correctamente. En el Anexo VI se encuentran los termogramas de las reacciones #2, #3 y #5 de cada resina con su respectiva primera derivada.

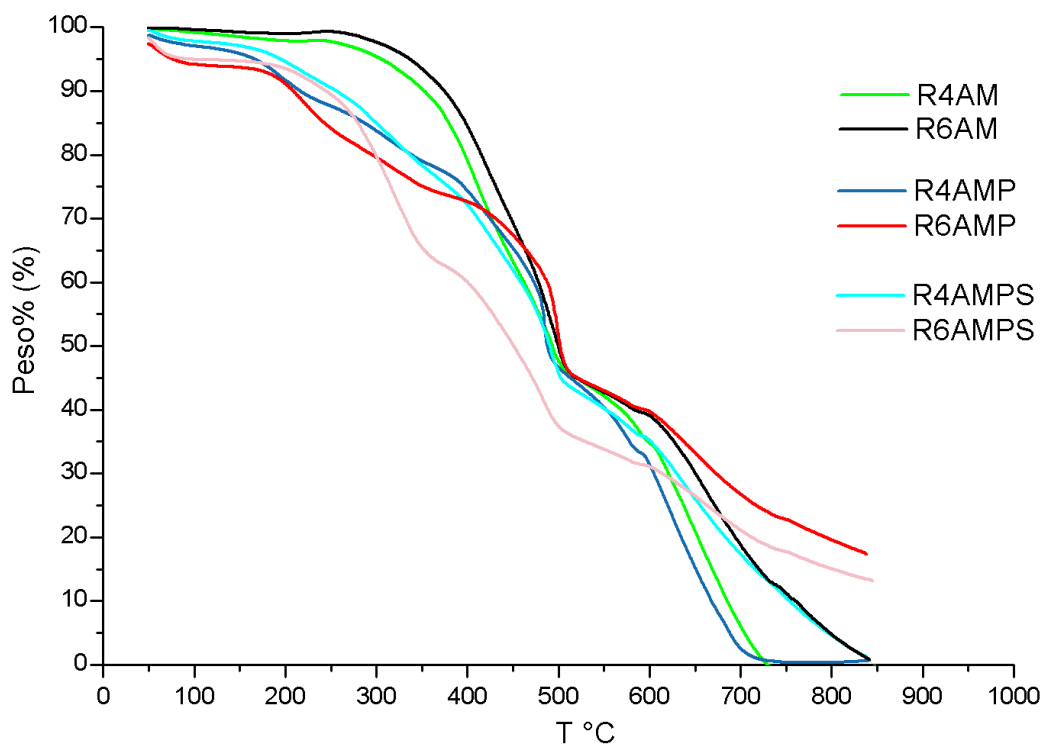


Figura.4.16 Comparación de termogramas Reacción R4AM, R4AMP, R4AMPS y R6AM, R6AMP, R6AMPS.





Las resinas precursoras mostraron una buena estabilidad térmica, ya que su primera descomposición inició en 280 °C y 300°C, como se observa en la figura 4.16. Esto sugiere que la estructura del polímero tiene una forma de red debido al entrecruzante añadido a la reacción (DVB) [22]. La resina precursora contó con cuatro etapas de descomposición o inflexiones en el termograma para ambas reacciones; la primer etapa inició a 55 °C y 52 °C, donde comenzó el compuesto a perder humedad; la segunda etapa en donde se encontró la mayor pérdida de masa, sugiere el desprendimiento de los enlaces C-Cl; la segunda etapa correspondió a la degradación termo-oxidativa de la cadena polimérica donde, del análisis elemental, el porcentaje de C es del 80%, la tercer etapa se atribuye a la degradación de los anillos aromáticos del polímero y por último la cuarta etapa está asociada a los compuestos no pirolizables en el polímero. Para los polímeros alquilados R4AMP y R6AMP, se tuvo para ambos casos cinco etapas de degradación, como se muestra en la figura 4.16. La etapa de alquilación hizo que el polímero disminuyera su etapa inicial de degradación, que para este caso de alquilación se tiene el par de electrones libre de la piridina. En la descomposición de la resina R4AMP y R6AMP se llevó a cabo el desprendimiento de la piridina debido a su poca estabilidad, con un porcentaje de N de 2% para R4AMP. Del mismo modo se sugiere que la resina funcionalizada con 1,3-propanosultona con un porcentaje experimental de 2% para R4AMPS haya comenzado con el desprendimiento del grupo funcional en forma de oxígeno molecular (O₂) y dióxido de azufre (SO₂). Por otro lado, se pudo observar que cuando la resina reaccionó con la piridina aumentó la retención de humedad. Lo anterior puede deberse al hiper-entrecruzamiento que se llevó a cabo siendo de esta manera más difícil la remoción de humedad dentro de la partícula. Estos mecanismos de descomposición se plantearon con base en lo propuesto por Cardoso, et. Al. y Wu, et. al. [22], [23]. Con base en los datos obtenidos por análisis elemental, FT-IR y termogramas se llegó a la conclusión de que la piridina agregada al 22% con respecto al polímero es muy deficiente, ya que se observó que aún quedan sitios disponibles donde podría reaccionar la piridina.





La tabla 4.4 muestra los datos obtenidos por termogravimetría donde se aprecian los datos más relevantes en este análisis, como la estabilidad térmica y las etapas de descomposición para cada material sintetizado. [24], [26], [68-70]

Tabla 4.4 Estabilidad térmica de los materiales sintetizados

Polímero	%Humedad	T desc. Inicial °C	Etapas de descomposición.
R2AM	<1	250	3
R2AMP	2.710	120	4
R2AMPS	1.789	100	5
R3AM	<1	250	5
R3AMP	3.923	170	6
R3AMPS	2.839	250	4
R4AM	<1	280	4
R4AMP	3.050	170	5
R4AMPS	2.240	170	6
R5AM	<1	280	4
R5AMP	1.630	170	4
R5AMPS	<1	170	4
R6AM	<1	300	4
R6AMP	5.850	180	5
R6AMPS	4.967	200	4





4.5 Curva de calibración UV -VIS

La curva de calibración utilizada en este trabajo fue elaborada en un equipo UV-VIS Agilent Technologies. Para realizar esta curva de calibración se partió de una solución de 100 ppm, esta solución fue diluida tomando las cantidades necesarias calculadas mediante:

$$V_1 = \frac{(C_2)(V_2)}{C_1} = mL \text{ de alícuota}$$

donde: V (volumen) y C (concentración)

Estos cálculos fueron realizados hasta 1.8 ppm. Posteriormente se analizaron las diferentes muestras por UV-VIS obteniendo el siguiente ajuste lineal:

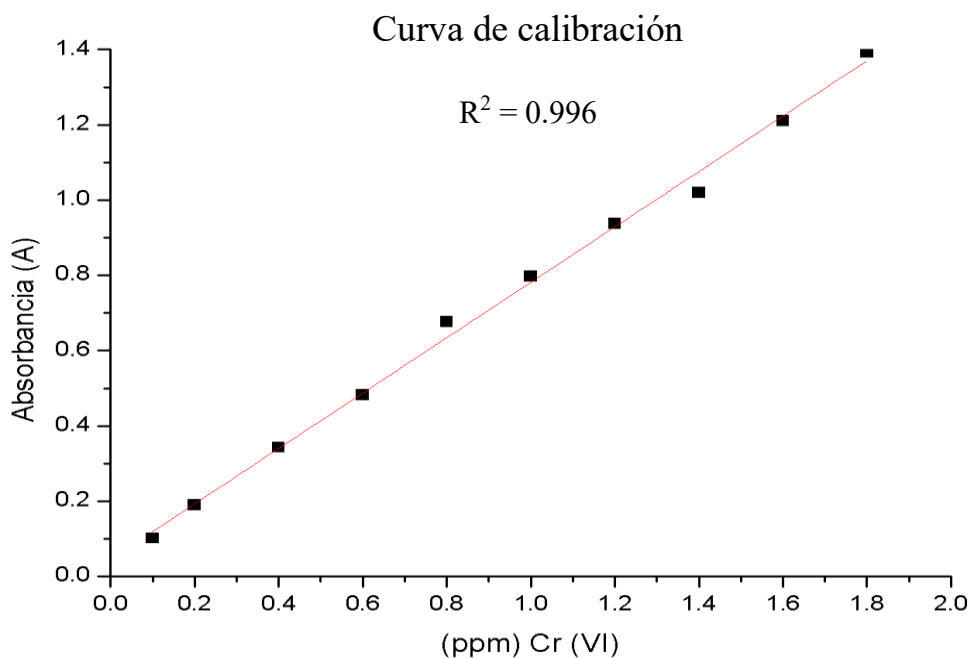


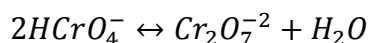
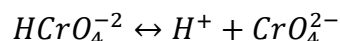
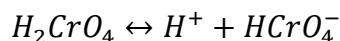
Figura 4.17 Curva de calibración para la determinación de Cr (VI) a 540 nm





4.6 Efecto del pH.

La adsorción del Cr (VI) depende del pH en la solución acuosa. El pH tiene influencia en las propiedades de la superficie de la resina y las diferentes formas iónicas de las soluciones de cromo. El equilibrio que existe entre las diferentes especies iónicas del cromo son las siguientes:



El cromo hexavalente existe principalmente como sal de ácido crómico (H_2CrO_4), ion cromato ($HCrO_4^-$) y el anión cromato (CrO_4^{2-}) (ver figura 4.18), dependiendo del pH en la solución. El H_2CrO_4 predomina a pH menor de 1.0, el $HCrO_4^-$ a pH entre 1.0 y 6.0, y el CrO_4^{2-} a pH por arriba de 6.0. En soluciones acuosas, los iones cromato (CrO_4^{2-}) y dicromato $Cr_2O_7^{2-}$ el cromo se encuentra en estado de oxidación +6.

Las altas concentraciones del ion (H^+) a un valor de pH bajo y una fuerte atracción electrostática entre los oxianiones del Cr (VI) y la carga en la superficie de la resina explicarían que a valores ácidos (pH2) tiene una mejor adsorción la resina. Por lo tanto, la adsorción aumenta con la disminución del pH de la solución. Mientras que a valores de pH mayores a 7 la concentración de H^+ decrece y la superficie de la resina quedará cargada negativamente, por lo que se producirá una repulsión electrostática entre las cargas negativas de la superficie, la carga negativa del $Cr_2O_7^{2-}$ y la carga del ion CrO_4^{2-} .

De acuerdo con el nivel de concentración del Cr (VI), se advirtió un cambio en la coloración entre las disoluciones, presentándose un color amarillo intenso a valores de pH entre 0, 1 y 3; pero en aquellos cuyo intervalo de 7 a 13 el color amarillo es menos fuerte. Queda demostrado, entonces, que la especiación del Cr (VI) es dependiente de la acidez. Si la $[H^+]$ es suficiente, el CrO_4^{2-} acepta H^+ favoreciendo



la especie HCrO_4^- , el cual es de color amarillo más intenso que el presentado por el ion CrO_4^{2-} , si el medio es altamente ácido, se forma ácido crómico H_2CrO_4 , también intensamente amarillo. [27]

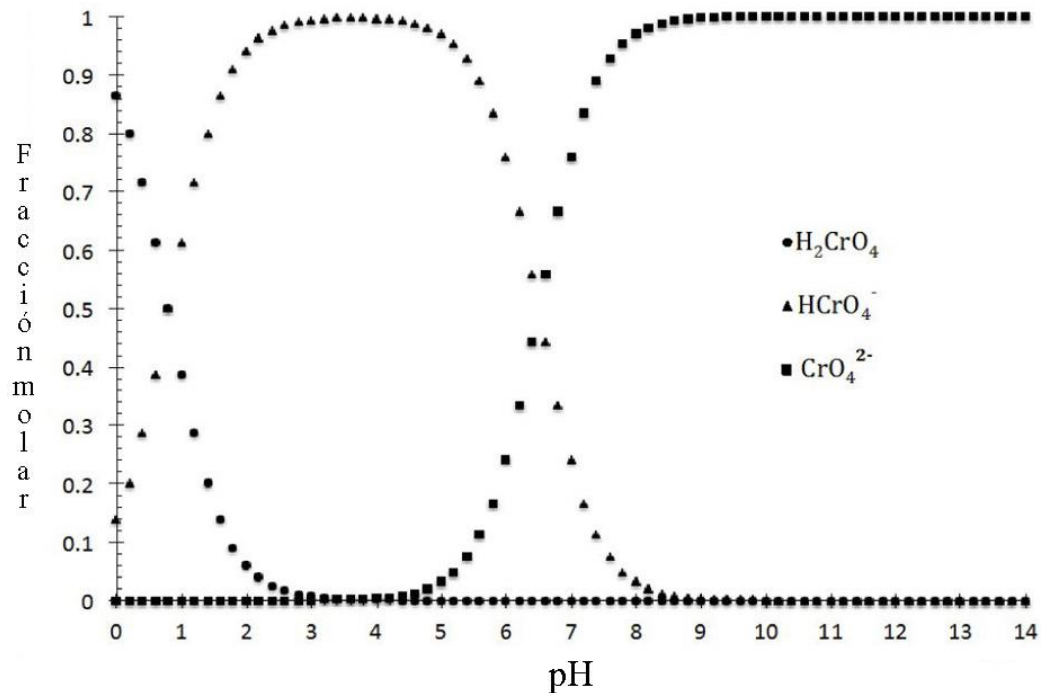


Figura 4.18 Diagrama de especiación de Cr (VI)

4.7 Pruebas de adsorción

Para llevar a cabo las pruebas de adsorción se prepararon disoluciones de dicromato de potasio en diferentes proporciones de Cr (VI). Las pruebas de adsorción fueron de dos tipos:

- Cinéticas de adsorción
- Isotermas de adsorción

El sistema experimental para las pruebas de adsorción en general consistió en lotes (Viales de vidrio de 25mL). Se empleó un dispositivo de agitación oscilatoria continua a 220 rpm, con un volumen de muestra de 10 mL, con 0.1 g de material



adsorbente (resina polimérica) a temperatura ambiente (25 °C) y pH=2 constante, para la filtración de todas las muestras se empleó papel filtro Whatman® (45 µm).

Para evaluar la capacidad máxima de adsorción de las resinas se emplearon cerca de 7 modelos de isothermas de adsorción descritos en [6], los cuales fueron seleccionados con base en la revisión de los artículos analizando sus bases teóricas y su desarrollo experimental. Sólo se muestran los resultados de aquellos que estadísticamente fueron significativos en cada caso. [16], [29], [47], [60]

4.6.1 Isothermas de adsorción.

Se emplearon diez muestras con aproximadamente 0.1 g de resina, las cuales se colocaron con una disolución de dicromato de potasio de concentración conocida a pH2: (50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 800 y 1000 ppm), respectivamente. Posteriormente, se cerraron los recipientes y se colocaron en agitación constante por 72 horas. Una vez transcurrido el tiempo de agitación, se filtró la muestra para separar el polímero del sobrenadante, y se analizó éste para cuantificar la concentración residual de cromo. Después, se analizaron los datos con programas realizados en MathCad versión 2014 para determinar las constantes de los modelos isotérmicos de adsorción empleados. Las investigaciones realizadas descritas en la literatura [49], han demostrado que dependiendo la forma en que las ecuaciones están linealizadas, la distribución de errores cambia; así el método no lineal puede ser una mejor manera de determinar el equilibrio en una isoterma. En el presente estudio, los datos experimentales fueron calculados con base en las ecuaciones no lineales.

El desempeño de un adsorbente se puede juzgar de una manera más sistemática y cuantitativa por medio del análisis de isothermas de adsorción [28]. Los modelos de isothermas de adsorción pueden describir la distribución del metal en la fase líquida y la fase sólida, así como dar la capacidad máxima de adsorción del material.



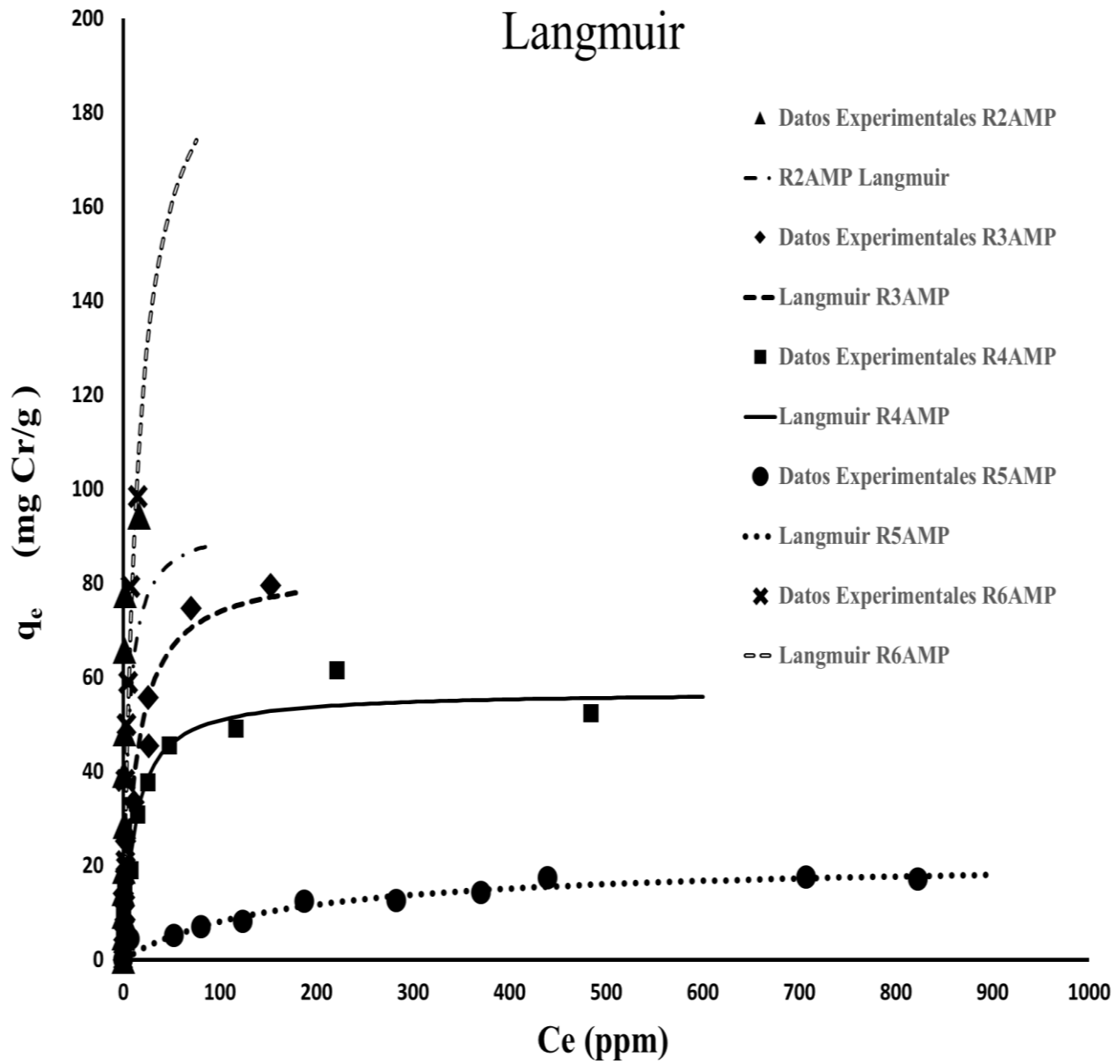


Figura 4.19 Isotermas de Langmuir para las resinas alquiladas con piridina



En la figura 4.19 se muestran los modelos de Langmuir ajustados a los datos experimentales obtenidos, donde C_e es la concentración en (ppm) y q_e es la capacidad máxima de adsorción en (mgCr/g de resina) este modelo predice la capacidad máxima de adsorción del polímero, es por esto que este modelo es ampliamente utilizado para predecir la capacidad de adsorción de diferentes compuestos. Los datos obtenidos se presentan en la tabla 4.5, donde se puede observar que la capacidad máxima de adsorción obtenida es de 207.889 mg/g que corresponde al polímero R6AMP, donde su constante de adsorción es menor a la unidad, lo cual indica que el comportamiento es lineal, con base en lo anterior y lo reportado en [71] se concluye que esta isoterma es la que mejor representa los datos experimentales de adsorción, cuya capacidad de adsorción lograda se atribuye a la porosidad conseguida durante la polimerización. En la figura 4.30 se puede apreciar el cambio de color característico del dicromato de potasio a un color transparente al final de las 72 h. Los datos estadísticos como la SSE (suma de errores al cuadrado) indica que a pesar de que esta es la función de error más ampliamente utilizada, este parámetro contempla que a mayores intervalos de concentración en fase líquida, la magnitud y los cuadrados de error como χ^2 tienden a aumentar. La prueba χ^2 no lineal es una herramienta estadística adecuada para el mejor ajuste obtenido de un sistema de adsorción. Un valor pequeño en χ^2 indica un mejor ajuste, mientras que un valor mayor representa una mayor dispersión en los datos experimentales [28]. Para los demás polímeros se reportó una baja capacidad de adsorción con respecto al polímero R6AMP, debido a la baja porosidad y a la poca adición de piridina en la reacción de alquilación. Con base en los resultados obtenidos por Langmuir se llegó a la conclusión de que la cantidad de piridina añadida al momento de alquilar el polímero fue muy poca por lo que se decidió, aumentar la cantidad de piridina en un porcentaje del 30%, con respecto a la cantidad de polímero utilizado después de la reacción #5; mostrando mejoras en la capacidad de adsorción de Cr (VI).



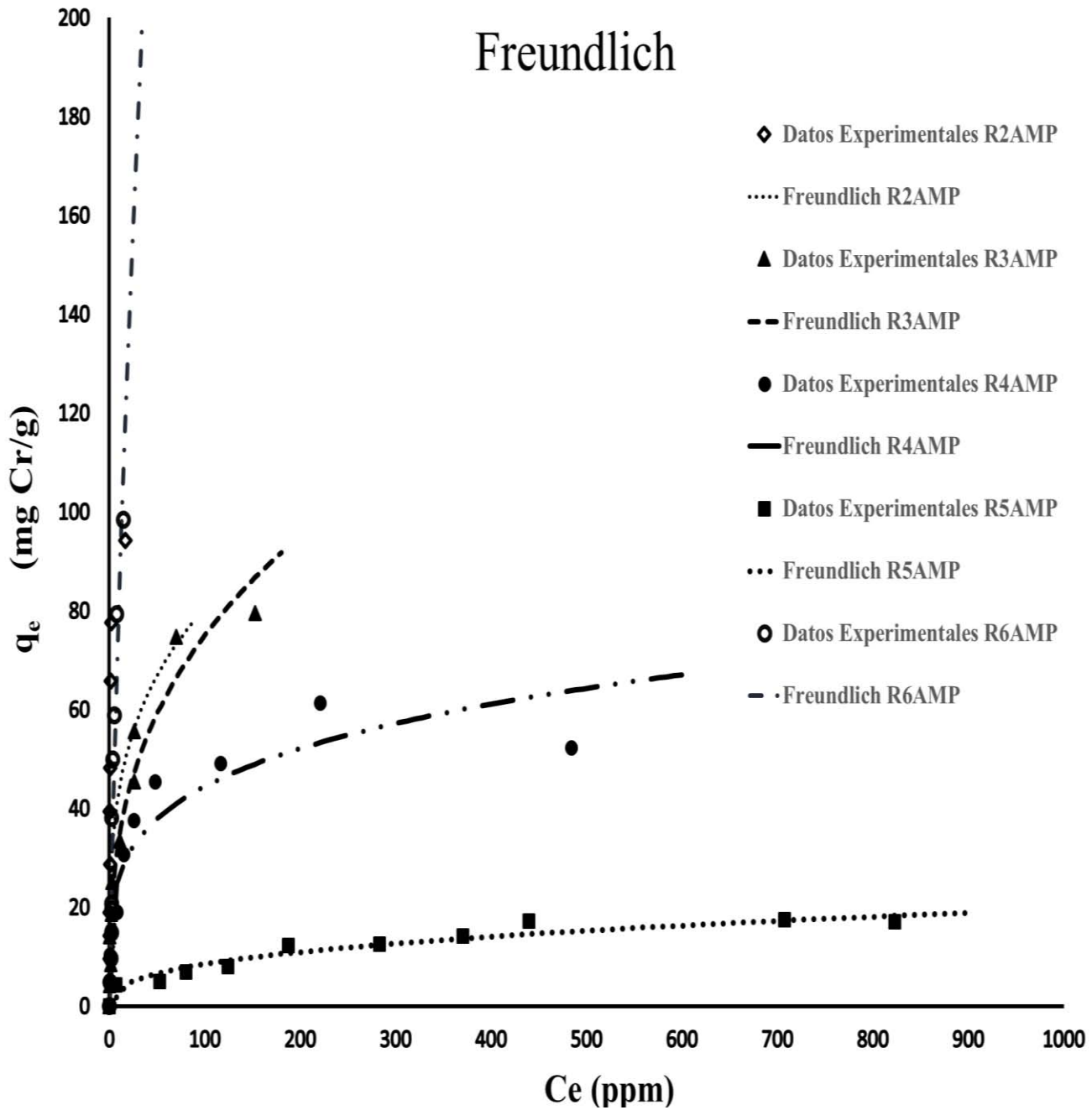


Figura 4.20. Isothermas de Freundlich para las resinas alquiladas con piridina.

En la figura 4.20 se muestran los resultados experimentales obtenidos contrastados con el modelo de Freundlich. Este modelo nos da una idea acerca de la superficie de la resina en [29] se reporta que cuanto más heterogénea sea la superficie, más cercano a cero será el valor $1/n$. Este modelo también contempla una adsorción multicapa. Partiendo de estos supuestos se tiene para el polímero R6AMP, cuya capacidad de adsorción fue la mejor, una superficie no homogénea y una adsorción en multicapa. Para el polímero R5AMP se tiene un valor más cercano al cero, con lo que se llegó a la conclusión que, en cuanto menos homogénea sea la superficie

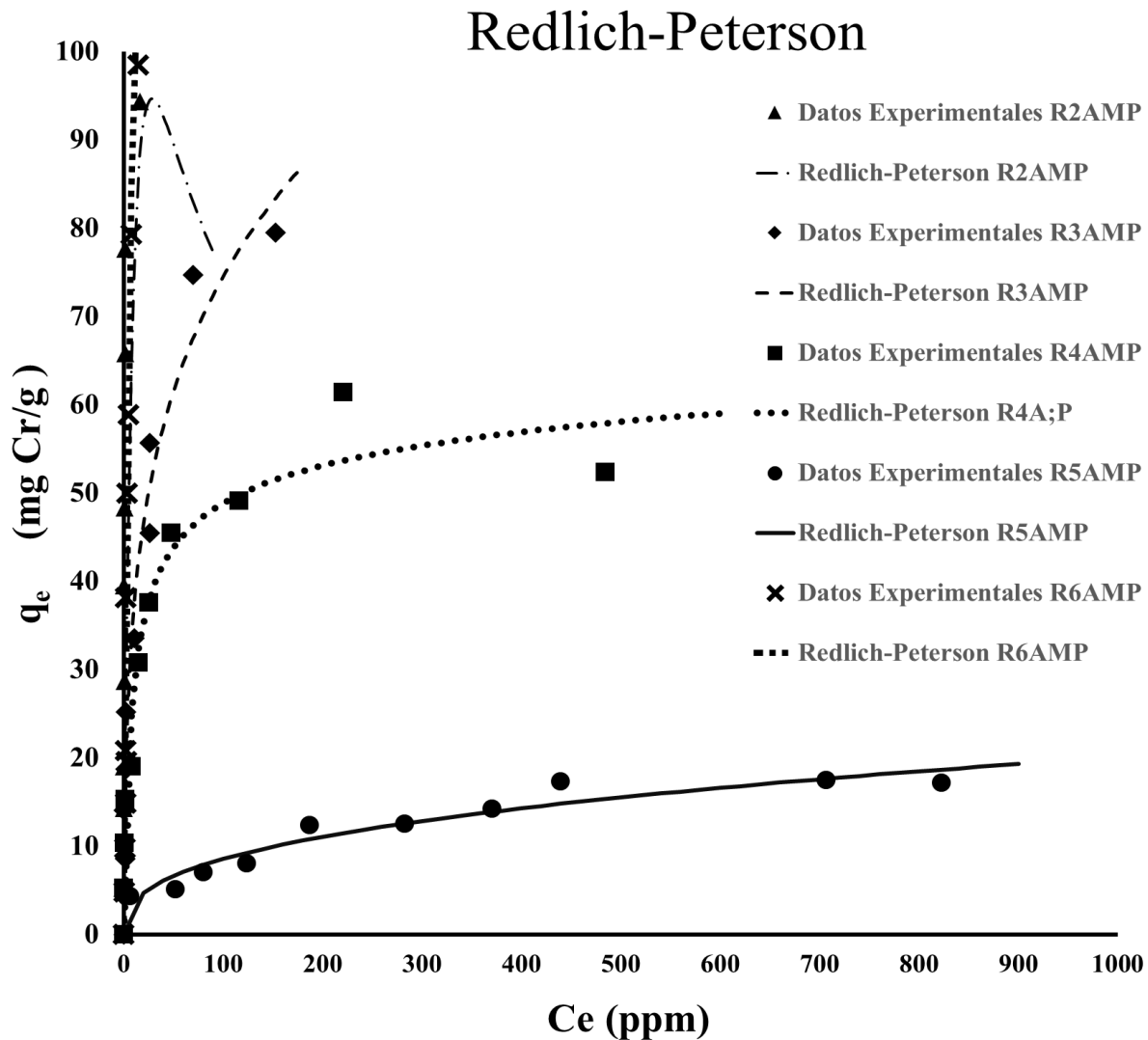


Figura 4.21 Isothermas de Redlich-Peterson para las resinas alquiladas con piridina



En la figura 4.21 se muestran los datos experimentales, comparados con los modelos de Redlich-Peterson. Este modelo es muy parecido al de Freundlich y por ello sus constantes características carecen de un sentido físico: sin embargo, β puede ser tomada como un indicativo de la cercanía del proceso a sistemas que siguen el modelo de Langmuir; siendo esto otra confirmación de que el proceso de adsorción es llevado a cabo mediante una interacción química, pero la adsorción no se contempla en monocapas.

Tabla 4.5 Resultados isotérmicos de los polímeros alquilados con piridina

Langmuir					
	R2AMP	R3AMP	R4AMP	R5AMP	R6AMP
Q _{máx}	92.951	83.638	56.924	21.271	207.889
K _{ads}	0.197	0.076	0.084	0.006	0.068
SSE	1571.914	487.106	205.413	19.297	809.789
X ²	46.326	22.567	12.637	3.341	44.191
Freundlich					
	R2AMP	R3AMP	R4AMP	R5AMP	R6AMP
K _F	23.571	15.479	15.439	1.611	15.152
n	3.750	2.918	4.354	2.763	1.373
SSE	3355.808	364.076	409.545	18.718	1109.100
X ²	127.164	25.602	19.957	1.938	56.010
Redlich-Peterson					
	R2AMP	R3AMP	R4AMP	R5AMP	R6AMP
K _R	11.376	22.658	7.592	3090.702	11.274
a _R	0.022	0.910	0.206	2008.339	0.00002
β	1.409	0.755	0.924	0.628	3.941
SSE	1159.133	294.308	194.791	17.608	556.981
X ²	28.991	15.391	9.227	1.872	29.406

Los parámetros de cada modelo de isoterma se presentan en la tabla 4.5. El análisis de error señala a la isoterma de Redlich-Peterson como el modelo más adecuado en la representación del equilibrio del proceso de adsorción al poseer los menores valores en porcentajes de error. Asimismo el modelo de Langmuir también puede



representar de forma aceptable las isothermas. Por el contrario, Freundlich es el que menos se ajusta al comportamiento de los datos experimentales, descartándolo como modelo ajustable para el equilibrio del sistema.

Los siguientes resultados son los obtenidos de las isothermas realizadas con la resina funcionalizada con 1,3-propanosultona. Partiendo de las mismas condiciones de pH2 y la misma cantidad de adsorbente (0.1g), se procedió a realizar la experimentación para construir las isothermas. Los modelos lineales que se aplicaron para cada caso fueron los mismos que para las resinas alquiladas con piridina: Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson.

Langmuir

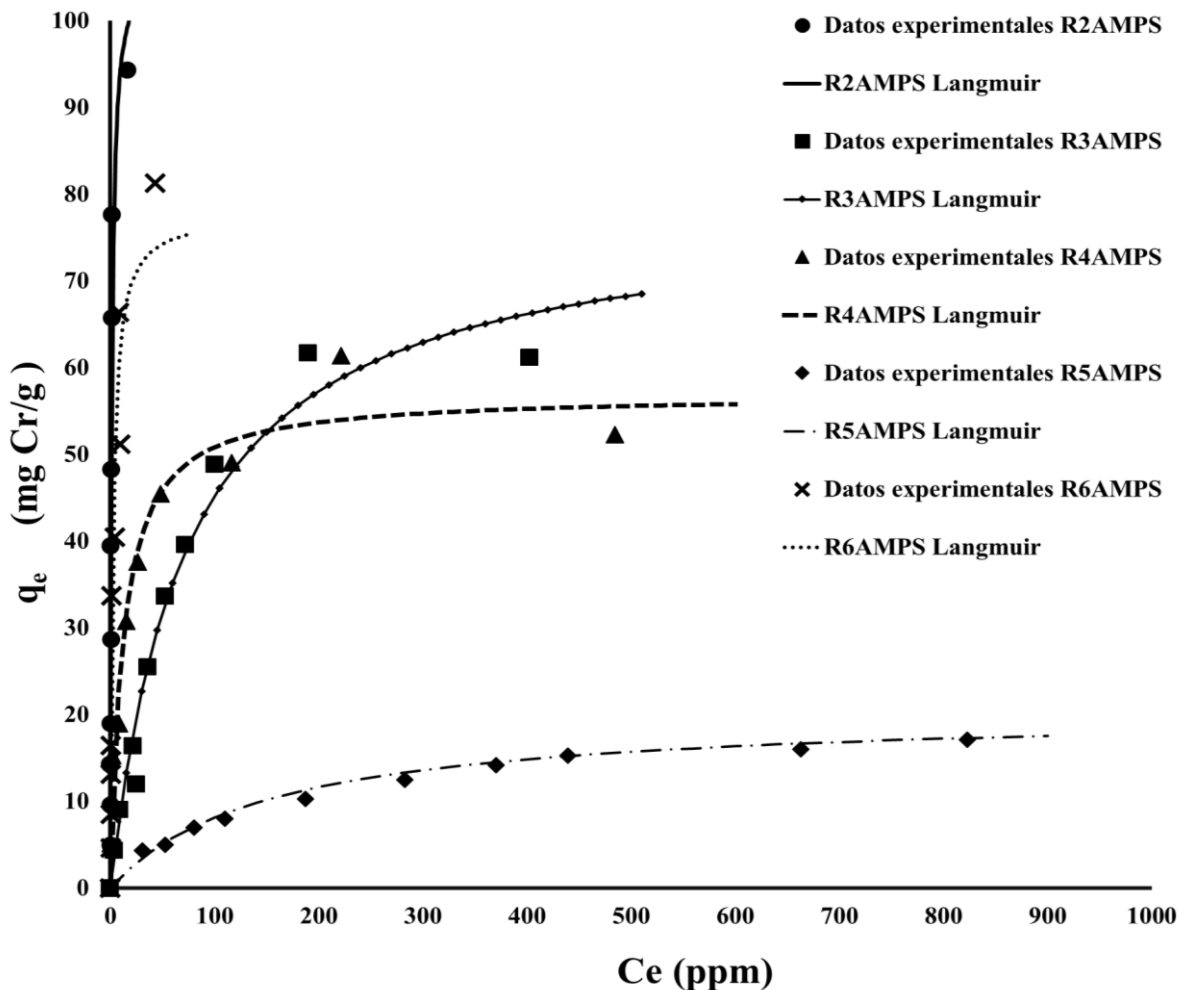


Figura 4.22 Isothermas de Langmuir para las resinas funcionalizadas con 1,3-propanosultona



Considerando los modelos no lineales para esta isoterma se determinaron los valores característicos $Q_{\text{máx}}$ y K_{ads} . Estos se presentan en la tabla 4.5 donde se aprecia que los valores de capacidad máxima de adsorción decrecen con la etapa de funcionalización, excepto para la reacción #2 en la cual aumentó su capacidad máxima de adsorción en un 15%. Lo anterior podría deberse al tiempo de contacto de la 1,3-propanosultona con la resina, o al tipo de estructura que tiene la resina, la resina R2AMPS fue la única resina que después de la funcionalización aumento sus capacidades adsortivas.

Los coeficientes de correlación de los datos, sugieren que el modelo de Langmuir no explica el proceso de adsorción para todos los casos de funcionalización. A su vez, un aspecto importante del modelo de Langmuir es el parámetro de equilibrio, en donde el mayor valor obtenido fue de 0.739 para el caso de R2AMPS que indica que el proceso es menos espontaneo. Con los resultados obtenidos experimentalmente, se llegó a la conclusión que con la etapa de funcionalización el proceso de adsorción se vuelve menos espontaneo y la capacidad de adsorción disminuye.

De manera análoga al modelo de Langmuir, se presentan en la figura 4.23 los resultados obtenidos mediante el modelo no lineal de Freundlich. Finalmente para la resina R2AMPS cuya capacidad de adsorción fue la mejor, se tiene que el polímero después de la etapa de funcionalización su superficie cambia con respecto al polímero alquilado. Este parámetro indica que el proceso de funcionalización altera en pequeña medida, la superficie del polímero.



Freundlich

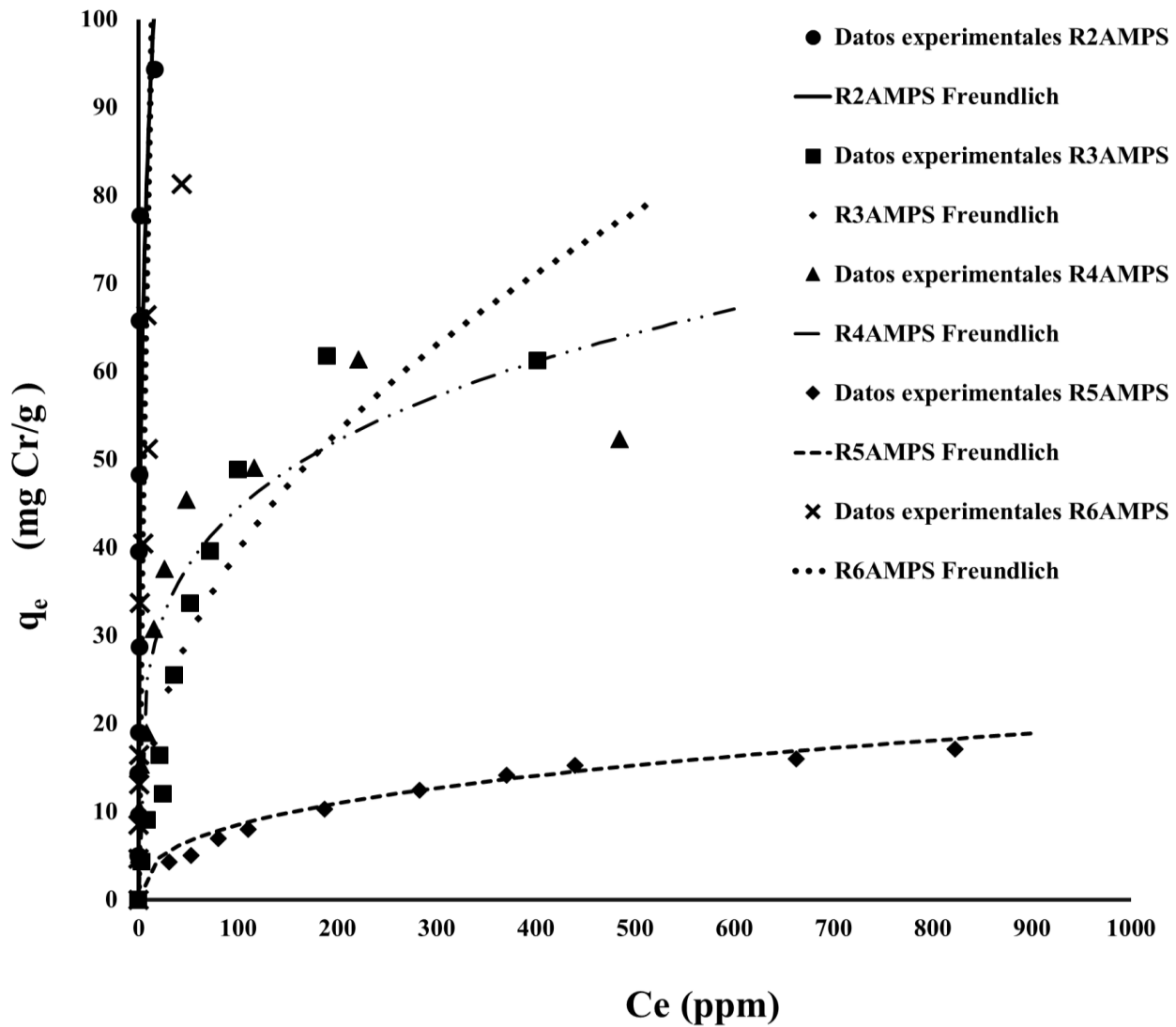


Figura 4.23 Isothermas de Freundlich para las resinas funcionalizadas con 1,3-propanosultona

Comparado con el modelo de Langmuir este modelo, estadísticamente, no es tan bueno para el caso de los polímeros funcionalizados. Prueba de ello es el parámetro estadístico SSE, los cuales son mayores en este caso. Debido a que el proceso de adsorción en los polímeros híper-entrecruzados, como se ha observado en este trabajo, es predominantemente químico.

Redlich-Peterson

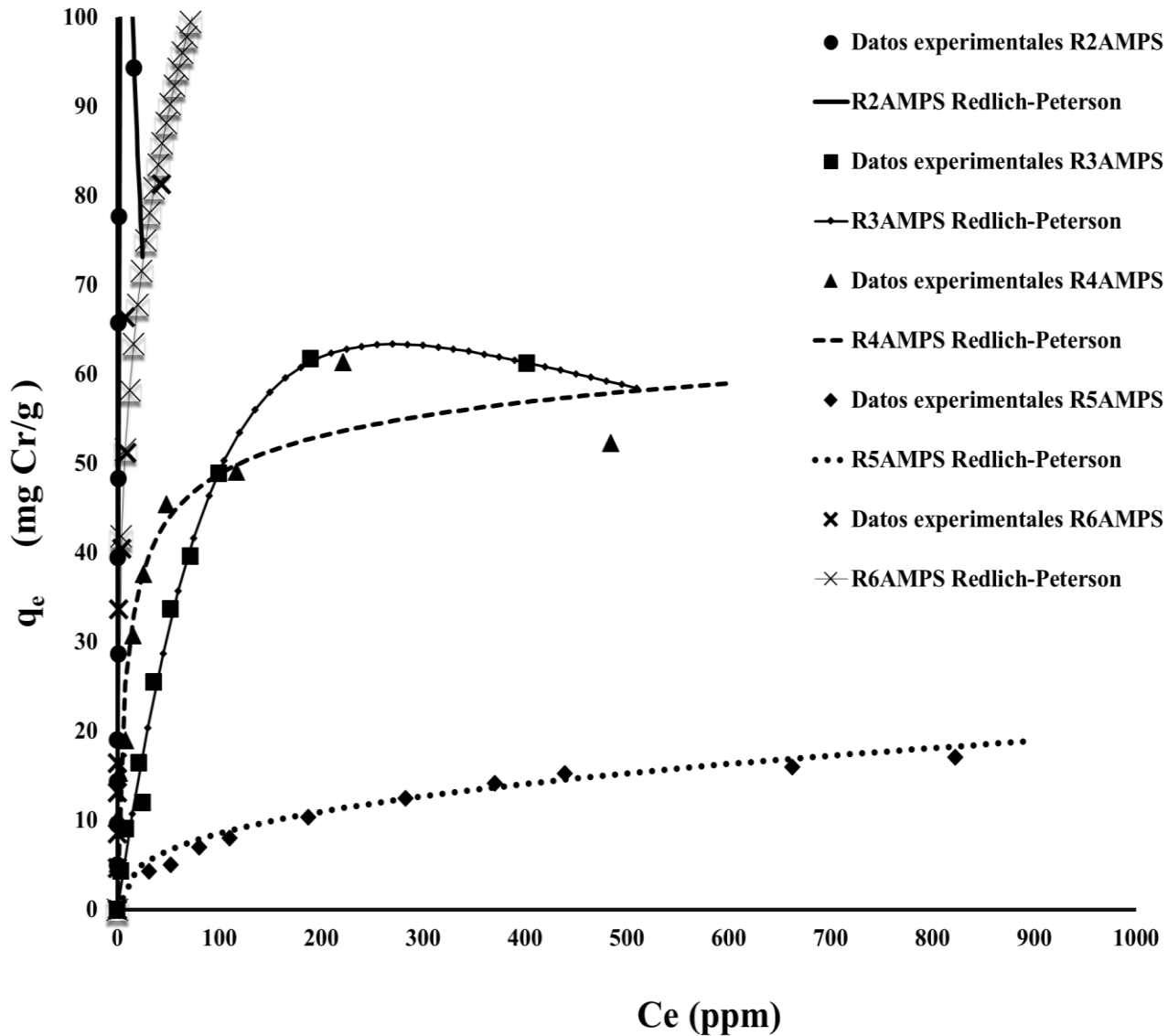


Figura 4.24 Isothermas de Redlich-Peterson para las resinas funcionalizadas con 1,3-propanosultona

Los resultados obtenidos para el modelo de Redlich-Peterson se muestran en la tabla 4.5. La figura 4.24 muestra los datos experimentales comparados con este modelo. Es de notar que para el caso de las resinas funcionalizadas, el modelo no ajusta muy bien como sí lo hace para las resinas alquiladas. Por otro lado, los valores de β son casi idénticos para ambos casos lo que demuestra un comportamiento similar en el proceso de adsorción.



Tabla 4.6 Resultados isotérmicos de resinas funcionalizadas con 1,3-propanosultona

Langmuir					
	R2AMPS	R3AMPS	R4AMPS	R5AMPS	R6AMPS
Q _{máx}	107.551	78.391	54.458	20.505	77.719
K _{ads}	0.739	0.014	0.106	0.007	0.429
SSE	1026.711	132.819	203.211	19.839	1.2*10 ³
X ²	50.981	6.675	4.453	3.347	43.701

Freundlich					
	R2AMPS	R3AMPS	R4AMPS	R5AMPS	R6AMPS
K _F	40.944	5.685	13.612	1.611	15.152
n	3.033	2.372	4.144	2.763	1.372
SSE	2.1*10 ³	493.648	259.898	18.718	1109.1
X ²	128.571	24.859	19.564	1.938	56.010

Redlich-Peterson					
	R2AMPS	R3AMPS	R4AMPS	R5AMPS	R6AMPS
K _R	45.384	0.736	8.551	1.9*10 ³	2.9*10 ⁶
a _R	0.045	0.0005	0.254	3.1*10 ³	1.0*10 ⁵
β	1.796	1.464	0.918	0.638	0.700
SSE	676.497	45.744	128.758	18.718	714.870
X ²	30.520	4.166	2.751	1.938	45.608

En la figura 4.25 se tiene la tonalidad de las diferentes concentraciones de dicromato de potasio antes de tener contacto con la resina, en las siguientes figuras, comenzando por la reacción #2, #3, #4, #5 y #6 se tiene la coloración de las soluciones después de que se mantuvieron en contacto (resina/solución) por 72 h.



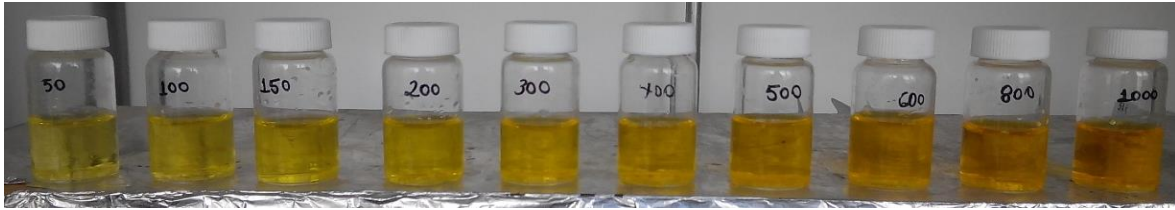


Figura 4.25. Tonalidad de la solución de $K_2Cr_2O_7$ antes de tener contacto con la resina.



Figura 4.26 R2AMP después de 72 h.



Figura 4.27 R3AMP después de 72 h.

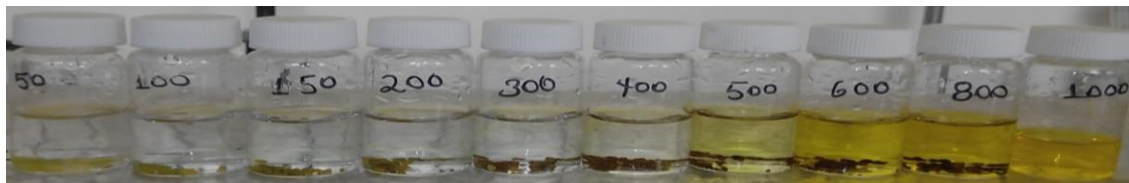


Figura 4.28 R4AMP después de 72 h.



Figura 4.29 R5AMP después de 72 h.

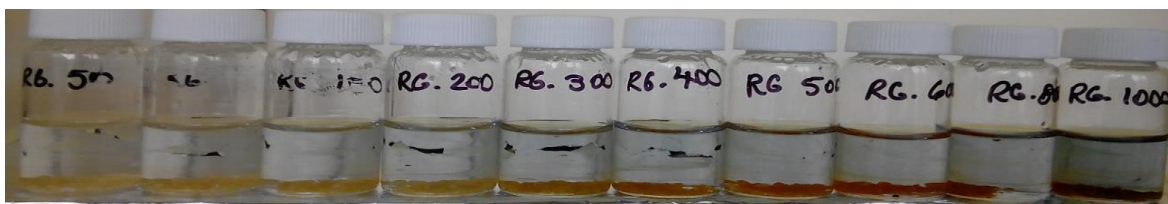


Figura 4.30 R6AMP después de 72 h.

4.7 Cinéticas de adsorción.

Las cinéticas de adsorción fueron realizadas en diez viales con 0.1 g de la resina y 10 mL de una solución de $K_2Cr_2O_7$ a 100 ppm. Se colocó la resina dentro de la solución en agitación constante, y se tomaron muestras en diez intervalos de tiempo de 0, 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Posteriormente, se filtró la muestra y el filtrado obtenido se preparó para cuantificar cuanto cromo aún sigue en la solución; a continuación se construyeron las gráficas de tiempo (min) vs Q_t (mg/g) posteriormente los modelos de pseudo primer y segundo orden se ajustaron a los datos experimentales para saber que comportamiento seguían los datos.

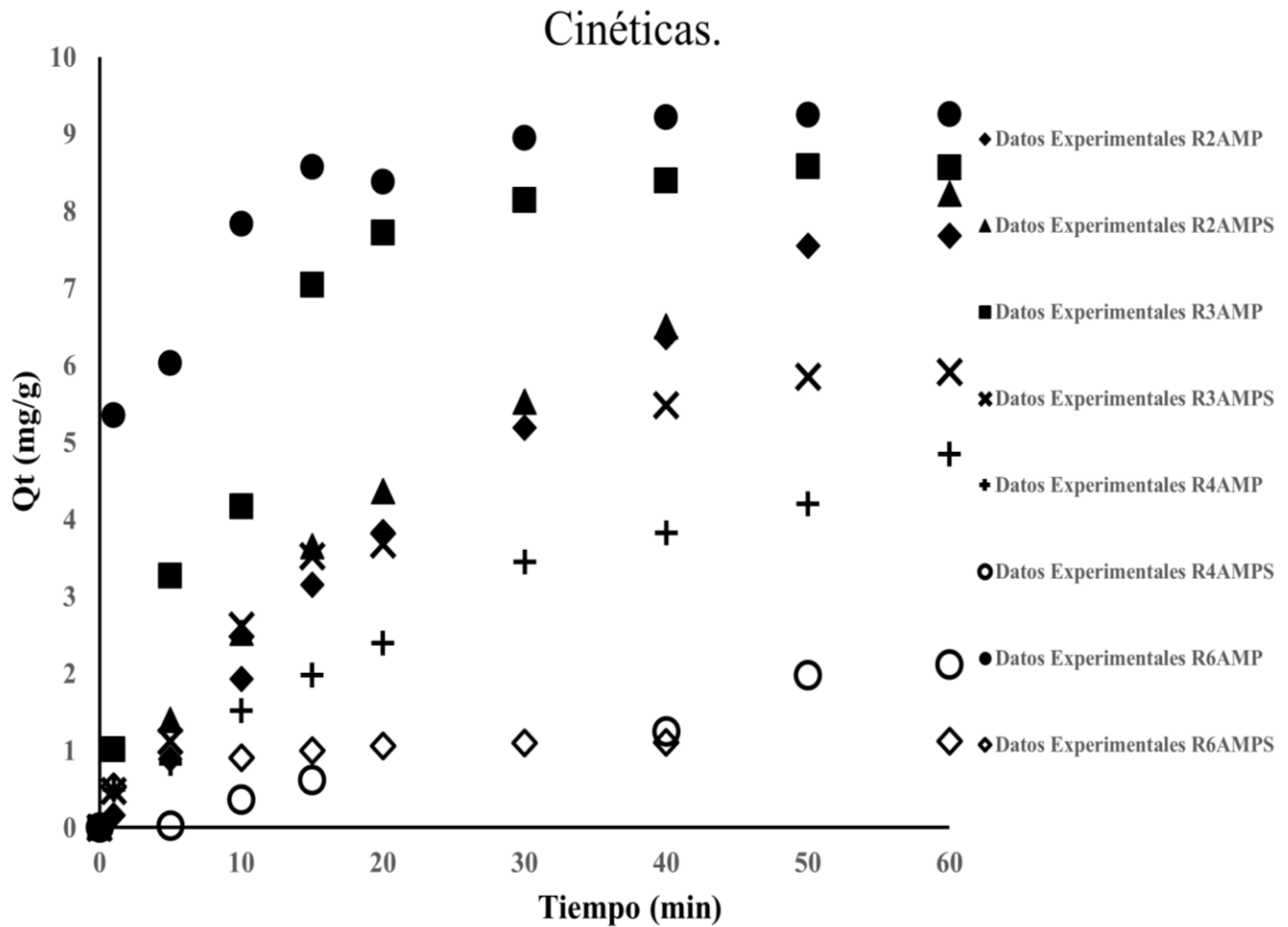


Figura 4.31 Cinéticas para las resinas sintetizadas.



Las gráficas de la cinética para las resinas “RnAMP” y “RnAMPS” se presentan en la figura 4.31 y los ajustes a los modelos cinéticos en las figuras del Anexo VII para cada una de las polimerizaciones realizadas. Se observa en la tabla 4.7 los parámetros estadísticos que indican a que modelo se ajustan mejor los datos experimentales. El modelo de Ho o pseudo segundo orden se ajusta muy bien a los datos experimentales para R6AMP y R6AMPS (figura 4.32 y 4.33). Esto implica que la unión entre el adsorbato y el adsorbente pudo deberse a atracciones electrostáticas en un proceso de quimisorción. Los otros modelos se ajustan mejor al modelo de Lagergren o pseudo primer orden, siendo el modelo de Elovich el que describe mejor el comportamiento cinético; este modelo describe la velocidad de adsorción y depende de los sitios activos disponibles en el adsorbente para un proceso de fisorción. En general cabe resaltar la rápida ocurrencia del proceso, ya que alrededor de los 20 min se alcanza al menos el 90% de toda la adsorción máxima alcanzada, mientras que el valor restante puede requerir hasta 60 min.

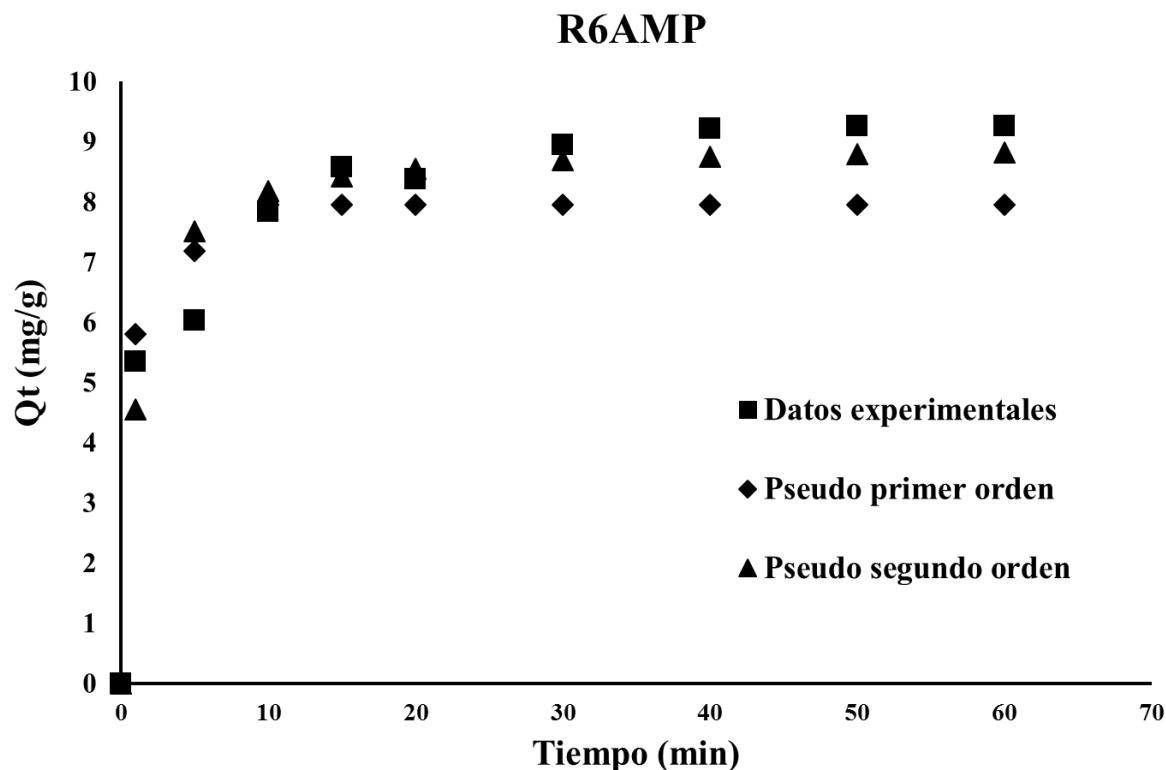


Figura 4.32 Ajuste no lineal R6AMP.



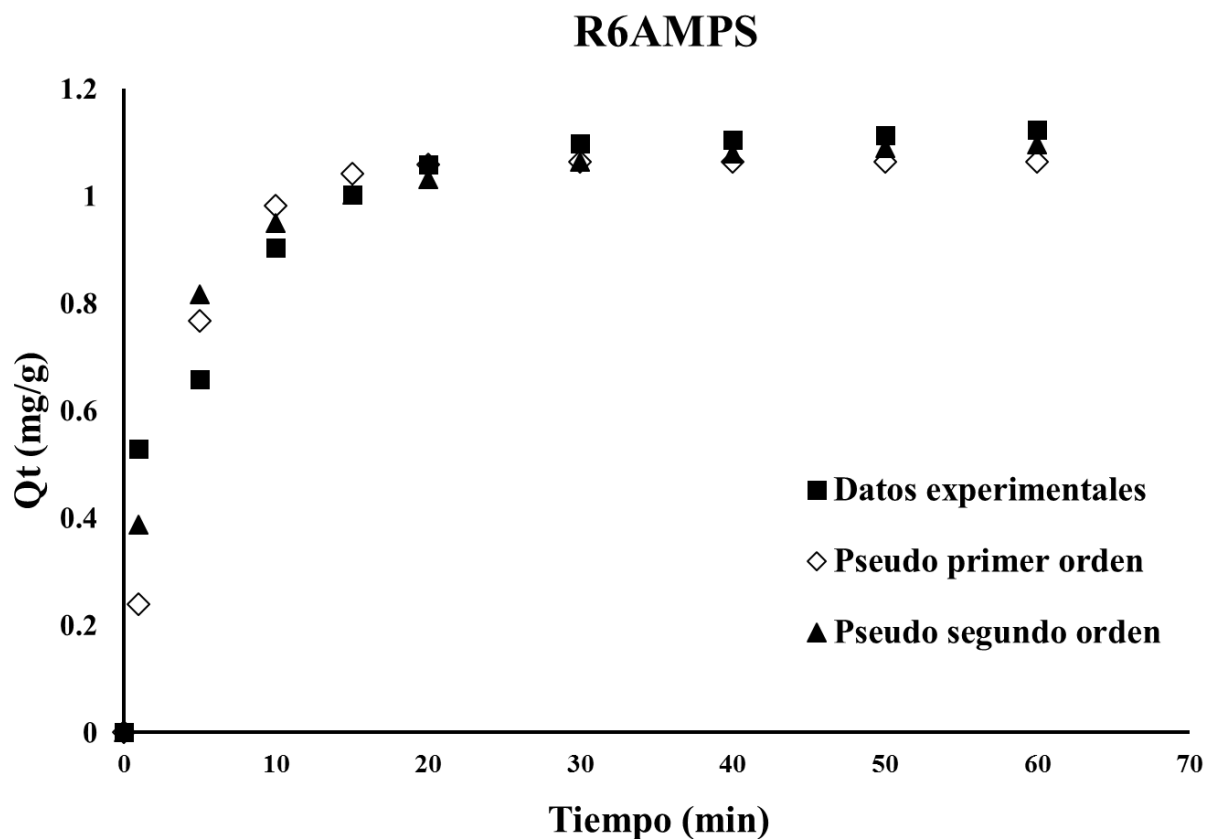


Figura 4.33 Ajuste no lineal R6AMP.

Si bien se ha supuesto que se llevó a cabo una adsorción química, es contradictorio observar que la mayoría de los polímeros se ajustan a un modelo que predice adsorciones físicas. Se piensa, con base en la estructura física del polímero y a la capa que se tiende a formar cubriendo la superficie de éste, observada en las figuras de microscopia (sección 4.2), que en un principio la adsorción se lleva a cabo en la superficie de la resina (en la capa que recubre la “perla”) adsorbiendo de forma física mientras se lleva a cabo un tiempo de hinchamiento hacia adentro de la “perla”. Cuando el polímero esta “hinchado” por completo por la solución, llega un periodo de saturación en la capa externa del polímero lo que pudo haber provocado que la solución entre al interior de la resina donde se formó una interacción de tipo química.



Tabla 4.7. Resultados del ajuste de pseudo primer orden

	q_{exp} (mg/g)	k_1 (1/min)	SSE	CHI ²
R2AMP	13.127	0.017	0.109	0.081
R2AMPS	7.817	0.041	0.564	1.234
R3AMP	8.787	0.089	1.633	0.391
R3AMPS	6.137	0.045	2.743	0.924
R4AMP	5.198	0.033	0.156	0.232
R6AMP	7.948	20.608	15.344	2.413
R6AMPS	1.065	0.255	0.108	0.189

Tabla 4.8. Resultados del ajuste de pseudo segundo orden

	q_{exp} (mg/g)	k_1 (1/min)	SSE	CHI ²
R2AMP	22.311	0.0005	0.111	0.099
R2AMPS	11.503	0.003	0.679	1.296
R3AMP	10.934	0.008	2.299	0.434
R3AMPS	8.459	0.004	2.502	0.838
R4AMP	7.828	0.003	0.158	0.219
R6AMP	8.965	0.115	3.504	0.560
R6AMPS	1.131	0.461	0.050	0.081

En conclusión, el valor de la constante k presenta un aumento para algunos casos con la funcionalización, lo que sugiere que el proceso de adsorción se ve afectado con el incremento de esta constante. Para las cinéticas R4AMPS, R5AMP y R5AMPS se decidió no continuar con su análisis debido a la poca capacidad de adsorción demostrada en el apartado 4.6.



4.8 Regeneración.

Se empacó una bureta con 1.0 g del polímero R6AMP como se muestra en la figura 4.34.

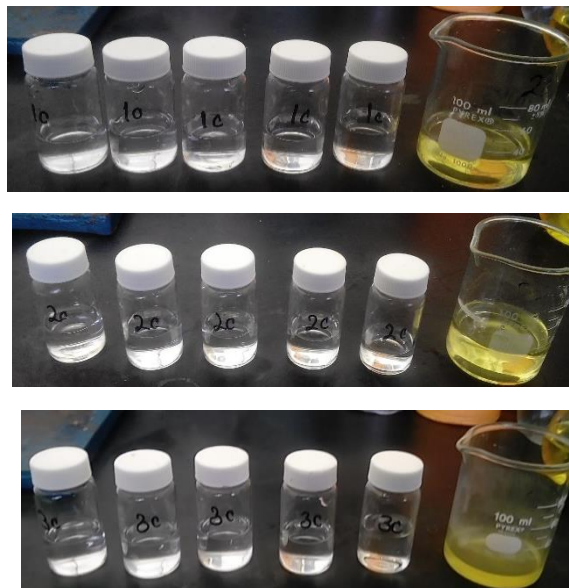


Figura 4.34 Regeneración de la resina R6AMP.

Posteriormente, se le hicieron pasar 3 ciclos de 50 mL cada ciclo, de una solución de $K_2Cr_2O_7$ a 50 ppm, con un pH4 y un flujo de 1mL/min. Después de terminado el primer ciclo se realizó la recuperación de cromo con una solución de NaOH [3M]. Cabe señalar que la resina que adsorbió el cromo, en el momento que el NaOH estuvo en contacto con la resina, se tornó a un color oscuro figura 4.35.



Figura 4.35 Polímero R6AMP
con NaOH



Figura 4.36 Polímero R6AMP
al término de la regeneración



La cantidad de NaOH que se utilizó fue hasta observar que la resina ya no desorbía cromo (aproximadamente 50 mL de NaOH). Después de la recuperación de Cromo del primer ciclo, se tomó una muestra para analizar por UV-Vis para saber cuánto cromo se recuperó, este procedimiento se repitió 3 veces, dando un total de 3 ciclos y 3 lavados con NaOH. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.8. Es importante señalar que a pesar de que el polímero se tornó a un color negro (figura 4.36) después de todos los ciclos y lavados, la resina aún seguía adsorbiendo Cromo.

Tabla 4.8 Resultados de Regeneración

Ciclos	Volumen inicial	ppm que no se adsorbió	[C] Cr adsorbido en ppm
1	10	47.280	49.40
	10	49.902	
	10	49.966	
	10	49.981	
	10	49.875	
Total 1° ciclo Cr (VI) recuperado con NaOH	50	Promedio: 49.40	24.658
2	10	49.249	48.704
	10	47.565	
	10	49.974	
	10	49.978	
	10	46.757	
Total 2° ciclo Cr (VI) recuperado con NaOH	50	Promedio: 48.704	29.669
3	10	48.241	48.956
	10	47.882	
	10	49.337	
	10	49.851	
	10	49.469	
Total 3° ciclo Cr (VI) recuperado con NaOH	50	Promedio: 48.956	35.161



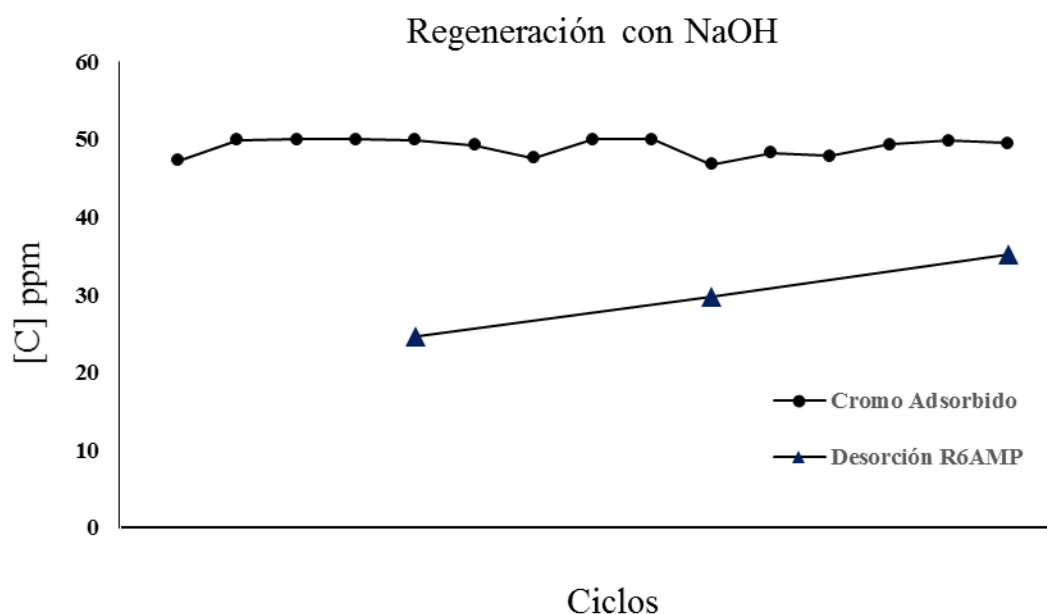


Figura 4.37 Regeneración de la resina R6AMP con NaOH.

Como se puede observar en la figura 4.37 en todos los ciclos se absorbe más del 80% del cromo en cada ciclo, también se observa que la desorción del cromo aumenta conforme transcurre el tiempo debido a la acumulación de cromo en la resina como se observa en la tabla 4.8, de las 50 ppm agregadas a la resina se adsorbieron 49.40 ppm se recuperaron 24.658 ppm, quedando retenidas en la resina 24.748 ppm. Para el siguiente ciclo se adicionaron nuevamente 50 ppm y se adsorbieron 48.7 ppm de dicromato de potasio, recuperando 29.669 ppm, quedando retenidas 43.777 ppm. Por último se agregaron 50 ppm adsorbiendo 48.9 ppm de las cuales se recuperaron 35.161 ppm, quedando un total de 57.572 ppm retenidas en la resina, lo que explica el cambio de color durante la regeneración.





CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES





- En este trabajo de investigación se sintetizó y se logró encontrar las condiciones de reacción necesarias para obtener una resina de 1 mm de diámetro entrecruzado con p-divinilbenceno y cloruro de 4-vinilbencilo en una relación de 60% en mol de 4-CVB y 40% en mol de divinilbenceno a la que se nombró ‘‘RnAM’’.
- La resina precursora obtenida se alquiló mediante una reacción de tipo Friedel-Crafts, obteniendo así una resina la cual se etiquetó como ‘‘RnAMP’’.
- La resina alquilada se funcionalizó con 1,4-propanosultona obteniendo una resina funcionalizada que se etiquetó como ‘‘RnAMPS’’.
- Las resinas alquiladas y funcionalizadas se caracterizaron por las técnicas de espectroscopia infrarroja (FT-IR), termogravimetría (TGA) y análisis elemental.
- Las pruebas de adsorción demostraron que la etapa de funcionalización con la 1,3-propanosultona no ayudó a mejorar la capacidad de adsorción.
- La mayor capacidad de adsorción obtenida fue de 207 mg de Cr (VI)/g de resina.
- Los resultados de adsorción obtenidos sugieren que la interacción adsorbente-adsorbato es de tipo químico, y se lleva a cabo en multicapa.
- El equilibrio de adsorción se logró en los primeros 20 minutos, donde la mayoría de las resinas se ajustaron al comportamiento de pseudo primer orden.
- Se determinó la capacidad de regeneración del polímero R6AMP donde la regeneración no se logró satisfactoriamente ya que se especula que en la resina se está formando un complejo con el Cromo (VI) y esto genera una oxidación en la resina. En cambio el polímero no pierde su capacidad de adsorción antes de los 3 ciclos.





TRABAJO FUTURO.

Para un trabajo futuro se plantean las siguientes consideraciones:

Cambiar, como se hizo en la última síntesis, la cantidad de piridina y el tiempo de reacción, con base a lo anterior aumentar en la misma proporción la cantidad de 1,3-propanosultona para la funcionalización.

Aumentar el número y forma de las propelas sobre todo en la parte superior donde las micelas tienden a acumularse.

Aumentar el tiempo de contacto para las cinéticas e isothermas, así como la concentración de la solución.

Continuar con las cinéticas en columna para todas las reacciones.

Considerar opciones para regeneración, como son diferentes tipos de disoluciones tratamiento químico o térmico.

Considerar un catalizador diferente para la reacción de tipo Friedel-Crafts se recomienda lo reportado en [15]: AlBr_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , FeCl_3 , SbCl_5 , TiCl_4 .

Alquilar el monómero 4-CVB antes de la reacción de síntesis, considerando sus posibles desventajas (al alquilar el monómero antes de la reacción F-C se estaría evitando un híper-entrecruzamiento desfavorable).





ANEXO

Anexo I

Análisis Elemental

Las ecuaciones utilizadas para determinar el porcentaje de C, H, O y S son las siguientes: Para la resina precursora se tiene, tomando en cuenta que se tienen dos monómeros en cantidades de 40:60 mol/mol:

$$\%C = \frac{(x_1M_{C,1} + x_2M_{C,2})}{x_1M_1 + x_2M_2} * 100$$

$$\%H = \frac{(x_1M_{H,1} + x_2M_{H,2})}{x_1M_1 + x_2M_2} * 100$$

$$\%Cl = \frac{(x_1M_{Cl,1})}{x_1M_1 + x_2M_2} * 100$$

Donde:

x_1 : fraccion mol del monómero 1 en el polímero

M_1 : peso molecular del compuesto en el primer polímero

x_2 : fraccion mol del monomero 2 en el polímero

M_2 : peso molecular del compuesto en el segundo monómero

Para la determinar el porcentaje de C, H, N y S en la resina F-C y en la resina funcionalizada se tiene:

$$\%C = \frac{(x_1M_{C,1} + x_2M_{C,2})}{x_1M_1 + x_2M_2} * 100$$

$$\%H = \frac{(x_1M_{H,1} + x_2M_{H,2})}{x_1M_1 + x_2M_2} * 100$$

$$\%N = \frac{(x_1M_{N,1})}{x_1M_1 + x_2M_2} * 100$$

$$\%S = \frac{(x_2M_{S,2})}{x_1M_1 + x_2M_2} * 100$$



Anexo II

Difenilcarbazida como indicador y ligando de cromo hexavalente.

Existen diversas técnicas analíticas utilizadas para la determinación de Cr (VI); pueden citarse la espectroscopia de adsorción atómica, con la ventaja de una buena sensibilidad en la determinación de metales (1 %); no obstante, la interferencia química debida a distintos procesos derivados de la atomización conduce una notable alteración de las características de la absorción del analito. Por su parte, la cromatografía iónica permite igualmente analizar elementos del orden de microgramos y generar mínimos volúmenes de desechos; sin embargo, la saturación de la columna por la presencia de compuestos orgánicos, agentes oxidantes y cloruros ocasiona cambios en la geometría de los picos de retención conducentes a falsos resultados. La colorimetría es considerada uno de los procedimientos más sencillos, económicos y eficientes debido a la gran exactitud y precisión en la cuantificación de metales presentes en bajas concentraciones ($> 0,1$ mg/L). Varios autores han reportado estudios de la aplicación y versatilidad de la 1,5-difenilcarbazida como agente acomplejante del ion metálico Cr (VI) tal como se evidencia en la reacción mostrada en la figura AI.

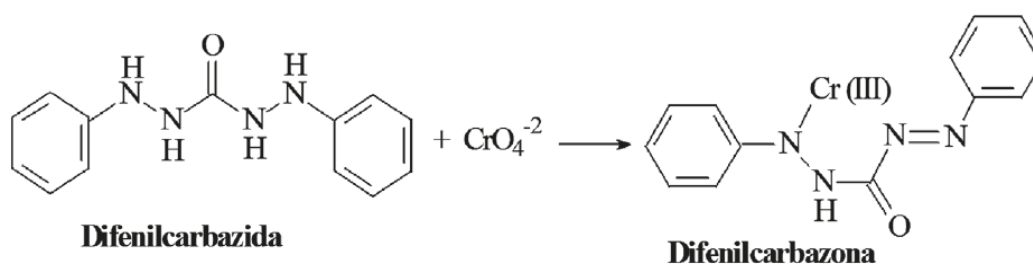


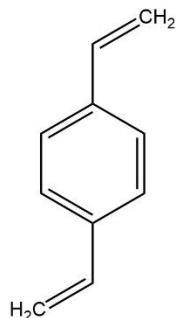
Figura AI Estructura del ligando 1,5-difenilcarbazida.

En la figura AI se observa la reacción redox en la que el cromo (VI) oxida a la 1,5-difenilcarbazida a 1,5-difenilcarbazona, reduciéndose así a cromo (III). Los productos se unen y forman un complejo de coordinación de color rojo violeta, que puede ser cuantificado a una longitud de onda de 540nm. [18], [20]



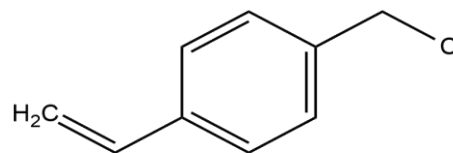
Anexo III

Estructuras moleculares de los reactivos.



Divinilbenceno $C_{10}H_{10}$
PM: 130.18 g/mol
Densidad: 0.91 g/cm³ a 20°C
Punto de ebullición: 195°C

Figura 1AIII DVB.



Cloruro de vinilbencilo $H_2C=CHC_6H_4CH_2Cl$
PM: 152.62 g/mol
Densidad: 1.083 g/cm³ a 25°C
Punto de ebullición: 229°C
Sinonimo: 4-(Chloromethyl)styrene

Figura 2AIII 4-CVB

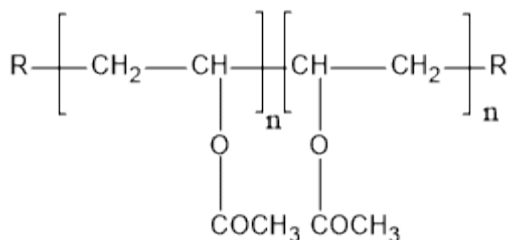
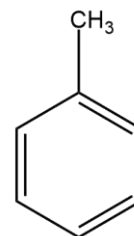
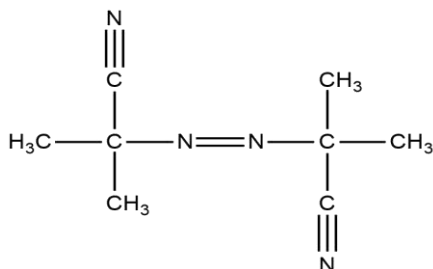


Figura 3AIII PVA.



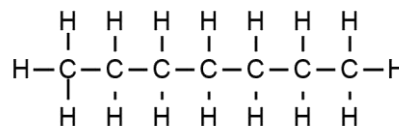
Tolueno $C_6H_5CH_3$
PM: 92.13 g/mol
Densidad: 0.8669 g/cm³
Punto de ebullición: 111°C
Sinonimo: Metilbenceno, Toluol
Solubilidad en agua: 0.47 g/L H₂O

Figura 4AIII Tolueno



Masa molar: 164.21 g
Formula: $C_8H_{12}N_4$
Densidad: 1.1 g/cm³
Temperatura de autoignición: 260°C
Solubilidad: 50g/L (metanol)

Figura 5AIII AIBN



n-Heptano C_7H_{16}
PM: 100.2019 g/mol
Densidad: 0.6838 g/cm³
Punto de ebullición: 98°C
Solubilidad en agua: 3 mg/100 ml de H₂O

Figura 6AIII n-Heptano





Anexo IV

Cálculos para las soluciones de $K_2Cr_2O_7$

$$V_1 = \frac{(50 \text{ ppm})(25 \text{ mL})}{1000 \text{ ppm}} = 1.25 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(100 \text{ ppm})(25 \text{ mL})}{1000 \text{ ppm}} = 2.5 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(150 \text{ ppm})(25 \text{ mL})}{1000 \text{ ppm}} = 3.75 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(200 \text{ ppm})(25 \text{ mL})}{1000 \text{ ppm}} = 5.0 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(300 \text{ ppm})(25 \text{ mL})}{1000 \text{ ppm}} = 7.5 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(400 \text{ ppm})(25 \text{ mL})}{1000 \text{ ppm}} = 10.0 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(500 \text{ ppm})(25 \text{ mL})}{1000 \text{ ppm}} = 12.5 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(600 \text{ ppm})(25 \text{ mL})}{1000 \text{ ppm}} = 15 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(800 \text{ ppm})(25 \text{ mL})}{1000 \text{ ppm}} = 20 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(1000 \text{ ppm})(25 \text{ mL})}{1000 \text{ ppm}} = 25 \text{ mL}$$

De las soluciones que estuvieron en contacto con la resina se tomaran las siguientes alícuotas.

$$V_1 = \frac{(1.8 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{50 \text{ ppm}} = 3.6 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(1.8 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{100 \text{ ppm}} = 1.8 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(1.8 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{150 \text{ ppm}} = 1.2 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(1.8 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{200 \text{ ppm}} = 0.9 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(1.8 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{300 \text{ ppm}} = 0.6 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(1.8 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{400 \text{ ppm}} = 0.45 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(1.8 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{500 \text{ ppm}} = 0.36 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(1.8 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{600 \text{ ppm}} = 0.3 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(1.8 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{800 \text{ ppm}} = 0.23 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{(1.8 \text{ ppm})(100 \text{ mL})}{1000 \text{ ppm}} = 0.18 \text{ mL}$$





Anexo V

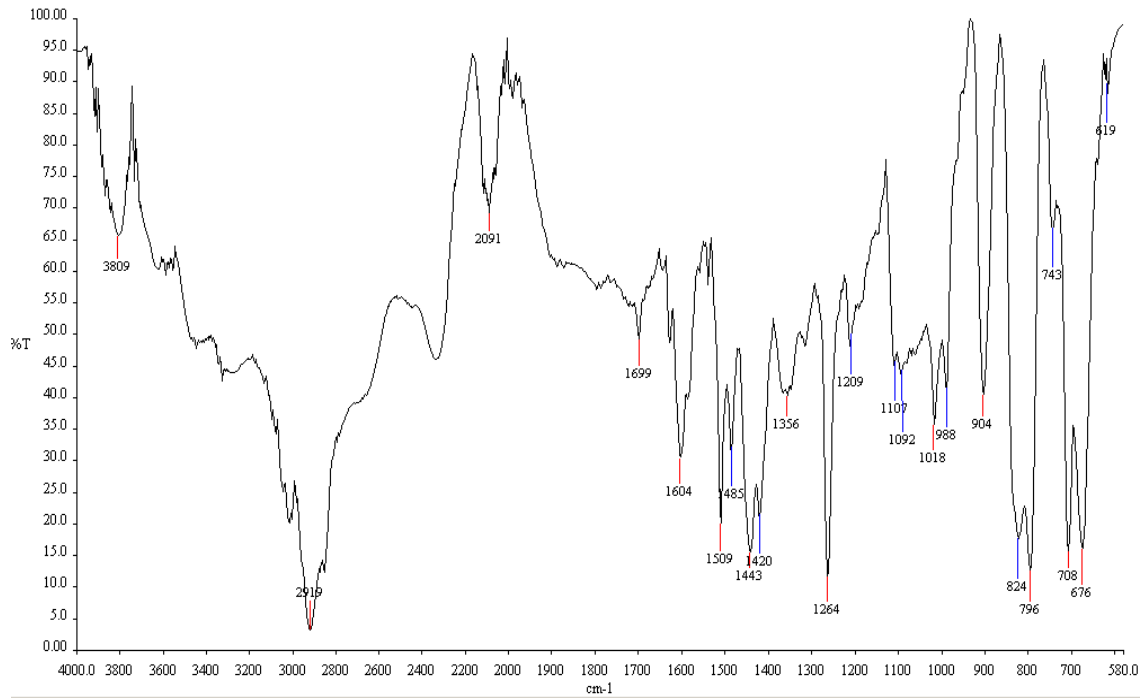


Figura 1AV Espectro FTIR muestra 'R2AM'.

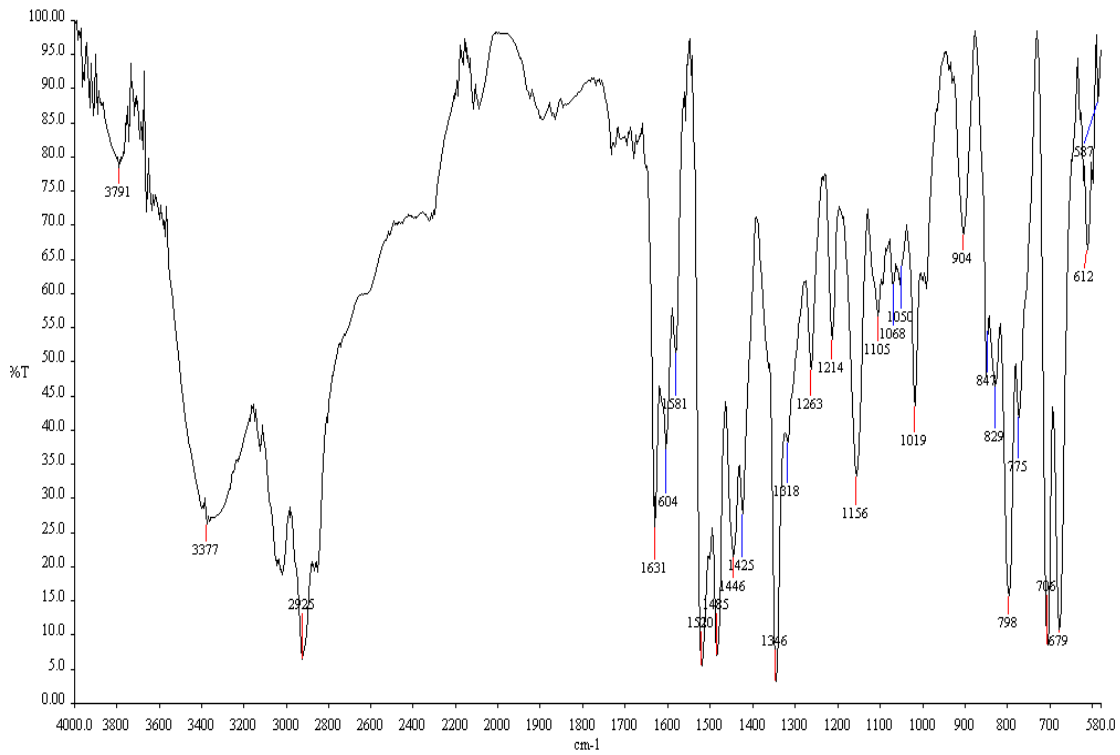


Figura 2AV Espectro FTIR muestra 'R2AMP'.



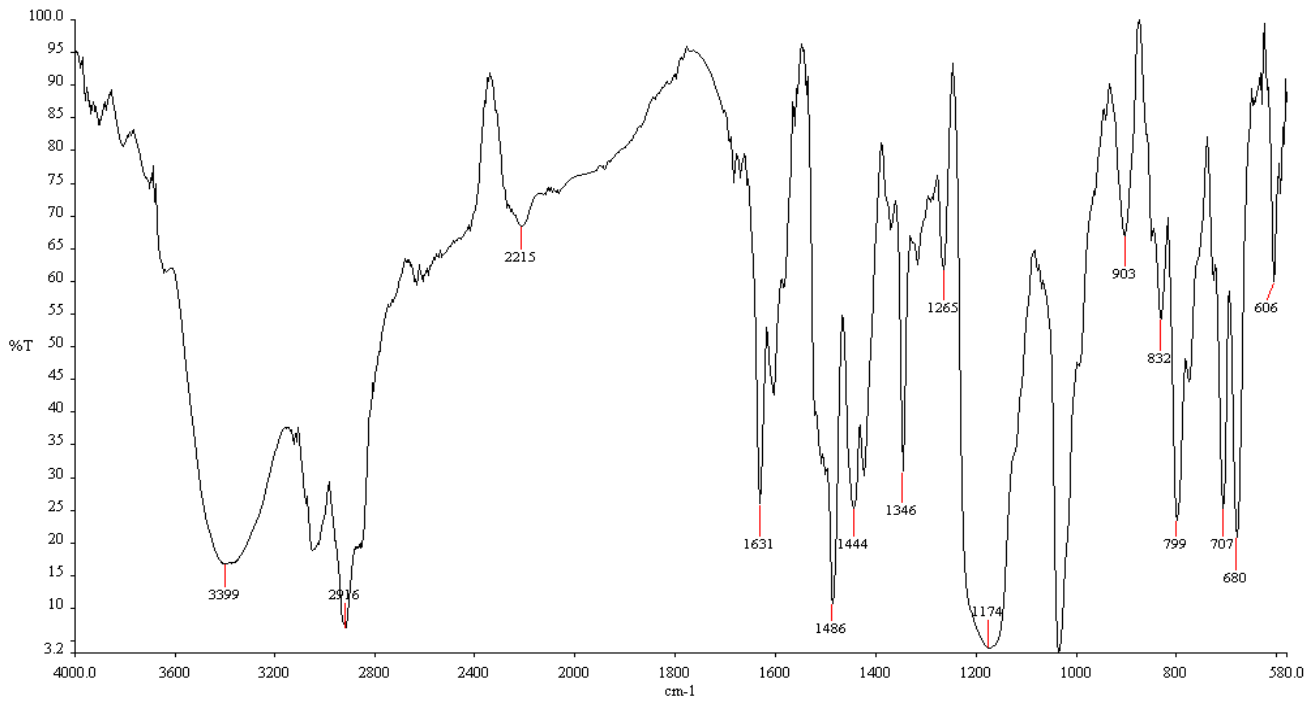


Figura 3AV Espectro FTIR muestra "R2AMPS".

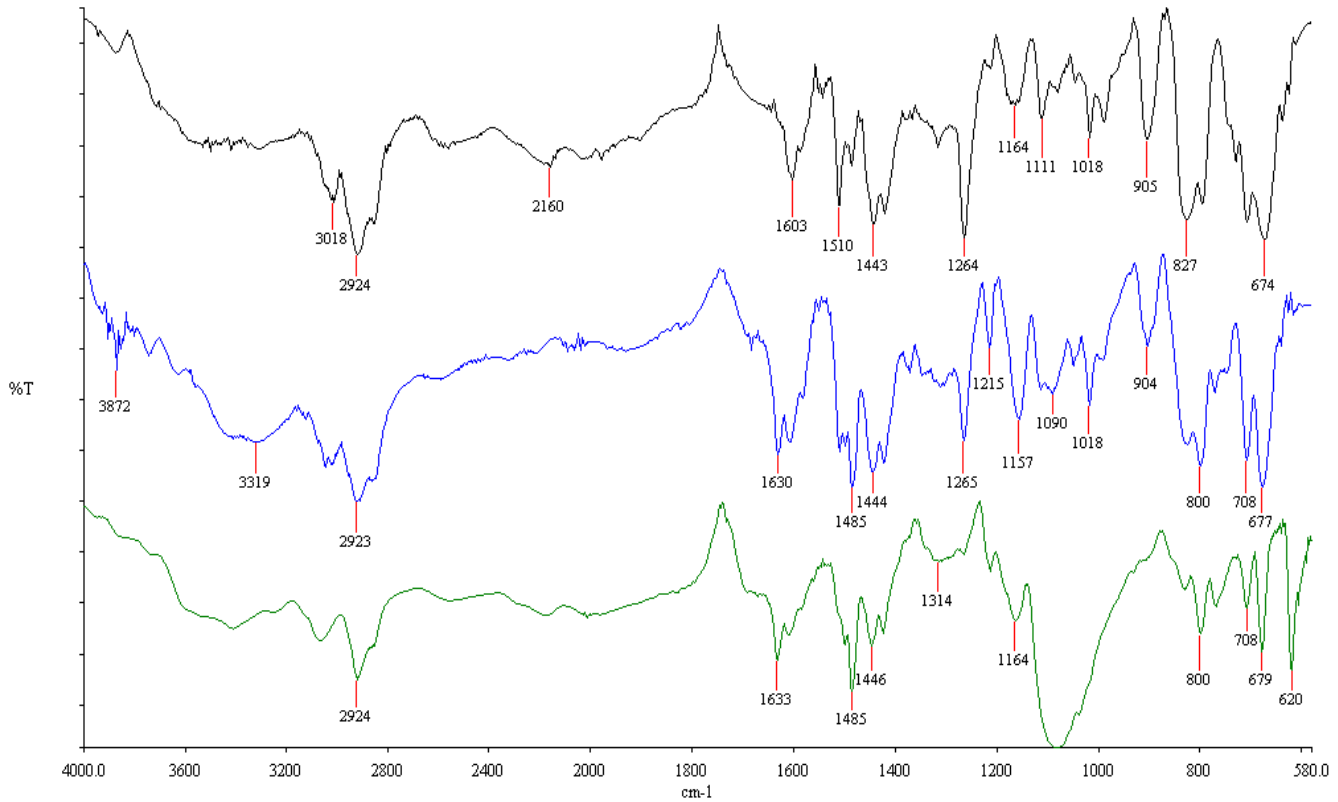


Figura 4AV Espectro FTIR R3AM (negro), R3AMP (azul) y R3AMPS (verde).



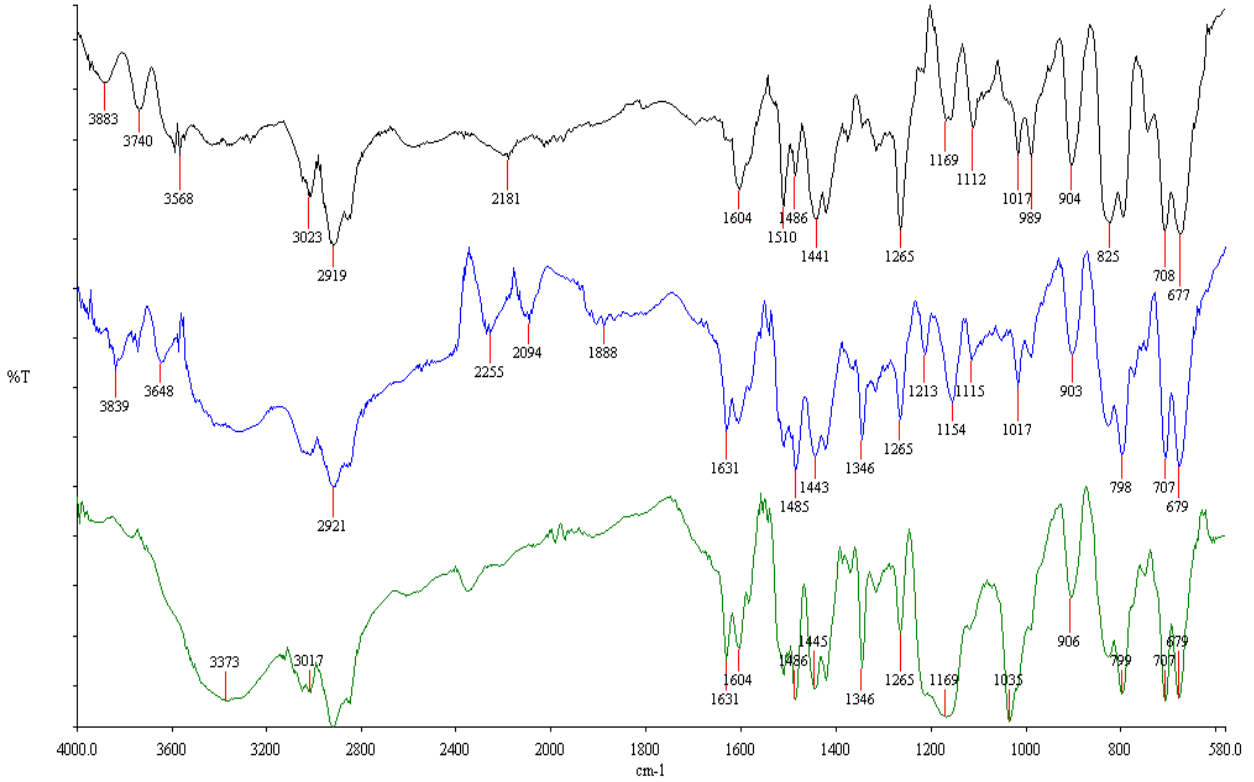


Figura 5AV Espectro FTIR R4AM (negro), R4AMP (azul) y R4AMPS (verde).

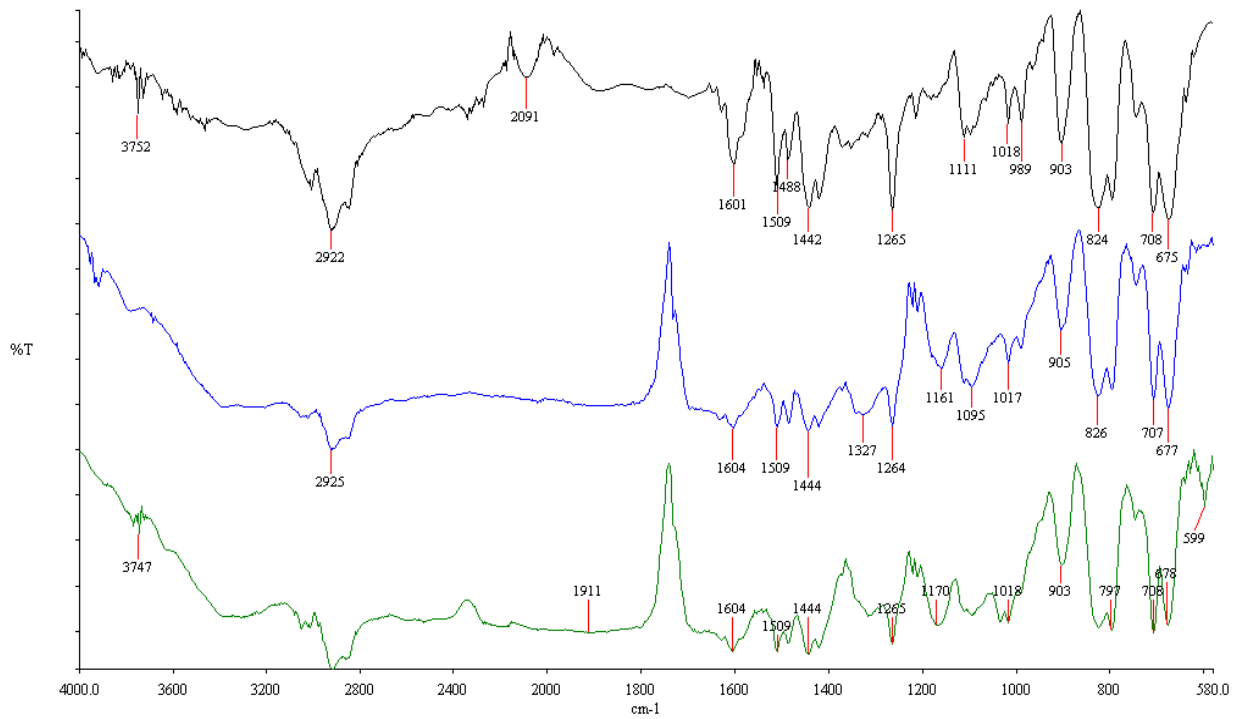
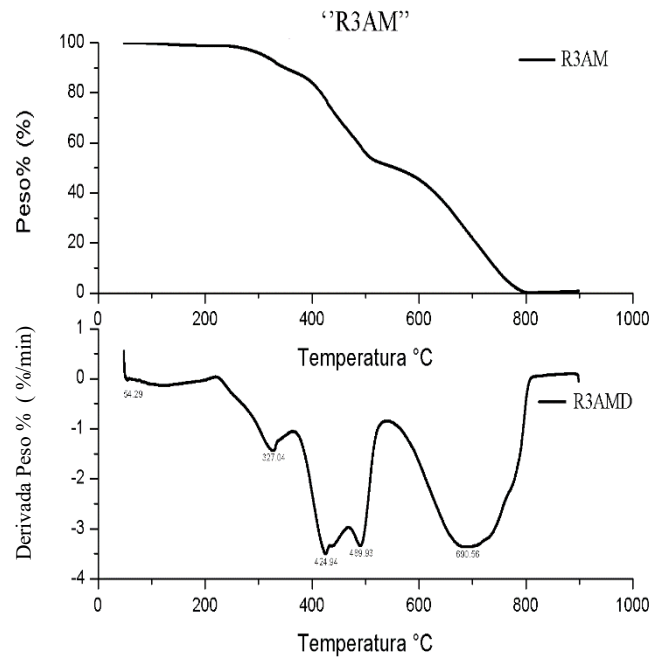
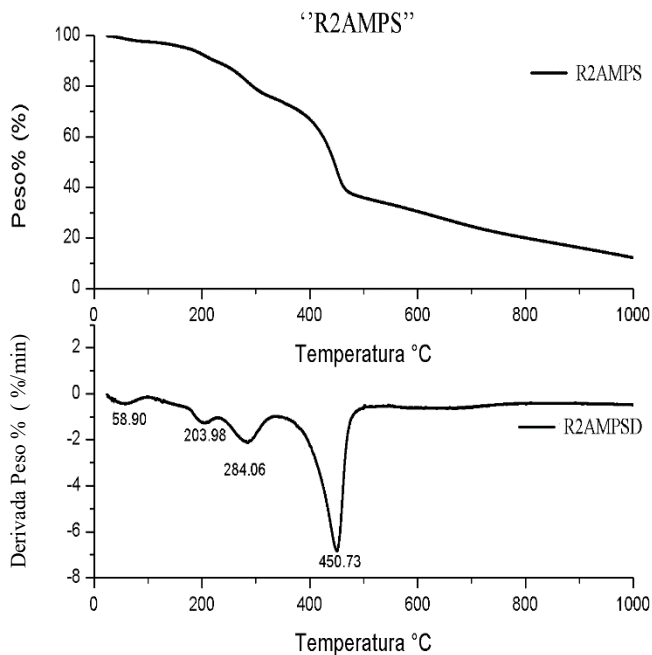
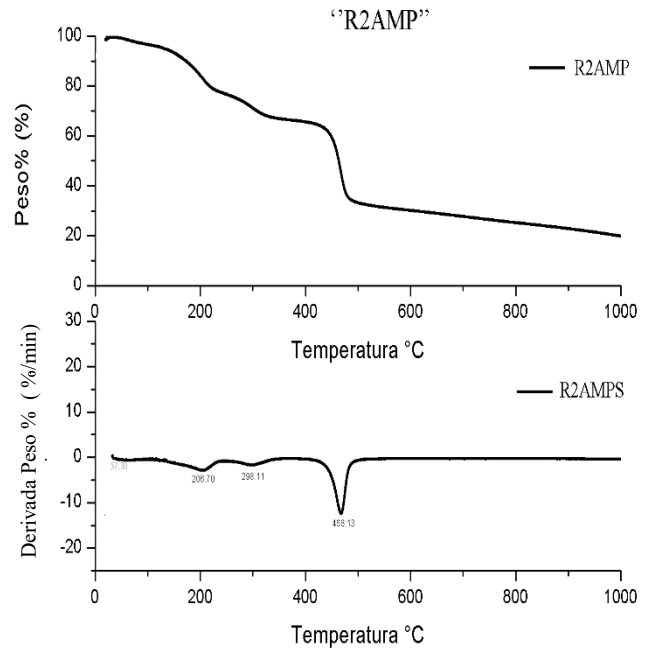
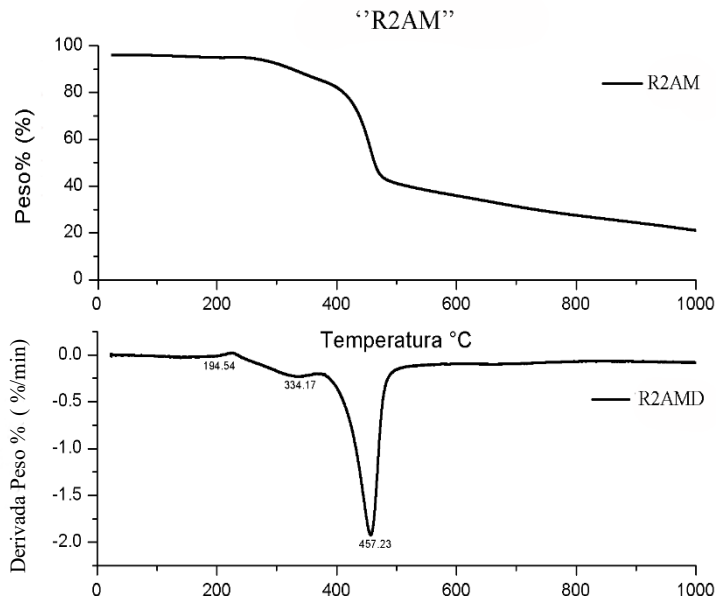


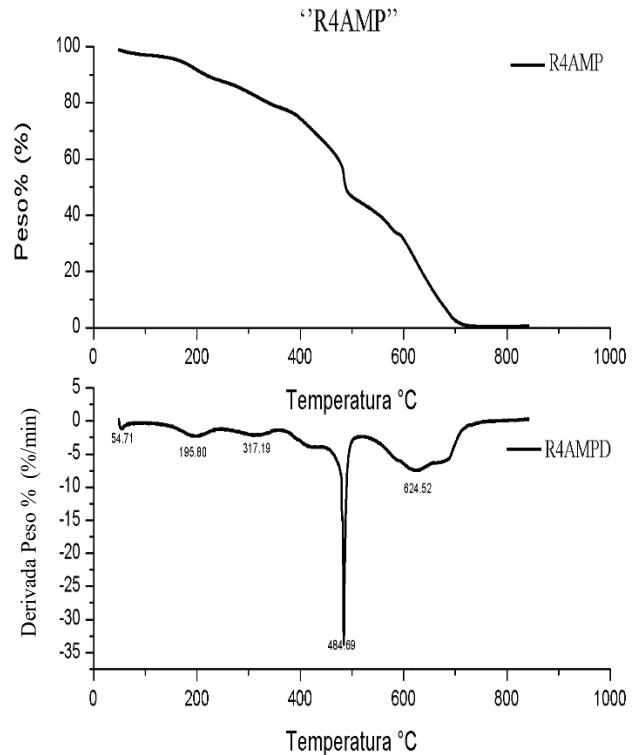
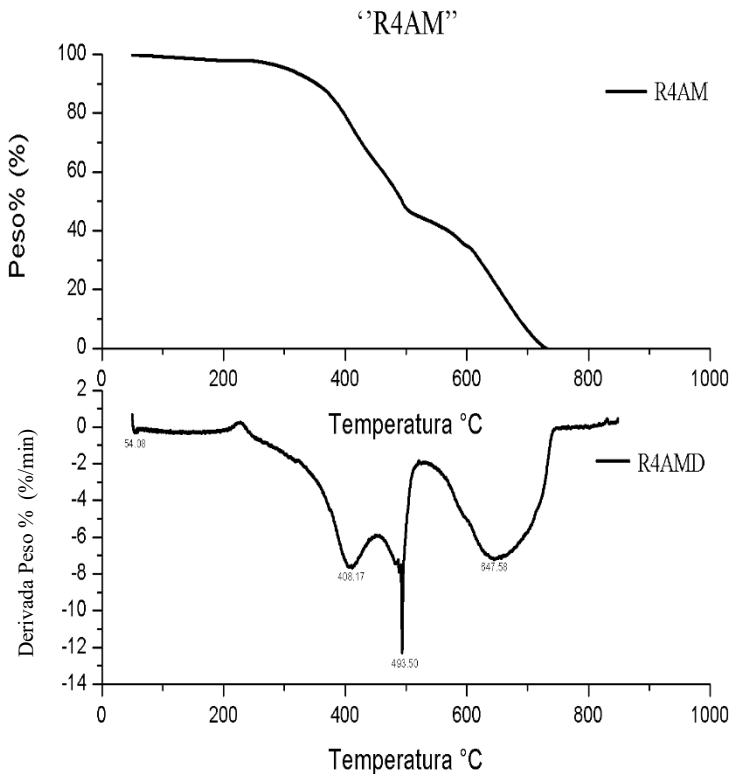
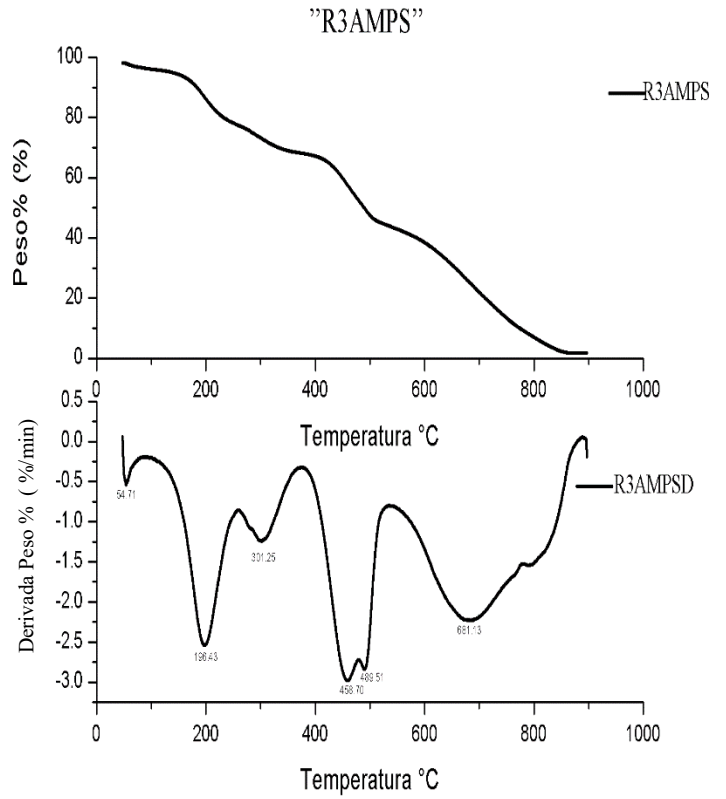
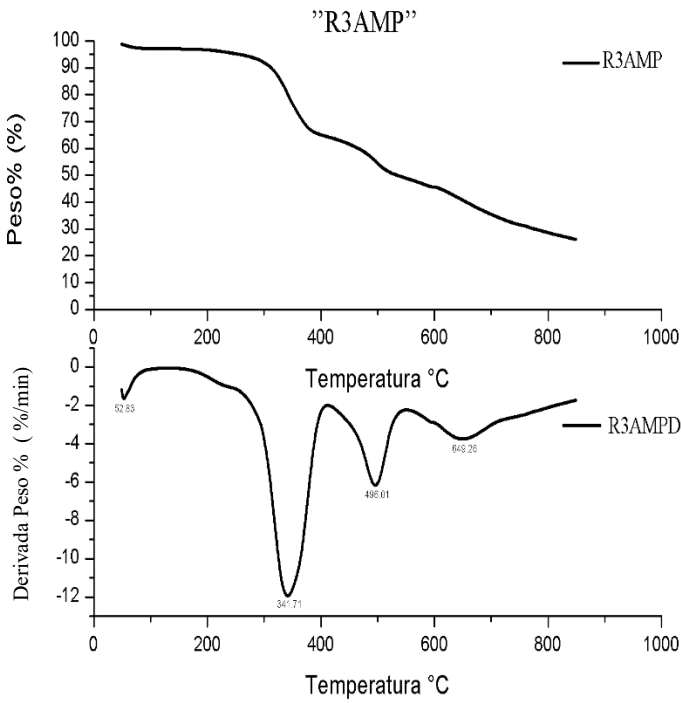
Figura 6AV Espectro FTIR R5AM (negro), R5AMP (azul) y R5AMPS (verde).

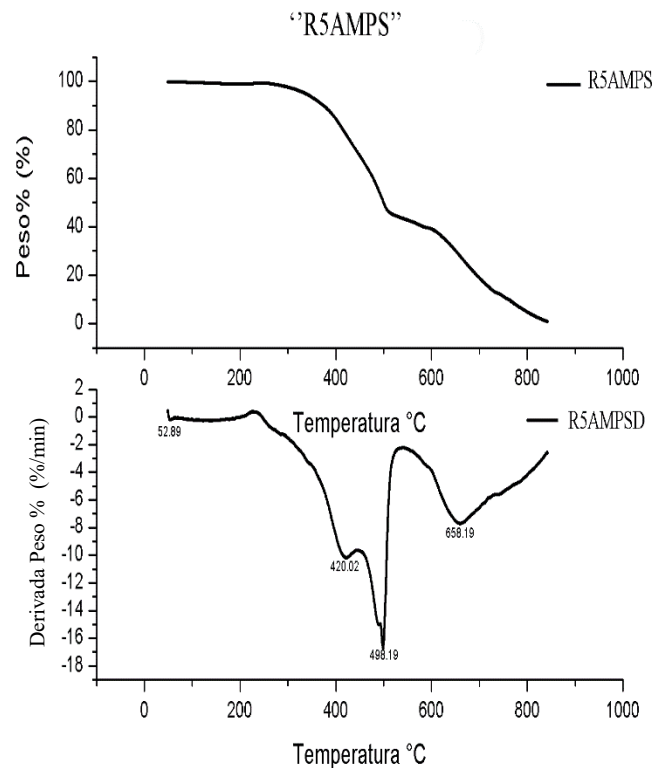
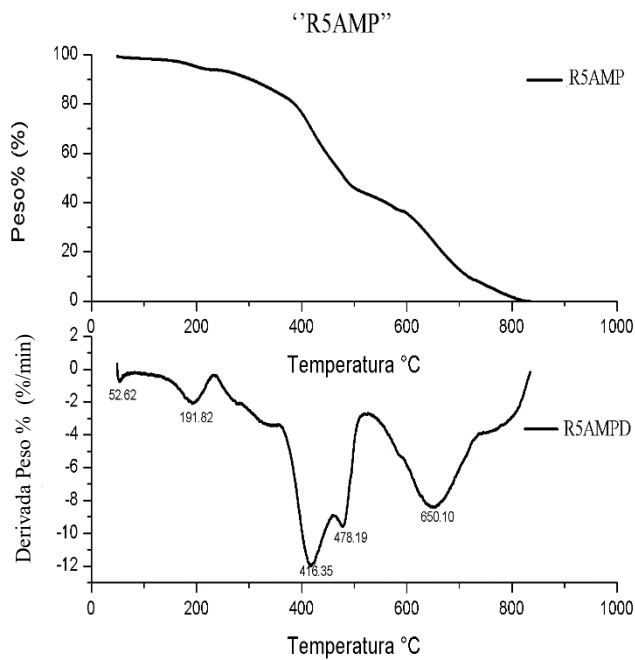
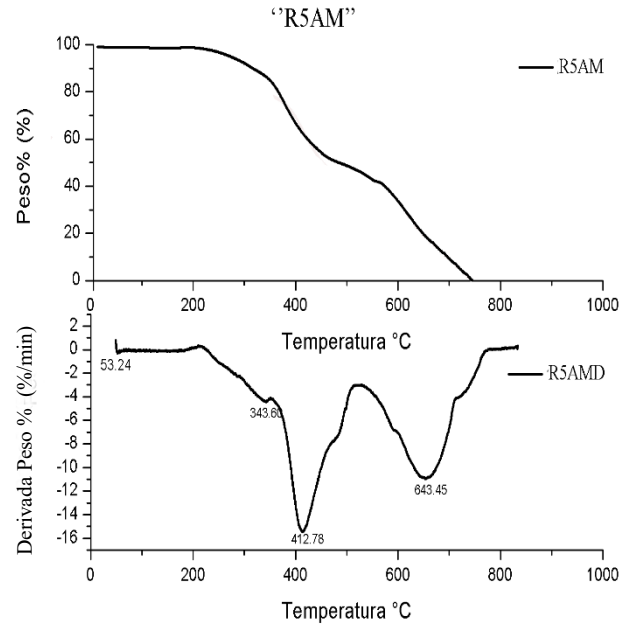
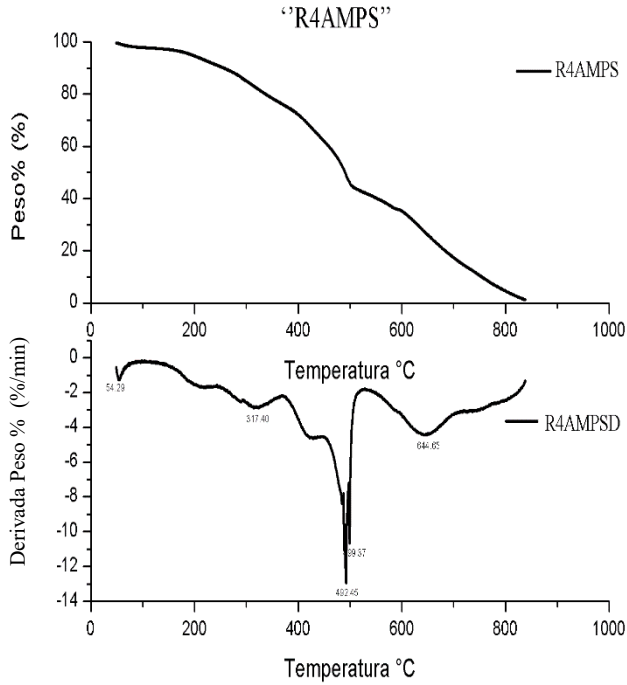


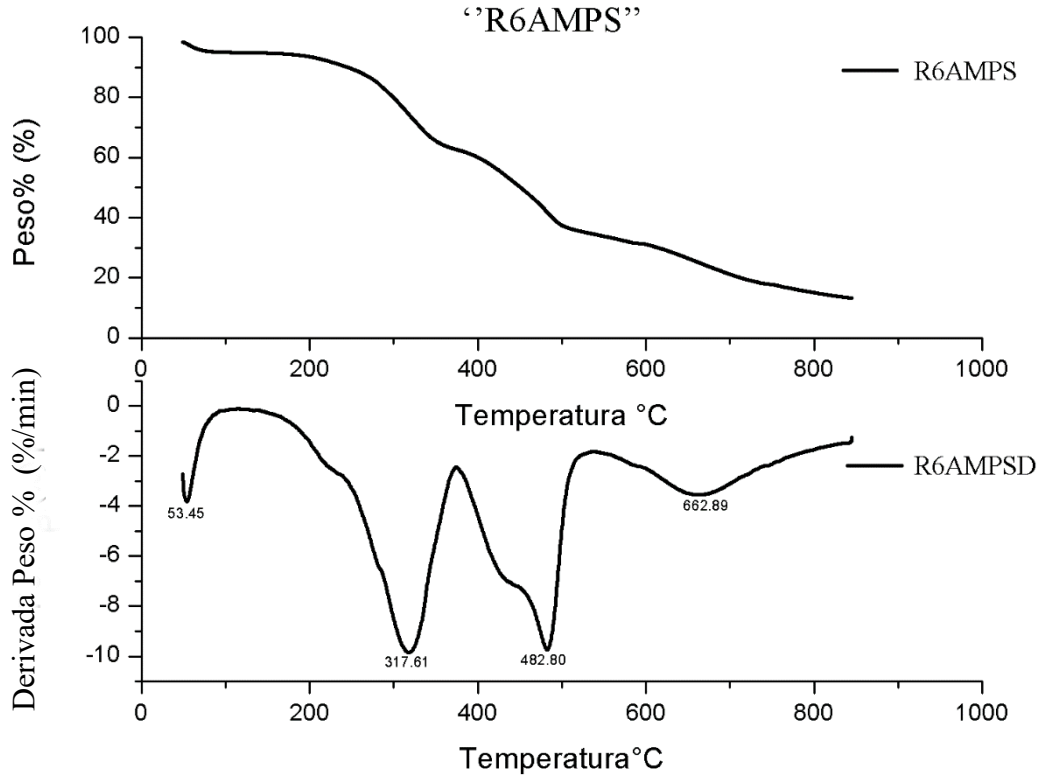
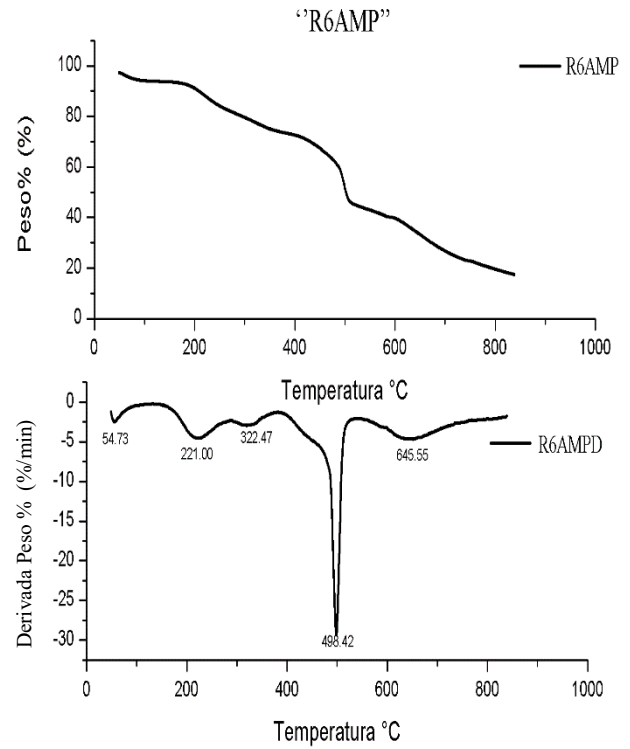
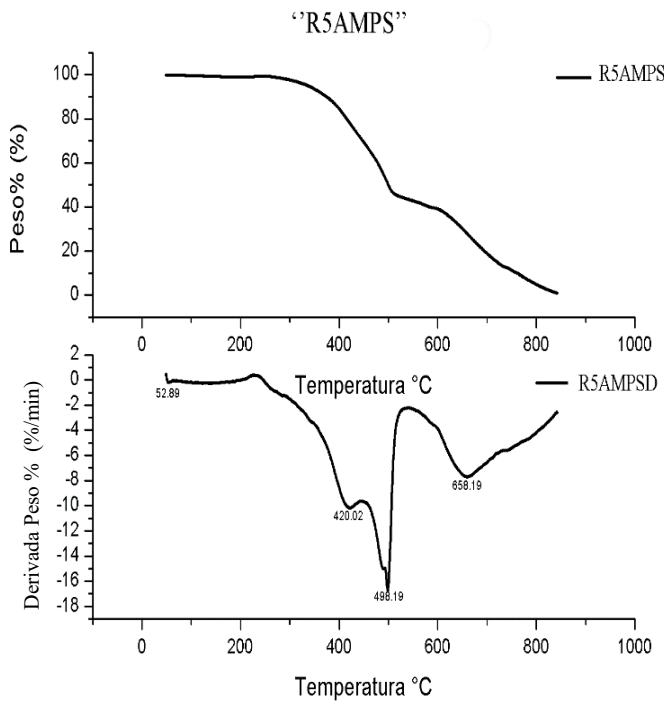


Anexo VI



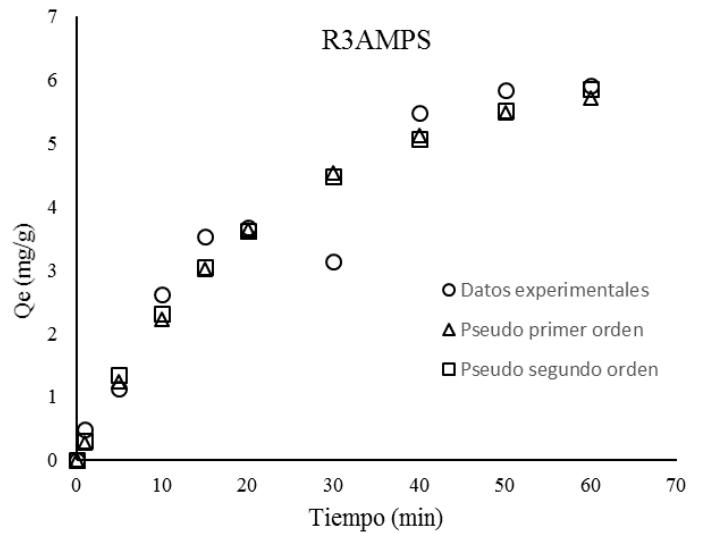
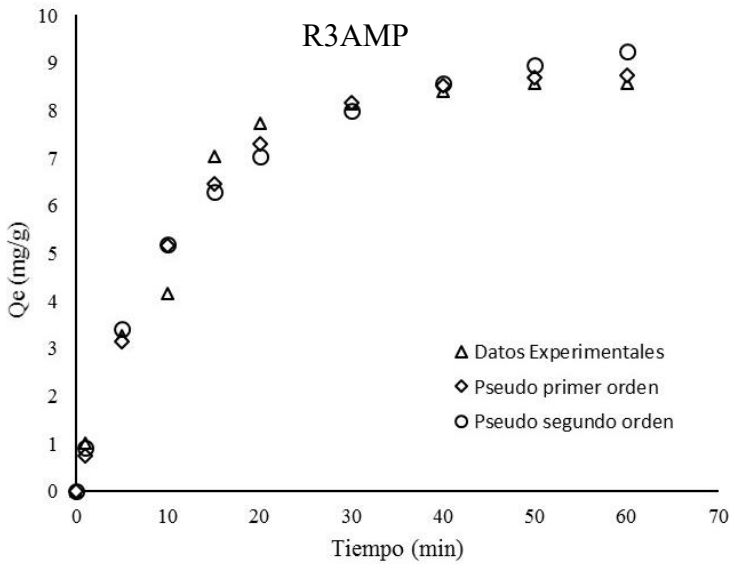
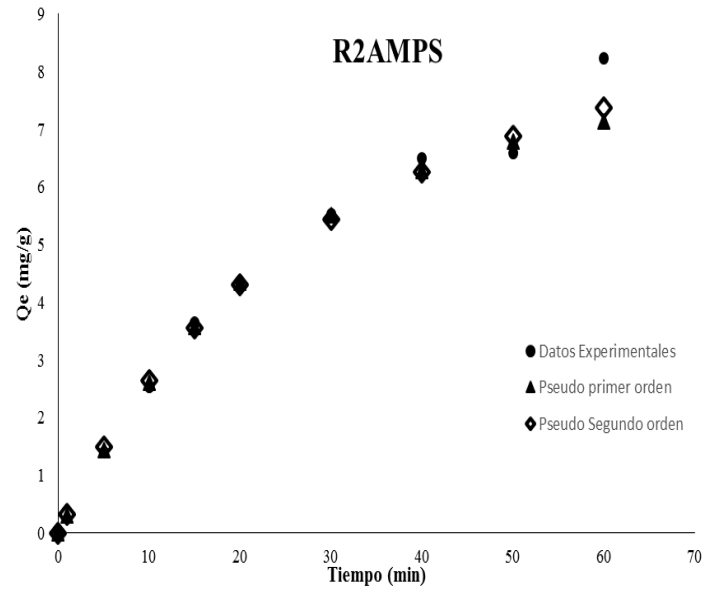
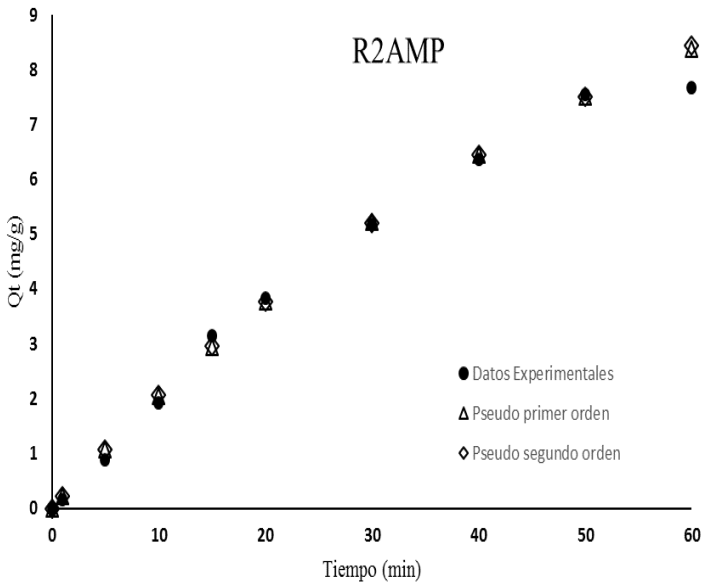


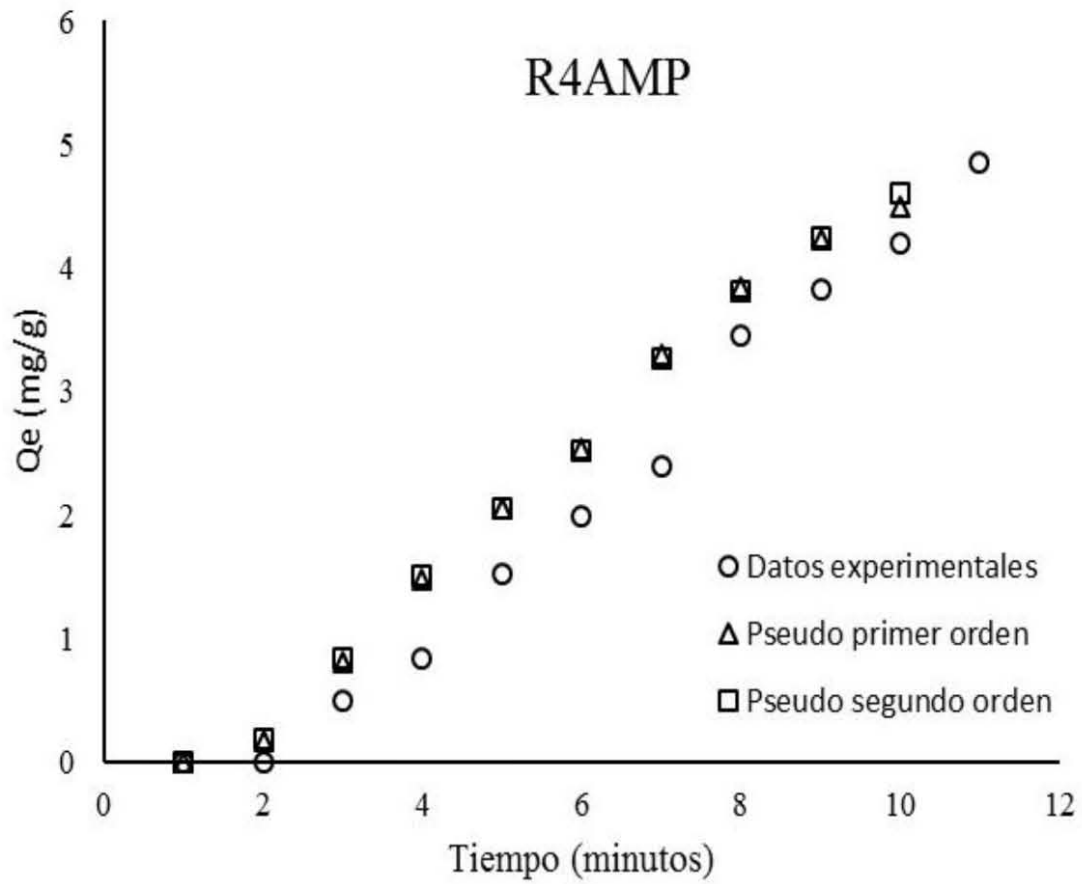






Anexo VII







Bibliografía

- [1] V. H. Cruz González, «Contaminación de agua potable por cromo hexavalente caso de estudio: colonia lechería, municipio de Tultitlán Estado de México.,» Instituto Politécnico Nacional, México, 2009.
- [2] E. Campos Medina, «Estudio de la adsorción de cromo hexavalente como biomaterial la ectodermis de opuntia,» *Quivera*, p. 17, 2008.
- [3] N. Gunnar, Metales: propiedades químicas y tóxicas, Madrid: Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, 1990.
- [4] NMX-AA-132-SCFI-2006., «Muestreo de suelos para la identificación y la cuantificación de metales metaloides, y manejo de la muestra.,» Secretaría de economía, México, 2006 .
- [5] NMX-AA-044-SCFI-2014, «Análisis de agua, medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y residuales tratadas. Método de prueba,» Secretaría de Economía , México, 2014.
- [6] M. C. Ordaz, «Generación de polímeros precursores.,» UAM Iztapalapa , CDMX, 1998.
- [7] G. Rosales Rivera y L. M. Guzmán Arellano, «Los polímeros sintéticos en el siglo XX,» de *Los polímeros sintéticos en el siglo XX*, México, Fondo de Cultura Económica, 2001, p. 174.
- [8] J. A. A. Schafer, «Polímeros,» México , 2005.





- [9] UANL, «Polímeros,» México, 2002.
- [10] E. Verde Sesto, «Nuevos polímeros porosos como soportes para catalizadores.,» Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2014.
- [11] F. Billmeyer, Ciencia de los polímeros, Barcelona: Reverté, 1978.
- [12] S. Carraher's, Polymer Chemistry, New York: Marcel Dekker, 2003 .
- [13] A. Díaz, «polimerización por radicales libres en cadena,» México, 2010.
- [14] F. Billmeyer , Ciencia de los polímeros, N.Y: Reverté, 1978 .
- [15] R. Alba Fuentes, «Estudio de parámetros que influyen en la polimerización en suspensión de estireno.,» Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2010.
- [16] L. M. Gugliotta, «Polimerizaciones radicalarias heterogéneas,» México, 2013.
- [17] J. Ortiz Palacios, J. Cardoso y O. Manero, «Production of macroporous resins for heavy metal removal. I. Nonfunctionalized polymers.,» *Wiley InterScience*, p. 8, 2007.
- [18] C. Vila Descals, «Reacciones de Friedel-Crafts enantioselectivas catalizadas por complejos de metales de transición de grupo (IV) y binol.,» Universitat de València, València, 2010.
- [19] B. Smith, Infrared Spectral Interpretation, Boca Raton: CRC Press, 1998.





- [20] M. Unnithan, V. Vinod y S. Anirudhan, «Synthesis, characterization, and application as a chromium (VI) adsorbent of amine modified polyacrylamide grafted coconut coir pith.,» *Ind.Eng. Chem.*, p. 9, 2004.
- [21] C. A. Severiche Sierra y H. González García, «Verificación analítica para las determinaciones de cromo hexavalente en aguas por espectrofotometría.,» *USBMed*, p. 5, 2013.
- [22] R. Pérez Osorio, Espectroscopia ultravioleta y visible., Madrid: Alhambra, 1970.
- [23] Y. Murillo, L. Giraldo y J. C. Moreno, «Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-VIS.,» *Colombiana de Química*, p. 15, 2011.
- [24] M. P. Azcarate, M. S. Kloster, M. Ostinelli y D. Carreira, «Guia para la verificación de espectrofotómetros UV-Visible utilizados en el análisis de suelo y agua.,» *IBEROLAB*, p. 4, 2005.
- [25] J. Cardoso, L. Rubio y M. Albores Velasco, «Therma Degradation of Poly(sulfobetaines),» *Journal of Applied Polymer Science* , p. 6, 1999.
- [26] S. Cengiz, C. Ramazan y G. Sükran, «Thermodegradation of Poly(4-Vynil piridine co maleic acid co Divinylbenzene) and N-oxide Derivates: Modeling TG and DTG curves,» *Taylor & Francis*, p. 7, 2014.





- [27] E. Cutiño, M. Penedo Medina y G. Girat Ortega, «Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales.,» Universidad de Oriente.
- [28] J. González Benito, «Análisis Térmico,» Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, 2015.
- [29] M. D. Greus Ribes y J. D. Badía Valiente, «Caracterización fundamental de ensayos termogravimétricos.,» 14 Junio 2009. [En línea]. Available: <https://riunet.upv.es/handle/10251/5542>.
- [30] S. El Deen y S. El-Deen, «Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by activated carbon prepared from agricultural solid waste.,» *ELSEVIER*, p. 44, 2015.
- [31] K. Y. Foo y B. H. Hameed, «Insights in to modeling of adsorption isotherms systems.,» *ELSEVIER*, p. 9, 2010.
- [32] F. Gimbert, N. Morin Crini, F. Renault, M. B. Pierre y G. Crini, «Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch- based material in a single component system: Error analysis,» *ELSEVIER*, p. 13, 2007.
- [33] D. Wankasi, M. Horsfall y A. Spiff, «Sorpton kinetics of Pb an Cu ions from aqueous solution by nipah palm shoot biomass.,» *Electronic Journal of Biotechnology*, p. 6, 2006.
- [34] J. Viades Trejo, «Fisicoquímica de alimentos, fenómenos de superficie. Adsorción.,» 2013.
- [35] R. Azarudeen, R. Mohammed, R. Subha y R. Burkanudeen, «Heavy and toxic metal ion removal by a novel polymeric ion-





- exchanger: synthesis, characterization, kinetics and equilibrium studies.,» *SCI*, p. 10, 2014.
- [36] K. Vasanth Kumar y S. Sivanesan, «Prediction of optimum sorption isotherm.,» *ELSEVIER*, p. 4, 2005.
- [37] M. Luna Tellez, «Isotermas de adsorción de nitrato de cobalto y heptamolibdato de amonio en titanio.,» UNAM, México, 1991.
- [38] D. Lee, J. Lee, Y. Kim y S. Hyeon, «Investigation of the performance determinants in the treatment of arsenic-contaminated water by continuous electrodeionization.,» *ELSEVIER*, p. 12, 2016.
- [39] L. Aranzazu Ríos, P. Cárdenas Muñoz, J. Cárdenas Giraldo, G. Humberto Gaviria, A. Rojas González y J. Carrero Mantilla, «Modelos cinéticos de degradación de polímeros.,» *Ingenierías Universidad de Medellin*, p. 19, 2013.
- [40] U. de Valencia, «Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea.,» Universitat de Valencia , Valencia, 2007.
- [41] Y. S. Ho, J. F. Porter y G. McKay, «Equilibrium isotherms studies for the sorption of divalent metals ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems.,» *Water, Air and Soil Pollution*, p. 33, 2002.
- [42] C. Meza Lavado, M. d. R. Sun Kou y S. Bendezú, «Adsorción de plomo de efluentes industriales usando carbones activados con H₃PO₄,» *Sociedad Química de Perú*, p. 14, 2010.
- [43] D. Figueroa, A. Moreno y A. Hormaza, «Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de rojo 40





- sobre tuza de maíz.,» *Ingenierías Universidad de Medellin*, p. 16, 2015.
- [44] R. Cordo, A. A. Rangel Cordoba, E. Isarain Chávez y M. Maldonado Vega, «Caracterización y recuperación de sales de cromo hexavalente de un pasivo ambiental.,» *Int. Contam. Ambie.*, p. 11, 2015.
- [45] R. Cortés Martínez, «Efevto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol.,» Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, 2007.
- [46] L. Bellatin, O. Herrera, A. Navarro, R. Sun-Kou y B. Llanos, «Estudio de la biosorción de rojo ácido 18, azul básico 99 y amarillo básico 57 presentes en los tintes de cabellos con residuos de hojas de té verde.,» *Sociedad química de Perú*, p. 15, 2014.
- [47] J. Cardoso, J. Ortiz Palacios y O. Manero, «Production of macroporous resins for heavy metal removal. II.Functionalized polymers.,» *Wiley InterScience*, p. 10, 2007.
- [48] M. A. Abdullah, L. Chiang y M. Nadeem, «Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by amberlite polymeric adsorbents.,» ELSEVIER, Malaysia, 2008.
- [49] B. Boulinguez, P. Le Cloirec y W. Dominique, «Revisting the determination of Langmuir parameters application to tetrahydrothiophene adsorption onto activated carbon.,» *American Chemical Society*, p. 5, 2008.





- [50] I. Langmuir, «Constitution of solid and liquids,» de *Laboratory of the general electric company*, New York, General Electric Company, 1916, p. 75.
- [51] P. Fang, P. Mao, J. Chen, Y. Du y X. Hou, «Synthesis and properties of a ternary polyacrylate copolymer resin for the absorption of oil spills.,» *Journal of applied polymer*, p. 9, 2013.
- [52] S. Hashemian, M. Karimi y S. Hamila, «Kinetics and thermodynamics of adsorption methylene blue onto tea waste/CuFe₂O₄ composite.,» *Scientific Research*, p. 7, 2013.
- [53] O. Redlich y D. L. Peterson, «Advences in Chemical Engineering,» *Shell Development Company*, p. 1, 1958.
- [54] V. Montoya Bautista, «Remoción de As (III y V) presente en agua mediante el proceso de adsorción con escoria metalúrgica de acero.,» Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2013.
- [55] P. Rodríguez Estupiñan, L. Giraldo y J. C. Moreno, «Oxidación de la superficie de carbón activado mediante HNO₃ y H₂O₂: Efecto sobre la remoción de Cr (II) en solución acuosa.,» *Revista Colombiana de Química*, p. 17, 2011.
- [56] K. Vasanth Kumar y S. Sivanesan, «Pseudo second order kinetics and pseudo isothermas for malachite green onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods.,» *ELSEVIER*, p. 6, 2006.
- [57] A. Moreno Cárcamo, «Cinética química,» Instituto de Química UNAM, México, 2001.





- [58] K. Chu y M. Hashim, «Modeling batch equilibrium and kinetics of copper removal by crab shell.,» *Separation science and technology*, p. 25, 2003.
- [59] M. L. Herrejón Figueroa y V. Martínez Miranda, «Cinética e Isotermas de adsorción de Pb (III) en suelo de Monterrey.,» UANL, Nuevo León, 2008.
- [60] Y.-S. Ho, «Review of second-order models for adsorption systems.,» *ELSEVIER*, p. 9, 2006.
- [61] Y. Ho, «citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions.,» *Jointly published* , p. 7, 2004.
- [62] E. James, M. Saiers y M. Hornberger, «First and second order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media.,» *WRR*, p. 8, 1994.
- [63] Y. Ho y G. McKay, «Pseudo-secon order model for sorption processes.,» *ELSEVIER*, p. 15, 1999.
- [64] Y. Ho y G. McKay, «Sorption of dye aqueous solution by peat.,» *ELSEVIER*, p. 10, 1998.
- [65] Y. Ho y G. McKay, «The kinetics of sorption of divalent metal ions onto shagnum moss peat.,» *PERGAMON*, p. 8, 2000.
- [66] L. Zhang , S. Xiaofei, W. Jian , L. Chao , L. Aimin y Z. Quanxing, «Preparation and characterization of micro-mesoporous hypercrosslinked polymeric adsorbent and its application for the removal of VOCs.,» *ELSEVIER*, p. 5, 2012.





- [67] S. Shaohua, X. Shang y F. Liyuan, «Hyper-cross-lynked resins with controlable pore structure.,» *ELSEVIER*, p. 4, 2007.
- [68] J. Huang, X. Wang y H. Kelong, «Hyper-cross-linked polystyrene-co-divinylbenzene resins modified with acetanilid: Synthesis. structure and adsorptive of salicilic acid from aqueous solution.,» *I&EC research*, p. 7, 2011.
- [69] K. H. Wu, Y. R. Wang y W. H. Hwu, «poly(4-vinylpyridine-co-divinybenzene)-Cu(II) complex.,» *ELSEVIER*, p. 6, 2002.
- [70] M. Velasco, J. Rubio y L. Oteo, «Estudio por espectroscopía de la reacción de hidrólisis y policondensación del IEOS en presencia de PDMS.,» *Sociedad española de cerámica y vidrio.*, p. 7, 2008.
- [71] A. Melgar, D. Borge y J. Pérez, «Estudio cinético del proceso de devolatilización de biomasa lignocelulósica mediante análisis termogravimétrico para tamaños de particula de 2 a 19 mm.,» *DYNA*, p. 9, 2008.
- [72] Universidad de Valencia , «Análisis térmico TG y DTA,» Universidad de Valencia, Valencia, 2010.
- [73] L. Xin Gui, «High resolution thermogravimetry of poly (4-vinylpyridine co divinylbenzene),» *ELSEVIER*, p. 6, 1999.
- [74] R. D. Suárez Penagos, «Obtención y evaluación como adsorbente de ligninas procedentes de licores negros nacionales.,» Universidad Simon Bolivar, Sartenejas, 2008.

