



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

FACULTAD DE QUIMICA

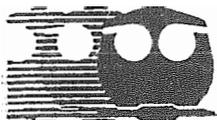
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

## ESTUDIO SISTEMATICO DE LOS FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ADSORCION DE COMPUESTOS ORGANICOS EN LA RESINA XAD-4

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS  
(QUIMICA ANALITICA)  
P R E S E N T A  
Q.F.B. JOSE LUIS GALLEGOS PEREZ

ASESORA: DRA. LUZ ELENA VERA AVILA



MEXICO, D. F.

NOVIEMBRE 1997

M-256532



Universidad Nacional  
Autónoma de México

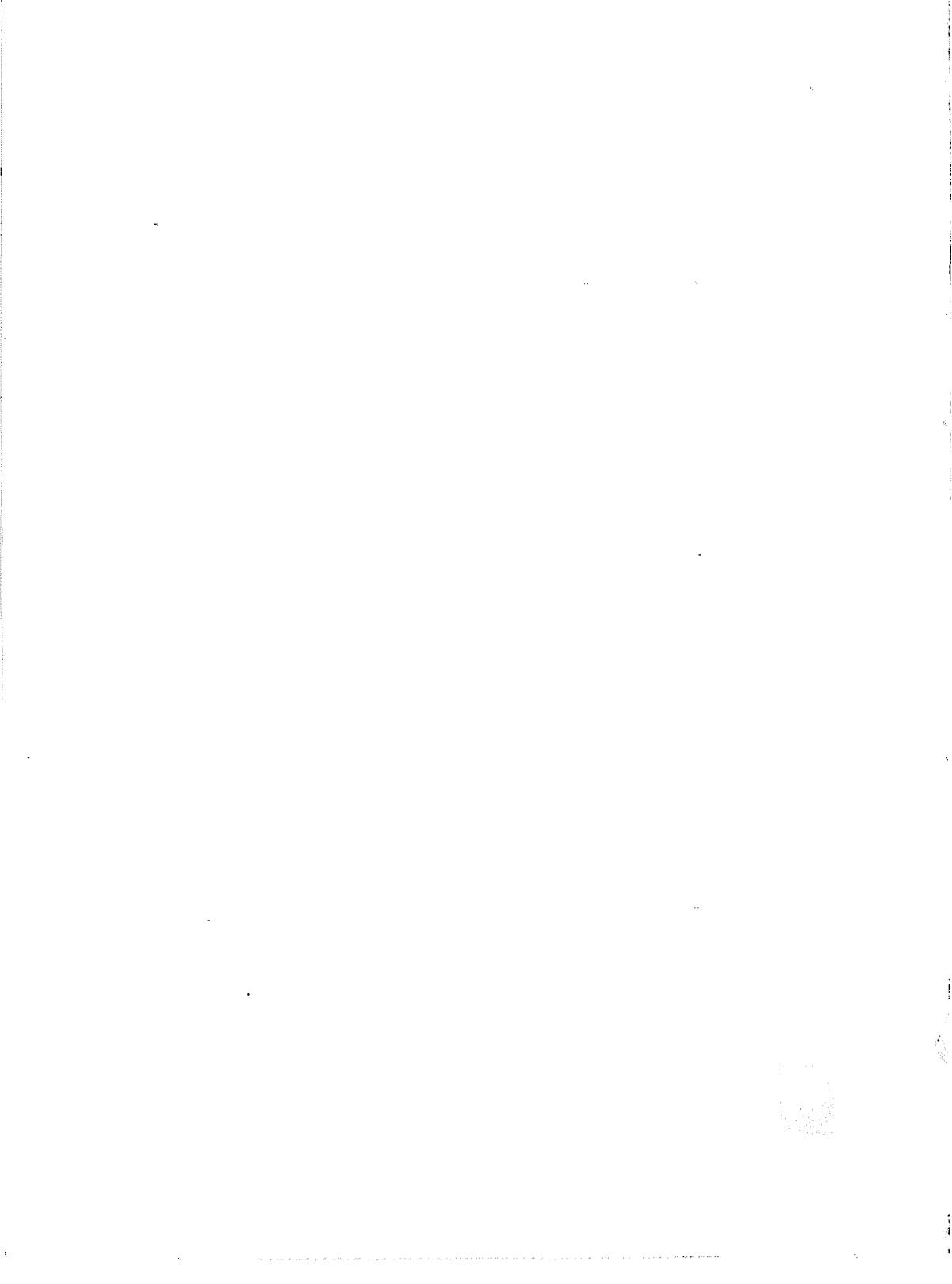


**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



## JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. Armando Manjarrez Moreno

Primer Vocal: Dr. Alain Queré Thorent

Secretario: M. en C. Santiago Capella Vizcaíno

Primer Suplente: Dr. Jesús Gracia Fadrique

Segundo Suplente: M. en C. Francisco Rojo Callejas

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Cromatografía de Líquidos del Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM.

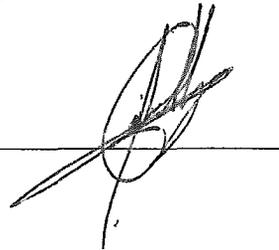
Asesora del tema:

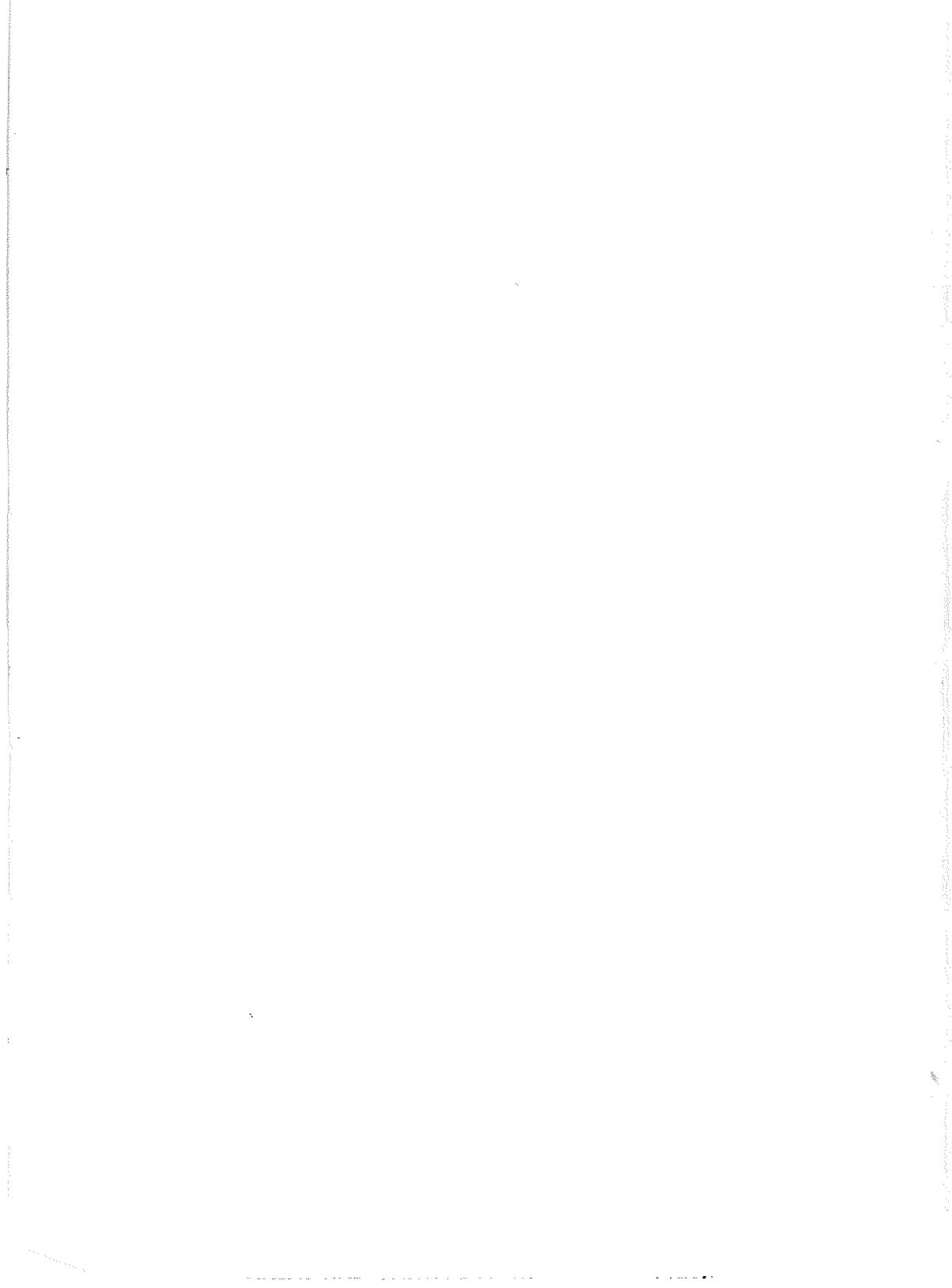
Dra. Luz Elena Vera Avila



Sustentante:

Q.F.B. José Luis Gallegos Pérez





## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional para la Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca-crédito que me otorgó para poder realizar los estudios de maestría.

La presentación de resultados en el X Congreso de la Asociación Mexicana de Química Analítica y en el XXXII Congreso de la Sociedad Química de México fue posible gracias al apoyo financiero de PADEP-UNAM para la maestría en Química Analítica.

Al formar este trabajo parte de los proyectos 1015-PA aprobado por DGAPA y del IN301892 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, fue factible el apoyo financiero para adquirir lo necesario para la realización del proyecto.

La resina utilizada y varias otras que se tuvieron como opciones se obtuvieron gracias al Ing. Enrique Lemus de Rohm and Haas de México quien amablemente las proporcionó.

Deseo agradecer a la Dra. Luz Elena Vera Avila por haberme permitido trabajar en su laboratorio bajo su guía y la de la M. en C. Rosario Covarrubias.

A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak quien era la Coordinadora de la maestría al momento de ingresar a ésta por su atención desde el momento en que vine a pedir informes por primera vez.

A los sinodales asignados para la revisión de la tesis por sus valiosas observaciones.

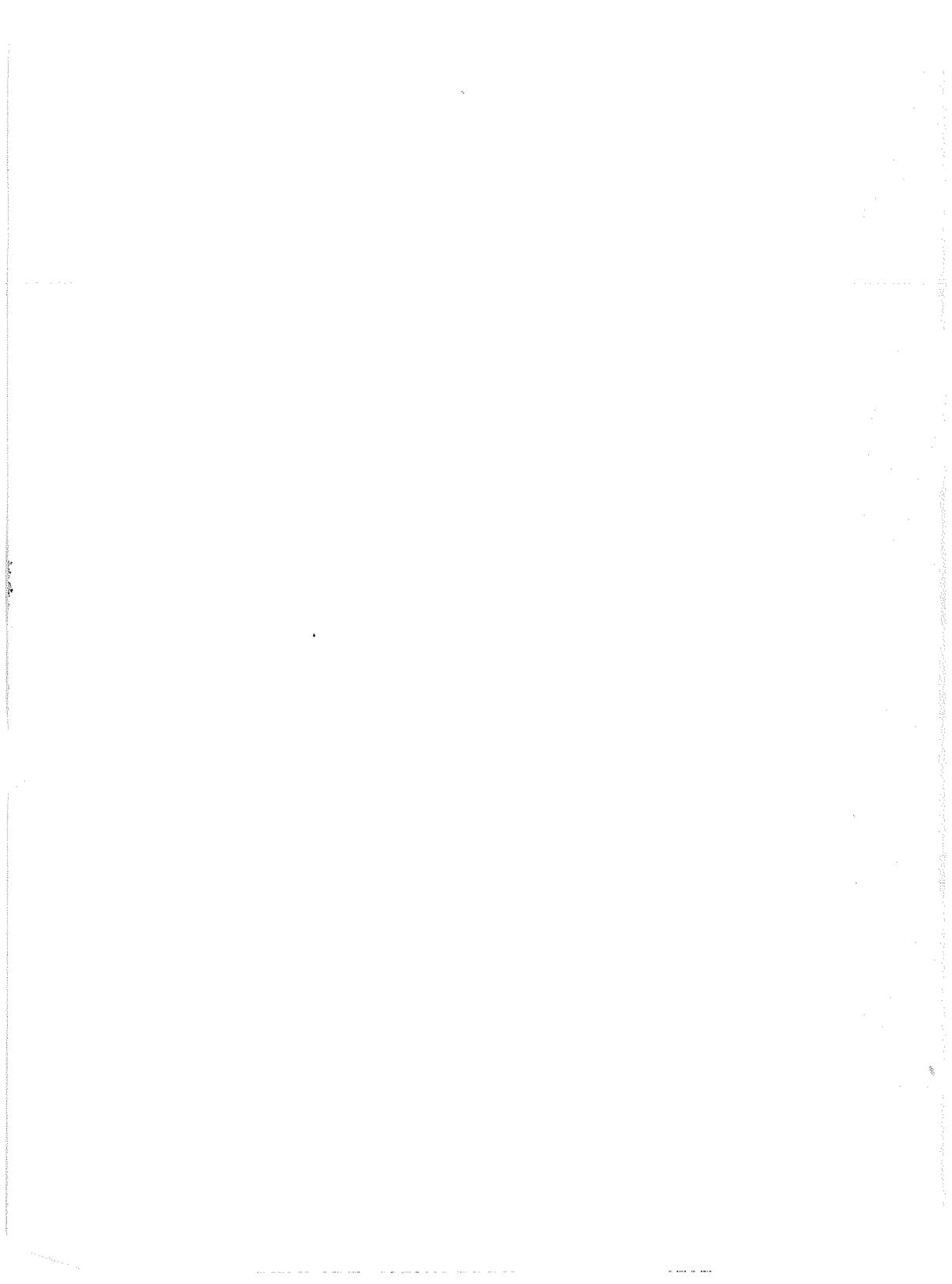
A la Universidad Nacional Autónoma de México por todas las oportunidades que como institución me ha brindado.



## DEDICATORIAS

A Dios ya quien sin él nada es posible y a la Sma., Virgen de Guadalupe a quien me encomendé al iniciar esta etapa.

A mi madre, María Gallegos Pérez a quien le debo todo lo que he podido hacer.



A Sandra Verónica Peña Zavala (q.e.p.d.) con todo el cariño y amor que en tan poco, poco tiempo, lograste de mi parte, siempre estarás en mi corazón.

A la memoria de Tita Carmen (q.e.p.d.), por siempre mi abuelita.

Al Pbro. Filiberto Carrillo G. por la ayuda que en su momento me brindó.

A mis sobrinos Gustavín y Gaby.

A la comunidad de los Hermanos Maristas de la Enseñanza quien en memoria del Beato Marcelino Champagnat guían a los jóvenes en su formación académica y principalmente en su formación como personas.



A Tita Amalia (q.e.p.d.)

A mis tías Elena y Remedios así como a mis primos y a mis abuelos (q.e.p.d.)

A la familia de la Guardia Herrera, especialmente al Dr. Francisco de la Guardia y la Dra. Ruth Herrera de de la Guardia, gracias por todo.

A la Sra. Carmen Rábago y esposo, y a la Sra. Carmen Lara y Familia por la ayuda que nos han brindado.

A la Sra. Consuelo Loarca, la Sra. Gloria Garrido L. y la Sra. Leonor Loarca por la atenciones con mi madre mientras yo he estado en el D.F.

A mis amigos en Querétaro a los cuales no los nombro a todos no porque no los recuerde sino porque no quiero que alguno se me olvide, sin embargo deseo mencionar a Ciro Rivera Solís, Marco A. Tamayo, Elvin O. Escoto, y Juan Carlos Ortiz; así como a las Familias Aguado Hernández y Orozco Márquez cuando en circunstancias difíciles han demostrado ser verdaderos amigos.

---

Al M. en C. Gustavo Pedraza Aboytes (UAQ) por su siempre desinteresada ayuda y al Q.M. José Merced Esparza García (UAQ) por las atenciones que siempre ha tenido conmigo.

A mis compañeros de la maestría: Nuria, Luz, Rosario, Enrique, Jorge y Julio, con toda mi admiración para cada uno de ellos, extraordinarios profesionales pero mejores amigos.

A mis amigos de la casa de Cuapinol # 29 en el D.F. incluyendo al Sr. Saucedo y su esposa (q.e.p.d.).



A todos mis maestros que tuve en la maestría, y a los que he tenido desde que empecé mi formación en el kinder.

A mis alumnos que he tenido en la UNAM ya que gracias a ellos aprendo cada día algo nuevo.

A todos mis compañeros de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) especialmente a Nuria, Georgina y Juan Pablo.

A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak por brindarme la oportunidad de trabajar con ella durante el tiempo que estuvo al frente de la USAI, gracias por su confianza.

Al M. en C. Francisco Rojo Callejas, a la M. en C. Carmen Labastida y al Dr. Alain Queré que siempre en forma amable y paciente me han ayudado contestando mis dudas.

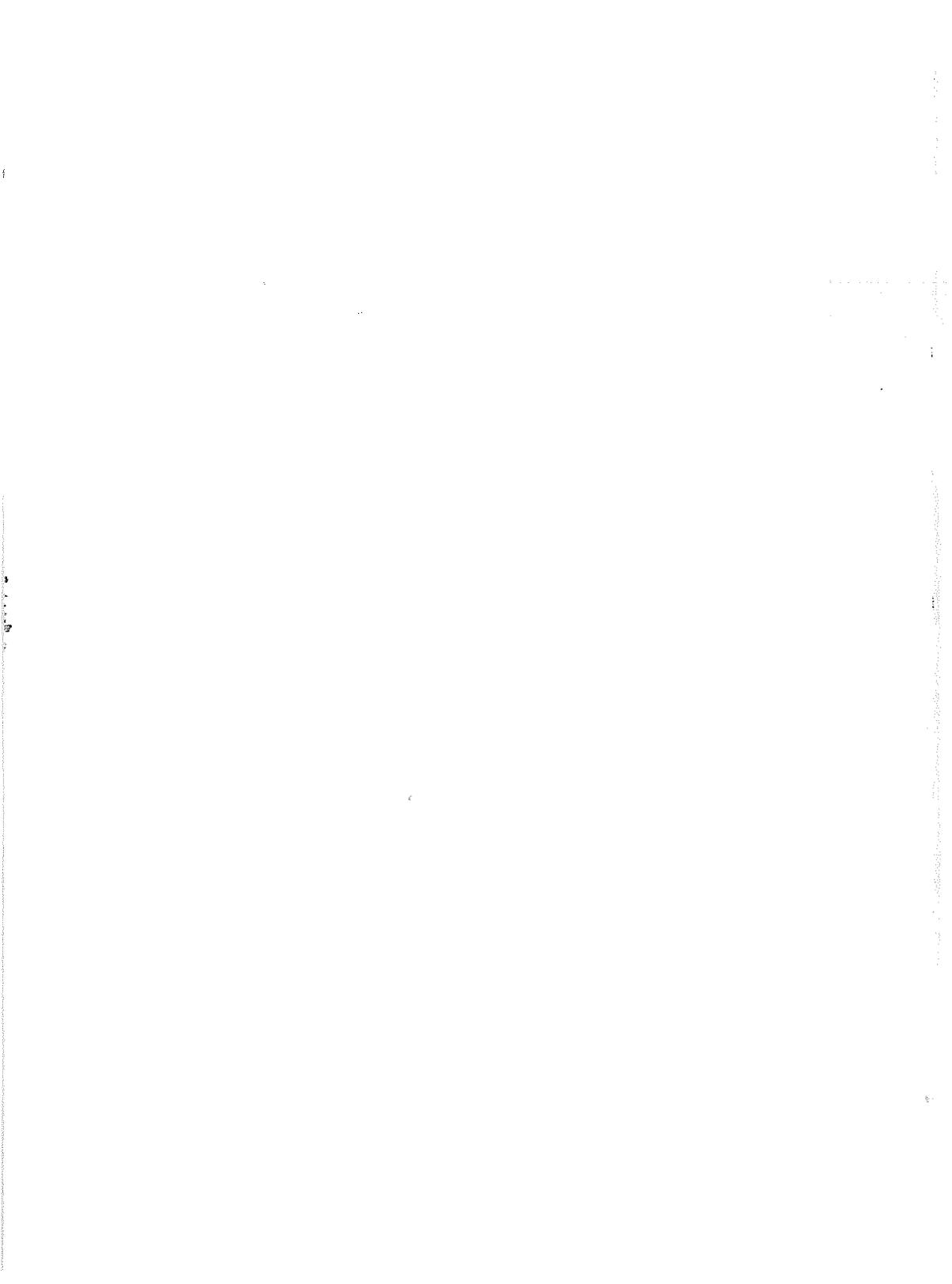
Al Dr. Octavio Reyes por sus consejos.

Al M. en C. Santiago Capella Vizcaíno y a la Dra. Araceli Peña Alvarez por ser maestros y amigos.

A todos los compañeros del Laboratorio 115 de Química Analítica Emma Lilia, Edgar, Joel, José Luis y Araceli, sin olvidar quienes estuvieron y con quienes me tocó convivir como Paty y Anita.

A la Dra. Luz Elena Vera, por su confianza y apoyo para trabajar bajo su dirección, así como por los consejos que siempre me ha brindado en lo profesional y en lo personal, también le agradezco su exhaustiva revisión a esta tesis y su enorme aportación a lo que se presenta en ella; además por hacer que esta tesis no fuera presentada dentro de 10 años.

A la M. en C. Rosario Covarrubias por todo su apoyo y todos sus consejos, gracias por escucharme cuando más lo necesitaba. Sin Ud. mi estancia en el laboratorio 115 no hubiese sido igual.



# CONTENIDO

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUCCION</b>	<b>5</b>
<b>OBJETIVO</b>	<b>9</b>
<b>CAPITULO 1. GENERALIDADES</b>	<b>11</b>
1.1. Generalidades sobre el proceso de adsorción	11
1.2 Principios de adsorción	15
a) Interacciones de superficie	16
b) Propiedades adsorbato-adsorbente	17
c) Propiedades del adsorbente	18
1.3 Equilibrio de adsorción	19
a) Modelo Lineal	19
b) Modelo de Langmuir	20
c) Modelo de Freundlich	22
d) Modelo BET	22
e) Modelo de Gibbs	23
1.4 Velocidad de adsorción	24
1.5 Sistemas de reactores	26
1.6 Características de la adsorción en columna	30
1.7 Desorción o Regeneración	34
1.8 Resinas poliméricas	35
1.9 Mecanismo de adsorción en las resinas poliméricas	37
1.10 Características de la resina XAD-4	39

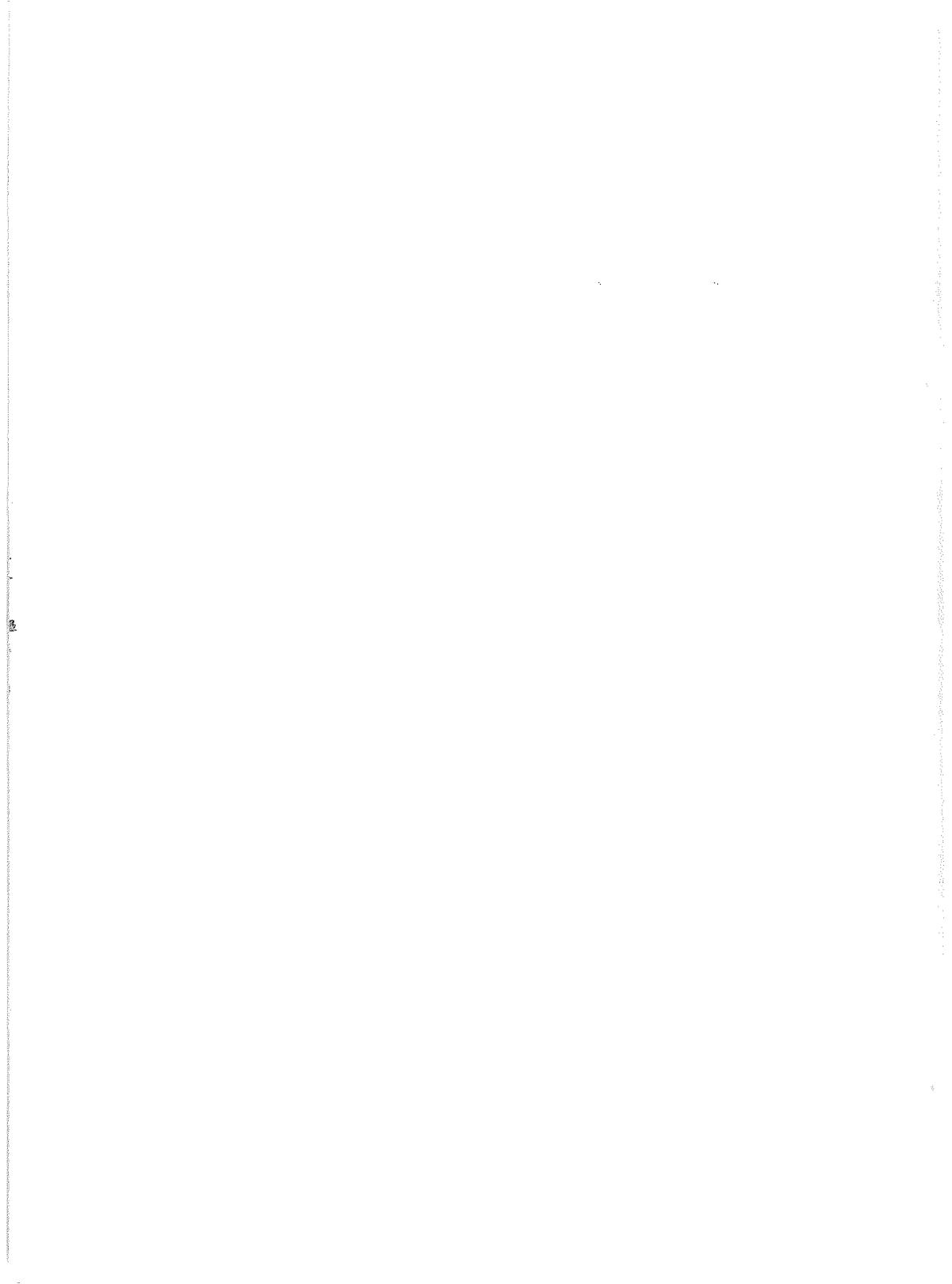
<b>CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>41</b>
2.1 Resumen	41
2.2 Equipos y accesorios	42
2.3 Reactivos	43
2.4 Preparación de soluciones	44
2.5 Arreglo instrumental para los estudios de adsorción y desorción	46
2.6 Arreglo instrumental para el análisis de las muestras obtenidas durante el proceso de adsorción	49
2.7 Preparación y acondicionamiento de la resina	50
2.8 Estudio del proceso de adsorción del fenol en la resina XAD-4	53
2.9 Estudio del proceso de desorción del fenol de la resina XAD-4	56
2.10 Mediciones de la Velocidad promedio de flujo, del Volumen de fuga y del Volumen de desorción el fenol	57
<b>CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>61</b>
3.1 Ajuste de las curvas de ruptura obtenidas.	61
3.2 Selección del soluto de prueba	66
3.3 Efecto de la velocidad de flujo de la solución sobre la adsorción.	68
3.4 Efecto de la concentración de soluto en la solución de alimentación del influente sobre la adsorción.	73
3.5 Reproducibilidad	82
3.6 Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción.	85
3.7 Efecto del pH sobre la adsorción.	90
3.8 Efecto de la presencia de 4-Cloro fenol sobre la adsorción del fenol.	92
3.9 Curvas con diferente altura y volumen de lecho	94
3.10 Adsorción en muestras reales.	97
3.11 Desorción con metanol, hidróxido de potasio y metanol alcalinizado.	104

<b>CONCLUSIONES</b>	<b>109</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>113</b>

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Isotermas .....	12
Figura 2. Análisis de D en una isoterma.....	13
Figura 3. Variación del coeficiente de distribución en isotermas tipo I y III.....	14
Figura 4. Variación de D en isotermas cóncavas y convexas.....	15
Figura 5. Etapas del transporte de masa en la adsorción por adsorbentes porosos. ....	24
Figura 6. Reactor en lote simple. ....	26
Figura 7. Reactor en lote de múltiples pasos. ....	27
Figura 8. Reactor en lote múltiple a contracorriente .....	27
Figura 9. Reactor en lote continuo.....	28
Figura 10. Reactores en columna, a) en serie, b) en paralelo.....	29
Figura 11. Arreglo en columna en pulsos.....	30
Figura 12. Perfil de la concentración a lo largo de la columna. ....	32
Figura 13. Curva de ruptura en una columna de lecho fijo. ....	33
Figura 14. Ejemplo de regeneración de la resina XAD-4 cargada con fenol. ....	35
Figura 15. Estructura de resinas poliméricas: a) XAD-4 b) XAD-7 .....	36
Figura 16. Representaciones gráficas de adsorciones en superficies adsorbentes. ....	38
Figura 17. a) Arreglo instrumental base para el estudio de adsorción/desorción (fotografía)	
b)Arreglo instrumental base para el estudio de adsorción/desorción (esquema)	
c)Dirección del flujo en el arreglo instrumental .....	48
Figura 18. Arreglo instrumental para el estudio de adsorción/desorción a velocidades promedio	
de flujo elevadas. ....	48
Figura 19. Arreglo instrumental del equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución. ....	49
Figura 20. Sistema de extracción.....	50
Figura 21. Preparación de la columna .....	52
Figura 22. Retrolavado y medición del volumen de lecho de la resina.....	52
Figura 23. Determinación del volumen de fuga. ....	59
Figura 24. Cálculo del volumen de desorción. ....	60
Figura 25. Curvas de los frentes en elución y análisis frontal.....	62
Figura 26. Integración.....	64
Figura 27. Curvas de rupturas iniciales para fenol. ....	67
Figura 28. Curvas de ruptura a diferentes velocidades promedio de flujo.....	68
Figura 29. Gráfica de Volumen de fuga y Cantidad de soluto adsorbido a VL1 .....	70
Figura 30. Curvas de ruptura a diferentes concentraciones del influente.....	73
Figura 31. Volumen de retención en función de la concentración del influente. ....	74
Figura 32. Isotermas de adsorción calculadas a diferentes valores de VL .....	77
Figura 33. Concepto teórico de la simetría del frente de adsorción. ....	78
Figura 34. Valores para las isotermas.....	81
Figura 35. Gráfica de residuos.....	82
Figura 36. Reproducibilidad. ....	84
Figura 37. Curvas de ruptura a diferentes fuerzas iónica. ....	86
Figura 38. Curvas de ruptura a diferentes valores del pH en la disolución de alimentación. ....	91
Figura 39. Modificación de la curva de ruptura del fenol en presencia del 4-Cloro fenol.....	93
Figura 40. Curvas de ruptura de fenol con diferentes alturas de lecho .....	95

Figura 41. Curva de ruptura del fenol en una muestra de agua de pozo fortificada.....	98
Figura 42. Cromatograma de muestra de agua industrial.....	99
Figura 43. Curva de ruptura del fenol en una muestra de agua industrial.....	102
Figura 44. Desorción.....	105



## RESUMEN

Se realizó el estudio sistemático de la adsorción y desorción de fenol en la resina XAD-4 con el objeto de conocer su potencialidad en la remoción de contaminantes orgánicos de efluentes industriales mediante ciclos de adsorción-desorción. Se utilizó fenol como analito modelo por ser un contaminante prioritario muy usado en la industria, de carácter hidrofílico y por ende difícil de remover. Los parámetros evaluados fueron: concentración de fenol en el influente, velocidad de flujo, fuerza iónica, pH y presencia de otro analito más afín por la resina y en mayor concentración. La evaluación de la desorción se realizó utilizando metanol, hidróxido de sodio y metanol alcalinizado como regenerantes. Finalmente se evaluó el proceso adsorción-desorción de fenol en dos muestras reales: agua de pozo fortificada y un efluente industrial primario.



## SUMMARY

A systematic study for adsorption and desorption of phenol in XAD-4 resin was performed in order to know its capability to remove organic pollutants from industrial effluents by means of adsorption-desorption cycles. Phenol was used as model analyte due to its high occurrence as industrial pollutant, its hydrophilic character and therefore hard to be removed. The evaluated parameters were: phenol concentration in the inner stream, flow rate, ionic strength, and the presence of another analyte with more affinity by the resin and in higher concentration. Desorption evaluation was performed by using methanol, aqueous sodium hydroxide and alcalinized methanol as regenerants. Finally, the adsorption-desorption process for phenol was evaluated by using two real samples: spiked well water and an industrial effluent.



## INTRODUCCION

El amplio consumo de compuestos orgánicos tóxicos, como los fenoles y aminas aromáticas, en la fabricación de una gran variedad de productos de alto consumo (plásticos, colorantes, pinturas, desinfectantes, productos farmacéuticos, papel, etc.)<sup>1</sup> ha tenido como consecuencia adversa la presencia de cantidades no despreciables de estos compuestos, o algunos de sus derivados, en los efluentes de la industria. La descarga de estas aguas residuales en las corrientes de agua naturales no sólo altera la flora y la fauna de ríos, lagos y costas marinas, causando graves daños a la economía del país, sino que representa un peligro potencial para la salud humana.

La preocupación actual por el cuidado del ambiente ha dado como resultado en muchos países el establecimiento de normas estrictas que regulan las concentraciones máximas aceptables de productos orgánicos tóxicos en las aguas de desecho industriales. Algunas de estas normas son muy exigentes tanto para las técnicas analíticas empleadas en el monitoreo de los efluentes como para los procedimientos de tratamiento de aguas que deberán ponerse en ejecución para su cumplimiento.

Con respecto al aspecto analítico, en el Laboratorio de Cromatografía de Líquidos de la División de Estudios de Posgrado de esta Facultad, se ha estado trabajando en los últimos años en el desarrollo de nuevos métodos para el análisis de contaminantes orgánicos traza (fenoles, hidrocarburos poliaromáticos, bencidinas, etc.) en aguas subterráneas y superficiales. La metodología empleada en estos trabajos está basada en el uso de sistemas de extracción en fase sólida, uni o multidimensionales para la recuperación, preconcentración y aislamiento de los

contaminantes orgánicos. El acoplamiento en línea del proceso de preparación de muestra con el sistema de análisis (Cromatografía de líquidos de alta resolución, HPLC por sus siglas en inglés), ha permitido el desarrollo de métodos rápidos, sensibles, confiables y automatizables que facilitan el monitoreo regular de los microcontaminantes orgánicos en el agua.

Por otra parte, es evidente que la eliminación de las sustancias orgánicas tóxicas en las aguas residuales de la industria empieza a ser, y será en los próximos años, uno de los factores determinantes en los costos de inversión y funcionamiento de las plantas. El procedimiento más conocido y utilizado para ello está basado en el paso de agua, previamente clarificada (mediante procesos que dependen esencialmente de las propiedades físicas de las impurezas como la floculación, cribado, sedimentación y filtración por arena)<sup>2</sup>, a través de un lecho de carbón activado que permite efectivamente, adsorber la mayor parte de estas sustancias<sup>3</sup>. Sin embargo, la regeneración del carbón activado es sumamente difícil y costosa por lo que, a la larga, la disposición de estos residuos sólidos saturados de compuestos orgánicos tóxicos adsorbidos se convierte en un verdadero problema. Otros métodos como la extracción por disolventes<sup>4</sup>, requieren también de pasos adicionales de destilación, para la recuperación y reciclaje del extractante y de un cuidadoso diseño para evitar que los mismos reactivos y disolventes empleados en el proceso se conviertan en una fuente de contaminación. Finalmente, otras alternativas que se estudian para el tratamiento de efluentes son la ultrafiltración por membranas<sup>3</sup> y el uso de lechos o columnas empacadas con materiales poliméricos del tipo de las resinas estireno-divinilbenceno<sup>5,6</sup> o de intercambio iónico que ya se han aplicado a nivel industrial. Varios trabajos se han presentado utilizando estas resinas para preconcentraciones donde factores como

por ejemplo, la velocidad de flujo no son controladas, por lo que se obtienen rendimientos bajos.

El diseño de sistemas de tratamiento de efluentes que incorporen el uso de resinas para la remoción de compuestos orgánicos pasa, necesariamente, por un estudio previo de los procesos de adsorción y desorción en estos materiales. Cabe mencionar que en el mercado existen una serie de resinas no iónicas del tipo poliestireno-divinilbenceno y del tipo polimetacrilato, comercializadas bajo el nombre genérico de resinas XAD (Rohm and Haas), que han sido utilizadas en procesos industriales, tanto en lote como en columna, con diversos fines como: decoloración de soluciones acuosas, remoción de grasas, de nitrógeno orgánico y otros compuestos de sistemas acuosos, recuperación de materia prima (compuestos orgánicos) en las aguas de procesos para su reciclado, etc. Estas resinas presentan la ventaja de ser reutilizables una vez que los compuestos adsorbidos en ellas son removidos mediante un proceso de desorción adecuado.

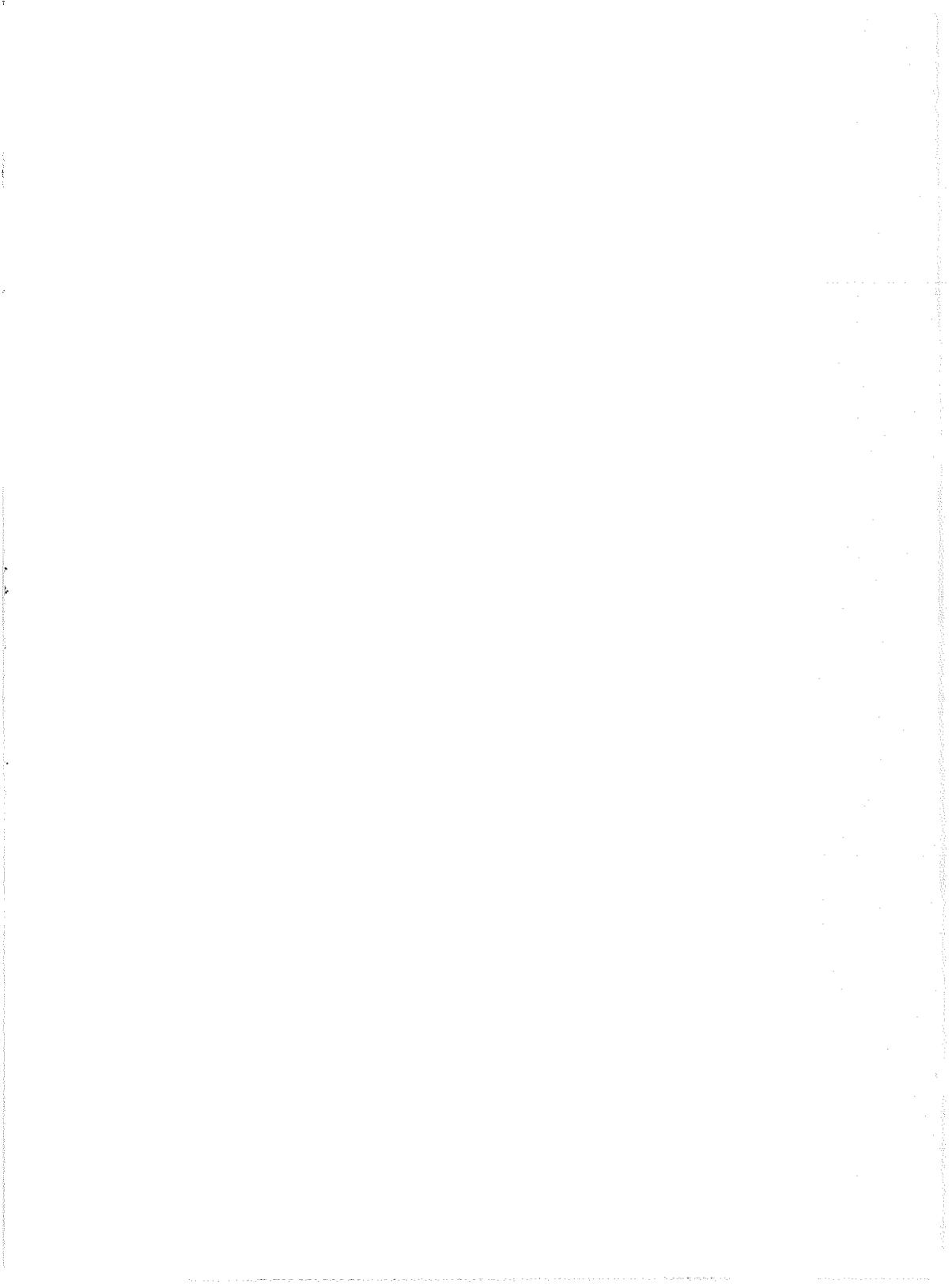
Considerando lo anterior y aprovechando la experiencia que se tiene en el laboratorio por el uso y diseño de sistemas de extracción en fase sólida con fines analíticos, en este trabajo nos hemos propuesto realizar un estudio sistemático de la adsorción y desorción de un compuesto orgánico modelo, el fenol, en una columna empacada con la resina XAD-4, a partir de una matriz acuosa. Nuestra meta final es que los datos obtenidos puedan servir de base para que, expertos en el área correspondiente, analicen y consideren seriamente la posibilidad de incluir este material regenerable en sistemas de tratamiento de aguas.



## OBJETIVO

Estudiar la factibilidad de uso de la resina XAD-4 para la remoción de contaminantes orgánicos en aguas tratadas, naturales y de efluentes industriales mediante el estudio de los procesos de adsorción y desorción de un soluto modelo bajo condiciones experimentales controladas que permitan la evaluación de los diferentes factores que influyen en estos procesos.

Observar el comportamiento de la resina XAD-4 con muestras reales utilizando las condiciones establecidas como óptimas.



# CAPITULO 1. GENERALIDADES

## 1.1. Generalidades sobre el proceso de adsorción <sup>7,8,9</sup>

El uso de sólidos para la remoción de sustancias de medios gaseosos o líquidos ha sido reportado desde tiempos antiguos. Este proceso conocido como **adsorción** involucra el reparto preferencial de sustancias de la fase líquida o gaseosa hacia la superficie de un sustrato sólido. Los fenómenos de adsorción son operativos en la mayoría de los sistemas físicos, biológicos y químicos, y las operaciones de adsorción empleando sólidos tales como el carbón activado son de amplia utilización para la purificación de aguas y aguas residuales en aplicaciones industriales, especialmente para aguas contaminadas con sustancias orgánicas que son resistentes a tratamientos biológicos. En general para tratamientos de fases líquidas los procesos de adsorción son aplicables a decoloración o secado de fracciones del petróleo; remoción de olores, colores o sabores de aguas potables; decoloración de aceites vegetales y animales y clarificación de bebidas y preparados farmacéuticos entre otros.<sup>9</sup>

El proceso de adsorción involucra la separación de una sustancia de una fase seguida por su aumento en concentración o acumulación en la superficie de otra. La fase que adsorbe recibe el nombre de **adsorbente** y al material concentrado o adsorbido se le denomina **adsorbato**.

Los diferentes tipos de adsorción se ilustran gráficamente en las isotermas de la figura 1, donde los términos  $c_e$  y  $q_e$  representan las concentraciones al equilibrio de una sustancia en cada una de las dos fases contiguas, siendo  $q_e$  la

cantidad de adsorbato asociada con una unidad de peso del adsorbente sólido y  $c_e$  la concentración del adsorbato en el fluido de donde ha sido parcialmente removido. Una isoterma es una expresión matemática que describe el equilibrio de adsorción del adsorbato entre las fases. Dado que el trabajo que se presenta se refiere a la evaluación de la capacidad de una resina para remover un analito de una matriz acuosa, únicamente se tratarán las generalidades para la adsorción en un sistema sólido-líquido, si bien la teoría es similar en otros sistemas.

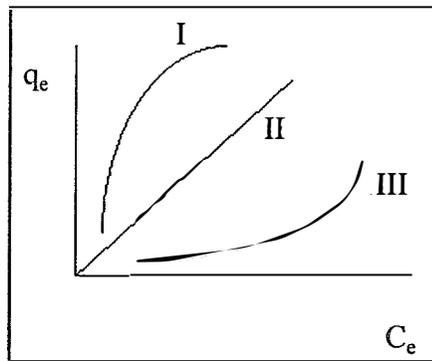


Figura I. Isotermas

Las curvas I y III indican relaciones no lineales características de adsorción favorable y desfavorable respectivamente. La curva II representa una separación lineal la cual es más característica de procesos de **absorción**, en los cuales se implica la retención de un compuesto DENTRO de la matriz del sólido, (o sea el llenado de los poros en el sólido)<sup>10</sup>, a diferencia de la adsorción donde el compuesto, ya sea gas, líquido o sólido, se adhiere sobre la superficie del sólido por un enlace con la superficie, el cual generalmente se prefiere sea débil y reversible.

En la adsorción el equilibrio de distribución de la especie entre las dos fases está representado por un cociente de concentraciones constante bajo ciertas condiciones, el cual es característico de dicha especie para una combinación dada adsorbente-fase líquida, así para las isothermas mostradas en la figura 1 se puede expresar un coeficiente de distribución D como:

$$D = \frac{q_e}{C_e}$$

La relación anterior expresada en forma lineal es:

$$q_e = D \cdot C_e$$

lo que corresponde a una línea recta con ordenada al origen igual a cero y pendiente igual a D. Así, para una concentración dada, la pendiente de la línea recta que pase por el origen e intersecte a la isoterma en el punto "a" (figura 2) corresponderá al valor del coeficiente de distribución de la especie a esa concentración. Es evidente que D es constante en todo el intervalo de concentraciones en el caso de isothermas lineales. Para las isothermas cóncavas y convexas D varía con la concentración. Sin embargo, en ambos casos las curvas presentan una porción lineal en la región de muy bajas concentraciones en donde el coeficiente de distribución es constante.

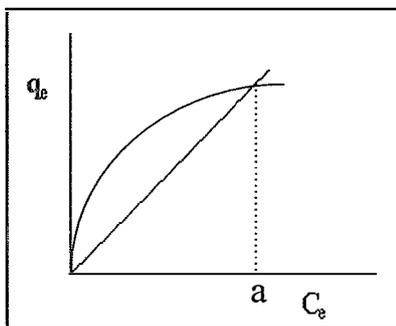


Figura 2. Análisis de D en una isoterma.

Esta región lineal de la isoterma es de principal interés en separaciones analíticas. Las isotermas de distribución lineales son equivalentes a la ley de Henry para equilibrios gas-líquido y a la ley de distribución de Nernst en el caso de los equilibrios líquido-líquido.

Las curvas tipo I (convexas) son características de adsorciones con equilibrios de reparto favorables que los hacen factibles para aplicaciones, a bajas concentraciones. Sin embargo, puede suceder que una isoterma cóncava (tipo III) resulte, bajo ciertas condiciones, más favorable para la adsorción que una convexa.

Obsérvese la figura 3, conforme la concentración se incrementa, al trazar diferentes rectas que parten del origen a intersectar varios puntos sobre las isotermas se van incrementando las pendientes en el caso de las isotermas cóncavas y disminuyendo con las convexas.

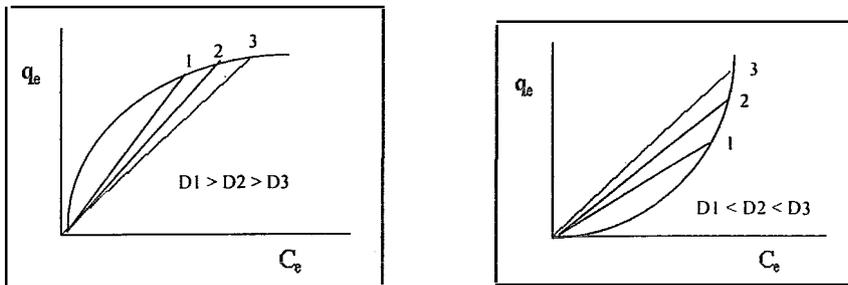
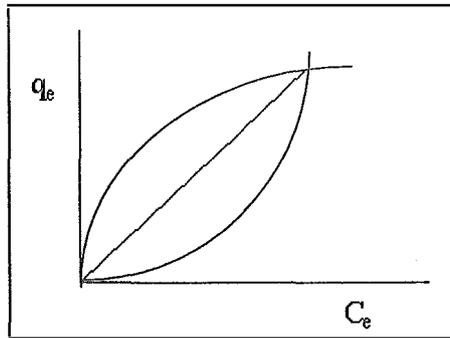


Figura 3. Variación del coeficiente de distribución en isotermas tipo I y III.

Así, es posible que exista un valor de concentración a partir del cual sea más eficiente el uso de un sistema que presente una isoterma cóncava, aunque no son comunes estos casos (figura 4).



**Figura 4. Variación de  $D$  en isothermas cóncavas y convexas.**

## **1.2 Principios de adsorción<sup>7</sup>**

Las preguntas centrales a ser contestadas al determinar la factibilidad de un sistema de adsorción son: ¿cuánto adsorbato puede ser removido por unidad de peso de adsorbente? y ¿cuánto tiempo tomará para que esto pueda ocurrir? Dicho de otra manera ¿cuál es la capacidad de adsorción y cuánto tiempo de contacto se requiere para remover el adsorbato de la solución? Así mismo, es necesario conocer cuál es el tiempo de vida del adsorbente o sea, cuántas veces puede ser repetida la operación.

A continuación se describirán de forma breve algunos de los factores que tienen impacto apreciable al diseñar procesos de adsorción.

### **a) Interacciones de superficie**

La adsorción en una superficie o interfase es el resultado de las fuerzas de enlace de átomos individuales, iones o moléculas de un adsorbato y la superficie del sólido. Todas estas fuerzas tienen su origen en interacciones electromagnéticas. Se tienen cuatro tipos principales de adsorción: de intercambio, física, química y específica.

La adsorción de intercambio es más conocida como intercambio iónico, involucra interacciones eléctricas entre las especies iónicas y los sitios de carga opuesta en la superficie de un adsorbente. La adsorción física resulta de la acción de fuerzas de van der Waals, las cuales involucran fuerzas de London y fuerzas electrostáticas clásicas<sup>11</sup>. La adsorción química (quimisorción) involucra una reacción entre un adsorbato y el adsorbente, dando como resultado un cambio en la forma química del adsorbato. La quimisorción es generalmente más fuerte que la derivada de las fuerzas físicas de van der Waals. La unión de moléculas de adsorbato a grupos funcionales en la superficie del adsorbente puede dar como resultado interacciones específicas sin transformar al adsorbato. Estas interacciones denominadas como “adsorciones específicas” exhiben energías de enlace con un rango que va desde los valores típicos en adsorciones físicas hasta las elevadas energías involucradas en la quimisorción.

El grado de adsorción se ve fuertemente influenciado por la solvofobicidad o liofobicidad de un compuesto, esto es, su “disgusto” por, o su insolubilidad en el disolvente. A mayor solvofobicidad con respecto a un disolvente dado, es mayor la tendencia de un adsorbato a pasar del seno de este disolvente a las interfases con otras fases. En estos procesos las implicaciones termodinámicas han sido

analizadas en uno de los trabajos que enfocan los procesos de adsorción hacia el carbón activado.<sup>7,12</sup>

Dentro de los parámetros específicos de un adsorbato que afectan la adsorción en un sistema dado tenemos: la concentración, el peso molecular, el tamaño molecular, la estructura molecular, polaridad de la molécula, configuración y la presencia de adsorbatos competitivos. En el adsorbente, los factores más importantes que determinan la capacidad de adsorción y la velocidad con que se alcanza el equilibrio incluyen: el área superficial, la naturaleza fisicoquímica de la superficie, la disponibilidad de la superficie para adsorber moléculas o iones, el tamaño físico y la forma de las partículas del adsorbente. Dentro del sistema, factores tales como temperatura, pH y fuerza iónica también pueden tener una influencia notable.

### ***b) Propiedades adsorbato-adsorbente<sup>7</sup>***

Existe una relación inversa entre el grado de adsorción de una sustancia que se encuentra en un disolvente y su solubilidad en éste. Por ejemplo, la solubilidad en agua de compuestos orgánicos para un grupo químico en particular decrece con el incremento del tamaño molecular o el peso, dado que los compuestos tienen una mayor superficie hidrocarbonada; a su vez, la adsorción de soluciones acuosas se incrementa conforme se asciende en una serie homóloga.

El tamaño molecular puede afectar la velocidad de adsorción si el transporte de masa se encuentra controlado por difusión intrapartícula. En los adsorbentes porosos, generalmente la adsorción es más rápida entre mas pequeña es la molécula, sin embargo esto no contradice la regla mencionada en el párrafo

anterior, dado que para moléculas muy grandes la afinidad por el adsorbente puede ser “ocultada” y la capacidad de adsorción disminuida si las moléculas no pueden penetrar a los poros o caminos dentro del adsorbente. Las consideraciones anteriores sólo pueden ser generalizadas dentro de una clase química en particular o en series homólogas; por ejemplo, las moléculas grandes de una clase química pueden adsorberse más rápidamente que las más pequeñas de otra familia si en el primer caso se encuentran involucradas energía de adsorción elevadas.

Por otra parte, muchos compuestos orgánicos pueden existir como especies iónicas bajo condiciones apropiadas de pH, por lo que el cambio de propiedades físicas y químicas al encontrarse ionizadas afecta su adsorción.

### ***c) Propiedades del adsorbente***

La adsorción es un fenómeno de superficie por lo que muchos adsorbentes comerciales diseñados para aplicaciones prácticas a gran escala se caracterizan por grandes áreas superficiales. El área superficial y la relación entre área y tamaño del poro son generalmente determinantes primarios en la capacidad de adsorción. La naturaleza del área superficial intrapartícula afecta marcadamente los tipos de interacciones de adsorción que operarán para un adsorbente, esto es un factor de distinción importante entre los carbones activados y los adsorbentes sintéticos.

### 1.3 Equilibrio de adsorción

La adsorción de una sustancia de una fase a la superficie de otra en un sistema específico, nos lleva a una distribución, definida termodinámicamente, de esa sustancia entre las fases cuando el sistema alcanza el equilibrio. La forma habitual de representar esta distribución, como ya se vió antes, consiste en expresar la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de peso del adsorbente,  $q_e$ , como una función de la concentración residual en condiciones de equilibrio,  $c_e$ , de la sustancia que permanece en la solución. Una expresión de este tipo se denomina **isoterma de adsorción** y relaciona el equilibrio de distribución de adsorción con la concentración de adsorbato en solución a una temperatura constante. Comúnmente la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de peso del adsorbente se incrementa al aumentar su concentración en la fase líquida pero no de forma proporcional, esto es ilustrado en las curvas I y III de la figura 1. Una fórmula general para correlacionar el equilibrio de adsorción ha sido presentado por Fritz y Schlunder<sup>8</sup>, pero las simplificaciones de esta ecuación nos llevan a algunas de las relaciones ya bien conocidas que a continuación se discuten.<sup>8</sup>

#### **a) Modelo Lineal**<sup>7</sup>

Es el modelo más simple en donde se considera que la ecuación que describe la adsorción tiene la forma

$$q_e = K \cdot C_e \quad (11)$$

donde K es el coeficiente de distribución. La ventaja de este modelo radica en que se describe la adsorción en función del parámetro K y en su simplicidad. Si bien para ciertos datos experimentales puede ser válido este modelo, no debe de

utilizarse para extrapolar más allá de los límites del propio grupo de datos en particular.

### ***b) Modelo de Langmuir<sup>7</sup>***

Este modelo fue desarrollado originalmente para adsorción de gases sobre sólidos asumiendo que la energía de adsorción es constante e independiente de la superficie cubierta por el adsorbato; esto es, la adsorción ocurre en sitios localizados sin interacción entre las moléculas de adsorbato, y llega a un valor máximo cuando se cubre la superficie con una monocapa de adsorbato.

La ecuación que representa este modelo de adsorción se deriva considerando la cinética de condensación y evaporación de moléculas de gas por unidad de superficie sólida. Si se representa como  $\theta$  la fracción de la superficie del adsorbente cubierta por una monocapa de adsorbato, entonces la velocidad de evaporación desde la superficie es proporcional a  $\theta$ ,  $K_d \theta$ , por lo que se puede establecer que la velocidad de condensación de las moléculas de gas en la superficie es a su vez proporcional a la fracción de sitios que permanecen libres,  $1 - \theta$ , y a la presión absoluta del gas,  $P$ , la cual determina la velocidad a la que las moléculas entran en contacto con la superficie,  $K_a P \cdot (1 - \theta)$ . Al igualar estas dos velocidades para las condiciones de equilibrio tenemos que:

$$K_d \theta = K_a P \cdot (1 - \theta) \quad (1)$$

donde  $K_d$  y  $K_a$  son constantes de velocidad para la evaporación y condensación respectivamente.

La fracción cubierta  $\theta$  es por lo tanto:

$$\theta = \frac{K_a \cdot P}{K_d + K_a \cdot P} = \frac{b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (2)$$

El coeficiente de adsorción  $b = K_a/K_d$  se encuentra relacionado a la entalpía de adsorción ( $\Delta H$ ) por

$$b = b_0 \cdot e^{-\Delta H/RT} \quad (3)$$

donde  $b_0$  es una constante relacionada con la entropía.

Para un sistema sólido-líquido la ecuación 2 se escribe usualmente como:

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4)$$

donde  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente,  $Q$  es la concentración en la fase sólida que corresponde al recubrimiento de todos los sitios disponibles, o sea la capacidad límite de adsorción y  $C_e$  es la concentración residual en la fase líquida. La ecuación 4 puede ser escrita de diversas formas a fin de linealizarla para facilitar el ajuste con datos experimentales, dependiendo de los parámetros a evaluar en cada cálculo en particular, un ejemplo de esto es la ecuación 5.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{C_e}{Q} \quad (5)$$

### c) Modelo de Freundlich<sup>7</sup>

Si bien los modelos anteriores contienen bases teóricas, con frecuencia estas isotermas no describen adecuadamente resultados experimentales principalmente en los sistemas líquido-sólido. Freundlich encontró que el equilibrio de adsorción puede describirse mejor con la ecuación:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (9)$$

donde  $K_f$  y  $1/n$  son constantes características. La ecuación 9 se linealiza en forma logarítmica:

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (10)$$

a fin de ajustar adecuadamente los datos. Freundlich intentó darle un significado físico riguroso a los parámetros  $K_f$  y  $1/n$  si bien no lo logró. Sin embargo, el valor de  $K_f$  se puede considerar como indicador relativo de la capacidad de adsorción mientras que  $1/n$  es indicativo de la energía o de la intensidad de la reacción. Se asume que en el adsorbente existen diferentes energías de adsorción no igualmente disponibles.<sup>8</sup> Se han hecho intentos para justificar la ecuación de Freundlich como un caso especial de la ecuación de Gibbs. Este tipo de isoterma es de las que mejor ajusta en los sistemas líquido-sólido y gas-sólido.

### d) Modelo BET<sup>7</sup>

Una extensión al modelo de Langmuir fue propuesta por Brunauer, Emmett y Teller (BET) a fin de incluir fenómenos de adsorción multicapas. Se asume principalmente que cualquier capa no necesita estar completa antes de que otras capas subsecuentes se puedan formar. La primera capa de moléculas se adhiere a la

superficie con una energía comparable al calor de adsorción para la unión de monocapa, y las subsecuentes capas son esencialmente reacciones de condensación. Si se asume que las capas que se encuentran más allá de la primera tienen iguales energías de condensación, la ecuación para la isoterma BET se expresa como:

$$q_e = \frac{B \cdot C_e \cdot Q}{(C_e - C_s) [1 + (B-1)(C_e / C_s)]} \quad (6)$$

donde  $C_s$  es la concentración de saturación (solubilidad límite) del soluto y  $B$  es una constante que expresa la energía de adsorción. La ecuación BET se puede linealizar de forma que se facilite su aplicación:

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) \cdot q_e} = \frac{1}{B \cdot Q} + \left( \frac{B - 1}{B \cdot Q} \right) \left( \frac{C_e}{C_s} \right) \quad (7)$$

### e) Modelo de Gibbs<sup>7</sup>

La ecuación de Gibbs considera el cambio en la concentración superficial necesaria para lograr un balance termodinámico entre dos fases homogéneas. La mayoría de las sustancias no polares tienden a reducir la tensión interfacial del agua por acumulación en un límite de la fase y acumulando el área de la interfase lo que es preferencial a otros medios de lograr el equilibrio. La ecuación de Gibbs tiene la forma:

$$\Gamma = - \frac{C_e \cdot d\gamma}{RT \cdot dC_e} \quad (8)$$

donde  $\Gamma$  es la concentración del exceso superficial (cantidad de material adsorbido en la superficie en exceso de la que existe en el seno de la fase) y  $\gamma$  es la tensión superficial. La ecuación de Gibbs es utilizada con poca frecuencia en la práctica

por la dificultad y la incertidumbre de las medidas requeridas para su aplicación, además de que la mayoría de las consideraciones fundamentales involucradas en el desarrollo del modelo no aplican a cuestiones prácticas.

### 1.4 Velocidad de adsorción

Existen tres etapas de transportes de masa consecutivos asociados al proceso de adsorción desde una solución hasta un adsorbente poroso, éstas se ilustran en la figura siguiente:

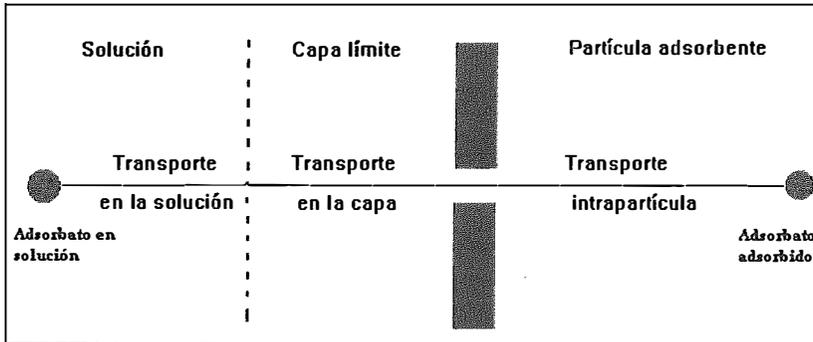


Figura 5. Etapas del transporte de masa en la adsorción por adsorbentes porosos.

#### 1ª. Etapa: transporte desde la solución

Generalmente rápido dados los procesos de mezclado y convección asociados. En la práctica implica el transporte de masa en el seno de la solución.

## 2ª. Etapa: Transporte en la capa límite o difusión externa

Involucra la difusión del soluto a través de una hipotética capa, hasta una región inmediata a la partícula de adsorbente. Se encuentra gobernado por la difusión molecular y, en caso de fluido turbulento, por la difusión en remolino la cual controla el espesor de la capa límite.

## 3ª. Etapa: Transporte intrapartícula

Es la difusión del soluto dentro del poro del adsorbente y sobre las paredes del poro hasta un sitio de adsorción activo.

Involucra dos procesos de transferencia de masa que actúan en paralelo:

- a) Difusión en el poro
- b) Difusión en la superficie

El modelo para difusión en el poro considera la difusión del soluto dentro de los poros vacíos intrapartícula adsorbiéndose en los sitios vacantes en las paredes laterales del poro. El modelo de la difusión en la superficie asume la adsorción móvil sobre la superficie del sólido.

## 1.5 Sistemas de reactores<sup>7,13</sup>

En general se pueden describir 2 tipos de procesos, el primer tipo lo constituyen los efectuados en lote, es decir donde se pone el adsorbente en contacto directamente con el fluido durante un tiempo establecido. El segundo tipo se realiza en columna, donde el fluido va pasando a través de una columna empacada con el adsorbente.

En lote

### 1.- Simple

El adsorbente se pone en contacto con el fluido y se mezcla en un reactor. Después del tiempo de contacto requerido se separa el adsorbente del fluido.

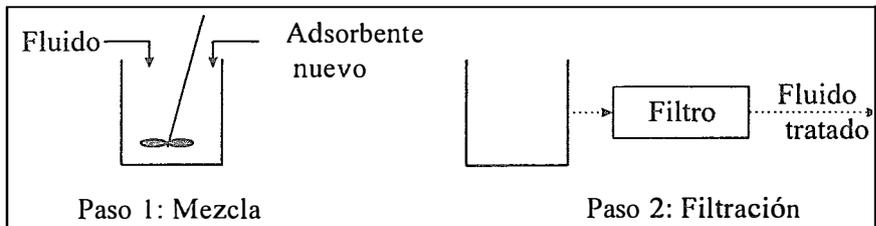


Figura 6. Reactor en lote simple.

### 2.- De pasos múltiples

El fluido, después de pasar por una primera etapa de contacto con el adsorbente, se pone en contacto de nuevo con adsorbente fresco en otro lote.

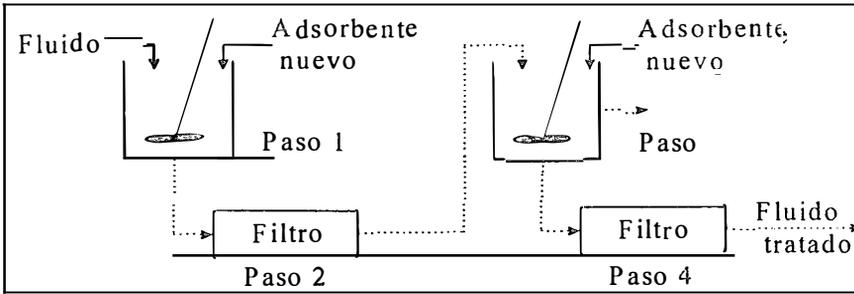


Figura 7. Reactor en lote de múltiples pasos.

### 3.- Múltiple a contracorriente

El fluido se pone en contacto inicialmente con adsorbente que ya ha sido utilizado una vez, después de este segundo uso el adsorbente pasa a regeneración o se desecha según el caso, y el fluido se pone en contacto con adsorbente nuevo, el cual una vez utilizado pasa a ser el adsorbente del primer contacto.

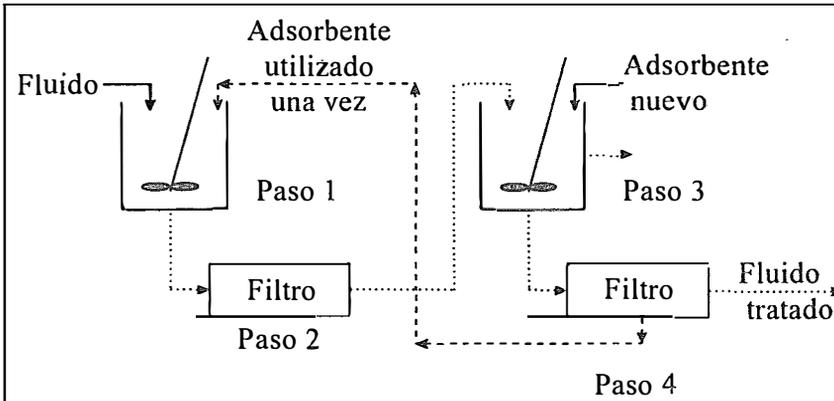


Figura 8. Reactor en lote múltiple a contracorriente

## 4.- Continuo

El tanque donde se pone en contacto el fluido con el adsorbente se conecta en serie con un filtro de forma que la alimentación de las fases y su subsecuente separación se pueda realizar en forma continua.

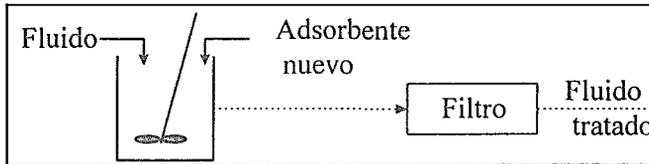


Figura 9. Reactor en lote continuo.

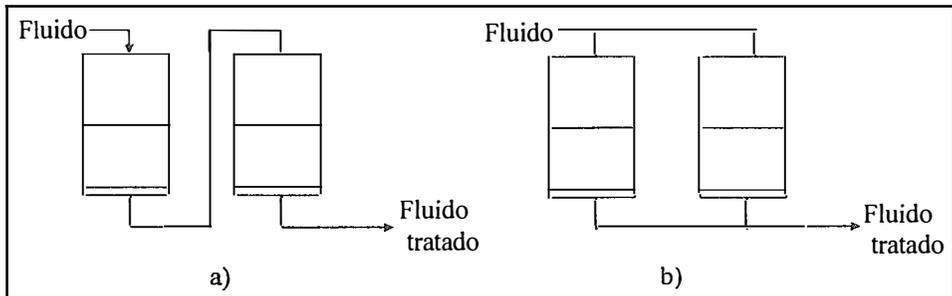
## En Columna

## 1.- Lecho fijo

Una columna se empaca con el adsorbente y se hace pasar a través del fluido a tratar. Se pueden realizar ciertos arreglos con el uso de lechos fijos.

a) En serie: El efluente del primer lecho pasa al segundo, si es necesario se pueden adicionar más lechos en serie. La ventaja de este arreglo es que el lecho inicial puede cargarse más completamente. En un arreglo de este tipo se remueve el primer lecho cuando la concentración de adsorbato en el efluente de la serie completa excede el valor establecido como máximo permitido. El segundo lecho asume el lugar del primer lecho y un lecho con resina nueva se coloca al final de la serie.

b) En paralelo: El efluente de todas las columnas se mezcla, tomando la concentración del adsorbato en éste efluente compuesto como la concentración global del sistema. Los lechos se van cambiando de forma intercalada, por lo que se tendrán una serie de lechos cargados en forma no homogénea. Este tipo de sistema es común al trabajar con grandes volúmenes de lecho.



**Figura 10. Reactores en columna, a) en serie, b) en paralelo.**

## 2.- Forma de pulsos

Se trabaja con el fluido entrando en dirección contraria a lo acostumbrado, es decir se trabaja con el fluido entrando por la parte inferior de la columna y saliendo por la parte superior de ésta. Cuando la concentración de adsorbato en el efluente llega al valor predeterminado, sólo la región que se encuentra más exhausta (a la entrada del lecho) se remueve y se agrega adsorbente regenerado o nuevo por el lado opuesto de la columna.

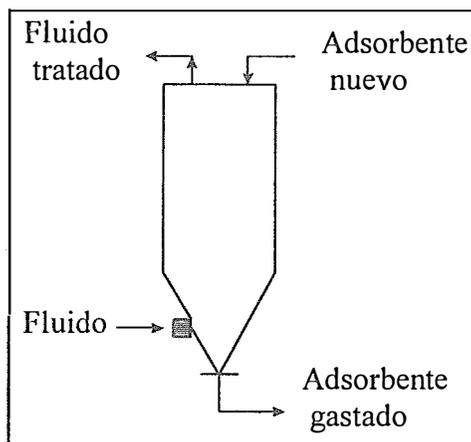


Figura 11. Arreglo en columna en pulsos.

## 1.6 Características de la adsorción en columna

El más utilizado y uno de los más eficientes arreglos para operaciones de adsorción es el conocido como lecho fijo donde, como ya se explicó antes, el reactor consiste de una cama de adsorbente empacado en una columna. Dado que el fluido con el adsorbato pasa a través de este lecho, la adsorción de éste se lleva a cabo y un efluente libre del compuesto sale de la columna.

Para el diseño de un sistema de adsorción se debe tomar en cuenta las velocidades de adsorción así como el equilibrio para el sistema adsorbato/adsorbente. Se dispone de dos métodos, se denominan como aproximaciones “micro” y “macro”<sup>14</sup>. En la primera, el diseñador utiliza como aproximaciones coeficientes de transferencia de masa y las ecuaciones de difusión disponibles para cada una de las resistencias encontradas la cuales deben considerarse como componentes de transferencia desde la solución hasta la “capa

límite” sobre las partículas del adsorbente, y eventualmente al sitio de adsorción. Los coeficientes de transferencia de masa proveen la guía en el mecanismo por el cual la adsorción ocurre, pero estos no son sencillos de determinar siendo tediosos para usar en procedimientos de diseño.<sup>11,15</sup> Con el concepto de zona de transferencia de masa, se hace una aproximación “macro” a la transferencia de masa como resistencia total del sistema. Este modelo es particularmente adecuado para la determinación rápida y la correlación de datos a fin de simplificar los procesos de diseño, este concepto es el que se sigue por su aplicabilidad práctica.

La porción del lecho cerca de la entrada del influente está continuamente en contacto con la solución que contiene una concentración elevada de adsorbato, mientras que las subsecuentes porciones son expuestas progresivamente al adsorbato que no se ha adsorbido en las primeras porciones del lecho. Así, el adsorbato llega a su límite de carga en el sólido al principio de la columna primeramente y después empieza a adsorberse en las regiones siguientes del lecho.

La parte de la columna que muestra un gradiente de concentración de adsorbato en la fase líquida en contacto con el adsorbente desde cero a la concentración en el influente se le conoce como zona de transferencia de masa (ZTM) y como su nombre lo indica es la parte activa del lecho donde la adsorción se lleva a cabo (ver figura 12).

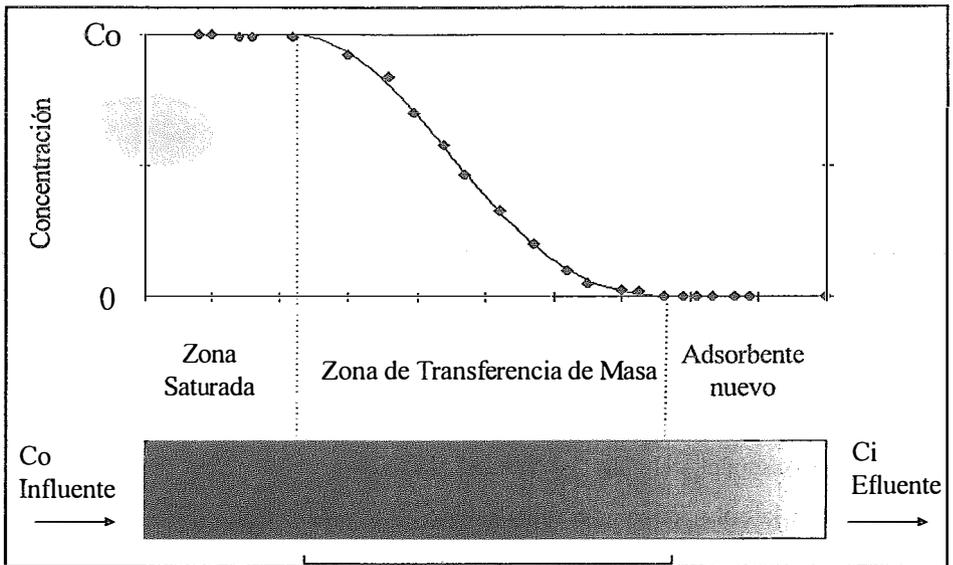


Figura 12. Perfil de la concentración a lo largo de la columna.

La concentración del adsorbato en el sólido cambia continuamente a través de esta parte del lecho desde cero al comienzo de la ZTM hasta la concentración de equilibrio. Conforme la parte saturada del lecho se incrementa, la ZTM viaja en el sentido en que el fluido se mueve, y, eventualmente, sale de la columna. Esto da un incremento de concentración del soluto en el efluente ( $C$ ) conforme pasa el tiempo. Si se traza la gráfica de  $C$  en función del tiempo, obtenemos lo que se conoce como frente de migración del soluto o bien una **curva de ruptura o de fuga**, (ver figura 13). En el **punto de ruptura**, la concentración en el efluente alcanza un valor que es el límite máximo permitido y que se llama **concentración de ruptura o de fuga ( $C_r$ )**; el tiempo transcurrido desde el inicio del proceso hasta que se alcanza este punto recibe el nombre de **tiempo de ruptura o de fuga ( $t_r$ )** y el volumen de efluente se denomina **volumen de ruptura**. Cuando la concentración en el efluente alcanza su máximo, el cual es teóricamente igual a la concentración

en el influente ( $C_0$ ), se considera que el lecho ha quedado exhausto o cargado. La concentración, el tiempo y el volumen cuando el lecho ha quedado exhausto ( $C_e$ ,  $t_e$  y  $V_e$ ) se definen de forma similar a los del punto de ruptura. La escala del tiempo puede ser descrita en términos de cantidad de influente tratado expresado como volumen o como masa. En la práctica, generalmente se prefiere referir estos parámetros al lecho del adsorbente en la columna. Así, definiendo a **Un Volumen de lecho** (UN VL o UN BV por sus siglas en inglés, *bed volume*) como el volumen que ocupa el adsorbente en la columna, por ejemplo, si tenemos un lecho de  $5 \text{ cm}^3$  y a un tiempo determinado han pasado por la columna  $175.5 \text{ cm}^3$  de la fase líquida a tratar, entonces podemos decir que han pasado por la columna  $(175.5 \text{ cm}^3 / 5 \text{ cm}^3) = 35.1$  Volúmenes de lecho (35.1 VL). Este valor depende del tiempo, por lo que será indistinto trazar la gráfica de concentración de soluto en el efluente,  $C$ , en función del tiempo, del volumen de efluente o de los Volúmenes de Lecho (VL) que han pasado a través de la columna. También se pueden trazar gráficas donde las ordenadas sean la fracción de adsorbato,  $\phi$ , (con respecto a la concentración en el influente,  $C_0$ ) que va saliendo en el efluente.

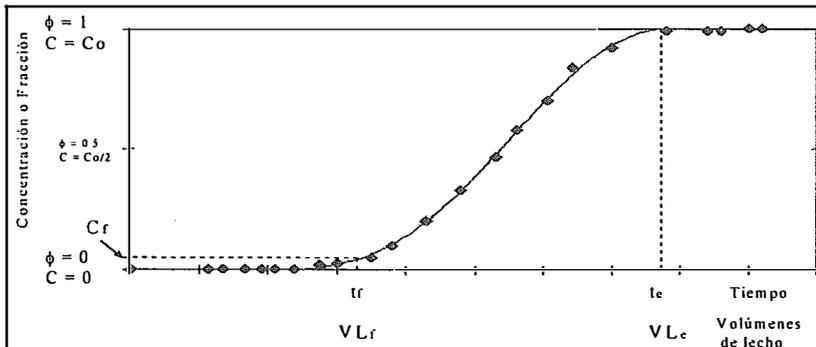


Figura 13. Curva de ruptura en una columna de lecho fijo.

Notemos finalmente que el uso del sistema de coordenadas  $\phi$  vs VL permite una mejor comparación de las curvas de ruptura trazadas a diferentes condiciones

experimentales ya que las escalas de los ejes son independientes de la concentración de soluto en el influente ( $C_0$ ), la velocidad de flujo de la solución y las dimensiones geométricas de la columna.

## 1.7 Desorción o Regeneración

Para regenerar un adsorbente es necesario provocar un cambio en el equilibrio de distribución del soluto a fin de lograr su remoción rápida y completa. Esto puede involucrar cambios en temperatura o presión o en el fluido que pasa por la columna. Cuando se utilizan adsorbentes poliméricos, la regeneración con disolventes orgánicos es particularmente efectiva dado que ocurren simultáneamente dos mecanismos:

- Una disminución en la tensión interfacial disolvente orgánico-adsorbente que se traduce en una mayor fuerza del fluido. Esto implica que el disolvente orgánico desaloja al soluto de la superficie del adsorbente más fácilmente que el agua.

- Una disminución de los efectos solvofóbicos del soluto y por lo tanto un aumento de su solubilidad en la fase líquida. Así, las fuerzas de solvatación del soluto en el disolvente orgánico pueden contrarrestar a las fuerzas de adsorción que mantienen al adsorbato adherido a la resina.

Una curva de elución, en la cual se traza la gráfica la concentración del adsorbato en el efluente durante la regeneración como una función del tiempo o del

volumen de disolvente de regeneración, describe la eficiencia de la desorción. (Ver de ejemplo la figura 14)

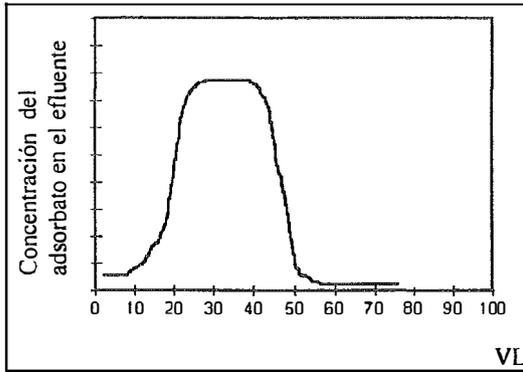


Figura 14. Ejemplo de regeneración de la resina XAD-4 cargada con fenol.

## 1.8 Resinas poliméricas

A finales de la década de los 50 ocurrió uno de los mayores avances en la química de los polímeros, fuertemente influenciado por la tecnología del intercambio iónico, se desarrollaron las resinas de intercambio macrorreticulares. En estas, la estructura tridimensional del polímero posee grandes poros (o estructura macrorreticular) que facilitan la difusión de las moléculas grandes al interior del grano de resina permitiendo el incremento de la velocidad de transporte de masa intrapartícula. Por otra parte, también se incrementó el grado de entrecruzamiento de la matriz polimérica para hacer a la resina menos susceptible a la oxidación y, por lo tanto, más duradera.

Otro avance importante se dió en la década de los 60s cuando se desarrollaron adsorbentes poliméricos de gran área superficial. Estos adsorbentes

poliméricos no contenían funcionalidad de intercambio iónico y podían ser preparados controlando el área superficial y la estructura del poro.

Dos familias de adsorbentes no iónicos se han desarrollado: una basada en la estructura de poliestireno entrecruzado y la otra en una estructura entrecruzada de polimetacrilato (ver figura 15).

Las resinas de poliestireno son hidrofóbicas y no se hinchan en el agua pero sí con disolventes orgánicos, por ejemplo con metanol estos polímeros se hinchan entre un 10-15% y con acetona entre 15-25% dependiendo de su grado de entrecruzamiento. Por comparación, el carbón activado, no sufre hinchamiento significativo con estos disolventes.

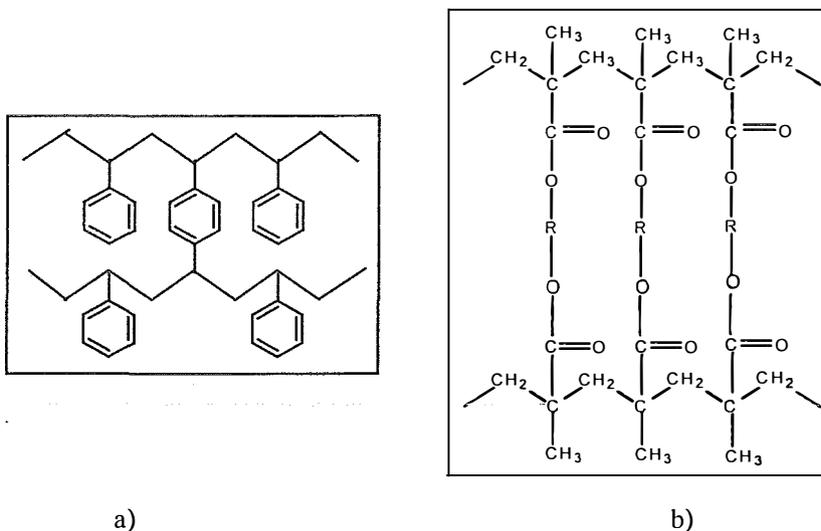


Figura 15. Estructura de resinas poliméricas: a) XAD-4 b) XAD-7

Dentro de las resinas no iónicas de este tipo se encuentran las denominadas XAD, las cuales pueden ser utilizadas para remover y/o recuperar fenoles,

plaguicidas clorados, antibióticos, grasas, nitrógeno orgánico y varios compuestos de sistemas acuosos.<sup>16</sup> Las resinas XAD-2 y XAD-4 pertenecen al tipo de resinas de poliestireno entrecruzadas, y las XAD-7 y XAD-8 a las de tipo metilacrilato entrecruzado.

Varios trabajos con estas resinas se han realizado a fin de probar su efectividad para la concentración de compuestos orgánicos contaminantes como alternativa a sistemas de extracción líquido-líquido<sup>17</sup> en métodos de cuantificación<sup>1,18</sup>, como empaques de HPLC<sup>19</sup> o como ensayos que prueban la efectividad de estos adsorbentes en su remoción de efluentes industriales,<sup>20,21,22</sup> si bien la mayoría de estos trabajos sólo han esbozado los factores que intervienen en la adsorción de éstos<sup>18</sup>. Los ensayos en columna son los más comunes dada la facilidad en aplicaciones de tipo industrial si bien uno de los estudios sistemáticos más interesantes se ha hecho en lote.<sup>23,24</sup>

### **1.9 Mecanismo de adsorción en las resinas poliméricas**

La característica principal de estas resinas es la naturaleza de sus diferentes superficies. El fenómeno de adsorción se produce en las resinas poliméricas principalmente por medio de fuerzas de van der Waals o fuerzas de tipo físico, si bien las interacciones dipolo-dipolo y de enlace de hidrógeno también son importantes.

No es posible predecir exactamente cuáles materiales serán adsorbidos por un adsorbente en particular. Sin embargo, el concepto general de que moléculas o porciones de moléculas hidrofóbicas o no polares son atraídas a superficies hidrofóbicas y materiales hidrofílicos o polares a superficies hidrofílicas y polares

es un concepto de gran utilidad. La representaciones gráficas de estas interacciones se muestran en la figura 16.<sup>13</sup>

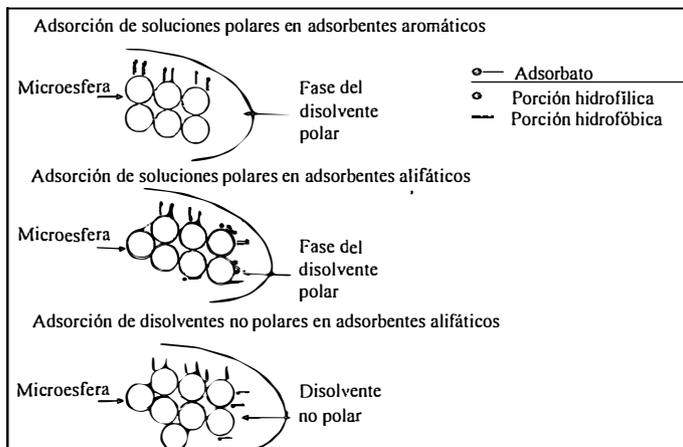


Figura 16. Representaciones gráficas de adsorciones en superficies adsorbentes.

En moléculas orgánicas que tengan tanto porciones hidrofóbicas como hidrofílicas, la región hidrofóbica será atraída por adsorbentes hidrofóbicos tales como XAD-2 y XAD-4. Esto es particularmente cierto para la adsorción de solutos en soluciones acuosas. Adsorbentes de polaridad o hidrofílicidad intermedia como el XAD-7 y XAD-8 puede atraer a moléculas con regiones hidrofílicas o hidrofóbicas. Así, tendremos el caso de que estos adsorbentes funcionarán bien adsorbiendo solutos hidrofóbicos del agua y solutos hidrofílicos de sistemas no acuosos. Estas descripciones si bien son útiles, sirven únicamente como guía, pudiéndose encontrar excepciones.

### 1.10 Características de la resina XAD-4

La característica principal de estas resinas es la naturaleza de sus diferentes superficies. La resina XAD-4 es un adsorbente polimérico que se encuentra en forma de pequeñas esferas blancas, es un polímero entrecruzado no iónico, con elevada área superficial de naturaleza aromática. Esta estructura da a este adsorbente una excelente estabilidad física, química y térmica, pudiéndose utilizar para ciclos adsorción-desorción ya sea en lotes o en columnas empacadas con la resina.

En la tabla 1 se resumen algunas de las características más importantes de la resina XAD-4. Este polímero es una buena opción para la adsorción de sustancias orgánicas de peso molecular relativamente bajo. Dentro de sus aplicaciones están

Tabla 1. Propiedades físicas de la resina XAD-4.

<b>Matriz</b>	Polímero aromático macroreticular entrecruzado
<b>Apariencia</b>	Esferas blancas translúcidas
<b>Tamaño de partícula</b>	0.3 - 1.2 mm (90% del total de las esferas de la resina debe entrar dentro de esta especificación)
<b>Densidad (resina seca)</b>	1.02 g/mL
<b>Área superficial</b>	800 m <sup>2</sup> /g mínimo
<b>Porosidad</b>	55% (V/V) mínimo
<b>Rango del tamaño de poro</b>	1-150 Å

la remoción de contaminantes orgánicos, plaguicidas, herbicidas de lechos acuosos, aguas de pozo y sistemas de vapor, así como el recobro de compuestos orgánicos de vapores provenientes de procesos industriales. También se aplica en

la recuperación de compuestos en fluidos corporales para su posterior identificación en química clínica.<sup>25</sup>

## CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Resumen

Se describe el procedimiento seguido para el estudio sistemático de la adsorción y desorción del fenol en la resina polimérica XAD-4 previamente acondicionada mediante extracción con disolventes empleando un sistema Soxhlet.

El trabajo se desarrolló haciendo pasar un influente, que contiene al soluto, a través de una columna de vidrio empacada con la resina. El efluente se monitorea por medio de un detector UV-Vis de longitud de onda fija con el fin de visualizar los cambios en la composición de éste, manifestados por desviaciones o perturbaciones en la línea base. De forma simultánea, se toman muestras que se analizan por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC del inglés High Performance Liquid Chromatography) para determinar cuantitativamente la fracción del analito que se fuga de la columna. A cada toma de muestra se mide el volumen de solución que ha pasado por el sistema.

En la segunda parte, una vez cargada la resina con el fenol, se procede a realizar la desorción utilizando el eluyente seleccionado. La desorción se monitorea con el detector UV-Vis de longitud de onda fija midiendo el volumen de disolvente que ha pasado por la columna a intervalos de tiempo periódicos.

## 2.2 Equipos y accesorios

El sistema para el estudio de la adsorción y desorción está constituido por los siguientes materiales.

Bomba peristáltica Watson-Marlow de 55 r.p.m. provista del cabezal .303 de la misma marca.

Columna de vidrio OMNI-FIT con pistón para adaptar la longitud. (1.50 cm d.i. x 15 cm  $L_{\text{máxima}}$ )

Detector Beckman UV-Vis de longitud de onda fija ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ).

Integrador Hewlett-Packard modelo HP3396

Tubería de silicón de varios calibres (d. i. = 0.8, 1.6, 3.2, 4.8 cm)

Tubería de teflón (0.062" d.i x 1/8" d.e. x 20" de largo)

Tubería capilar de PEEK

Válvula selectora manual de tres canales

El sistema de cromatografía de líquidos de alta resolución está constituido por:

Columna de acero inoxidable (150 x 4.6 mm d.i.) empacada con fase reversa Spherisorb ODS-2 de 5  $\mu\text{m}$  de diámetro de partícula.

Detector espectrofotométrico UV-Vis de arreglo de diodos SpectroMonitor 5000 de Thermo Separation Products.

Integrador Hewlett-Packard modelo 3396

Inyector de rizo Rheodyne 7125 con capacidad nominal de 20  $\mu\text{l}$ .

Sistema de bombeo Perkin-Elmer o Gilson

Otros accesorios utilizados fueron:

Baño de ultrasonido para degasificar disoluciones y fases móviles Sonicor modelo SC-100

Potenciómetro Corning modelo 220 con electrodo combinado de vidrio-calomel de Cole-Parmer, modelo 60640

Purificador y desionizador de agua Barnsted modelo NANOpure 04741

Sistema de extracción Soxhlet

Sistema de filtración de vidrio de Millipore modelo OMO27 con membrana de nylon con poro de 0.4  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Material común de laboratorio

### **2.3 Reactivos**

Todos los reactivos utilizados fueron grado R.A. (reactivo analítico, excepto donde se indique lo contrario), la pureza expresada se indica como porcentaje en peso (p/p).

4-Clorofenol de Merck (98%)

Acetato de amonio de Productos Químicos Monterrey (PQM) (98%)

Acetonitrilo grado HPLC de Prolabo (99.8% mínimo)

Acido acético glacial de Baker o Merck (99.7% mínimo)

Acido perclórico de Baker al 69-72%

Eter etílico de Baker

Fenol de Mallinkrodt (> 99%)

Hidróxido de amonio de Baker al 29%

Metanol de PQM, Baker o EMSscience (mínimo R.A.)

Agua destilada y desionizada según especificaciones de la ASTM<sup>26</sup> para agua Tipo I a la cual se le denominará en adelante como agua HPLC.

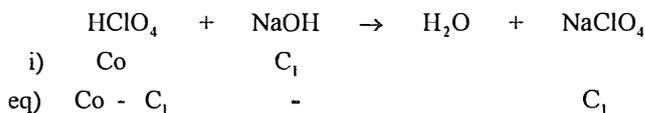
## 2.4 Preparación de soluciones

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada.

- a) Solución patrón de fenol (1000 mg/l)
- b) Solución patrón de 4-Cloro fenol (5000 mg/l)
- c) Solución de ácido perclórico 1 M
- d) Solución de ácido acético 1M
- e) Soluciones de hidróxido de sodio concentradas para ajuste de pH
- g) Soluciones de hidróxido de amonio
- h) Soluciones utilizadas para el estudio a diferentes fuerzas iónicas.

Se prepararon medios donde la fuerza iónica ( $I$ ) se fijó con perclorato de sodio obtenido a partir de ácido perclórico e hidróxido de sodio ajustando el pH a un valor de 2 unidades (excepto para  $I = 0$ ). Estos medios se utilizaron para preparar las soluciones de fenol de 10 mg/l con las cuales se hizo el estudio.

Los cálculos se basaron en el conocimiento de la reacción de neutralización del ácido perclórico con el hidróxido de sodio en medio acuoso, determinando las concentraciones tanto del ácido ( $C_0$ ) como de la base ( $C_1$ ) necesarias para obtener la fuerza iónica deseada y un  $\text{pH} = 2$ . En todos los casos la contribución del fenol a la fuerza iónica es despreciable.



$$\text{Co} - \text{C}_1 = 10^{-2}\text{M}$$

$$I = \sum_i C_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2}([H^+] + [ClO_4^-] + [Na^+])$$

donde  $C_i$  = Concentración del ion  $i$   
 $z_i$  = carga del ion  $i$

j) Solución amortiguadora

Se mezclaron 10 mL de ácido acético 1M con aproximadamente 970 mL de agua pura. El pH de la mezcla se ajustó al valor deseado con una solución de hidróxido de sodio 1M. La solución resultante se vertió en un matraz aforado de 1 l y se llevó al aforo con agua.

k) Fases móviles

Para la determinación cromatográfica de fenol en los efluentes de los diferentes experimentos realizados, se utilizaron como fases móviles mezclas de acetonitrilo (ACN) y solución amortiguadora de acetatos  $10^{-2}$  M (SA) con el pH ajustado al valor deseado (tabla 1).

Tabla 2. Composición de fases móviles utilizadas.

<i>Soluto</i>	<i>Fase móvil (ACN/SA)</i> <i>(Acetonitrilo/Solución amortiguadora)</i>
Fenol	ACN-SA (pH = 4.5) 25:75 v/v
Fenol con 4-Clorofenol	ACN-SA (pH = 4.5) 35:65 v/v
Fenol en agua industrial	ACN-SA (pH = 5.00) 10 :90 v/v

### l) Soluciones para los estudios de desorción

Se utilizó metanol puro y soluciones de hidróxido de sodio a pH = 10 y pH = 12. También se utilizaron soluciones de metanol alcalinizado, el cual se preparó con una cantidad de NaOH equivalente a la que se había necesitado adicionar al mismo volumen de agua para obtener los valores de pH 10 y 12. Estas soluciones se denominarán: metanol alcalinizado 1 y metanol alcalinizado 2 respectivamente.

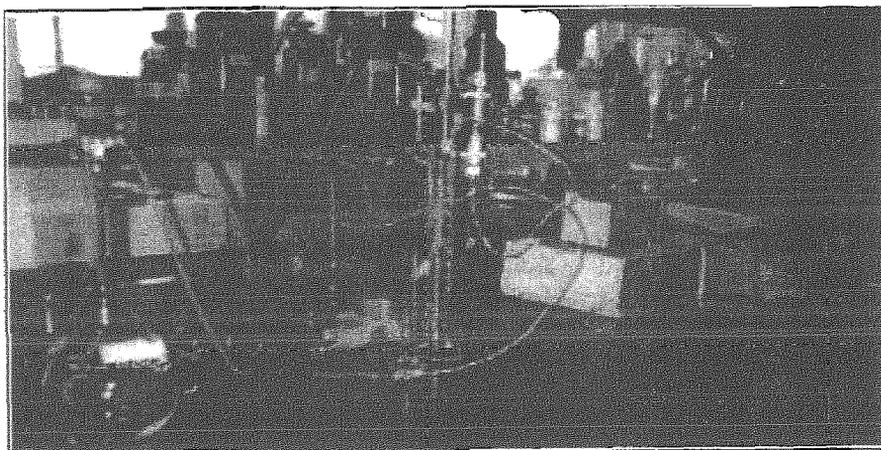
## 2.5 Arreglo instrumental para los estudios de adsorción y desorción

Se utilizó como base el sistema mostrado en la figura 17a, el cual quedó establecido después de haber realizado ensayos con diversos arreglos utilizando tuberías de diferentes calibres hasta lograr obtener el flujo deseado. En este montaje la válvula selectora permite desviar el flujo hacia la columna o hacia las tuberías que van directamente al detector; esto es de utilidad para llenar las tuberías con la solución que contiene al soluto y registrar su señal en el detector colocado en línea antes de pasar por la columna (figura 17b), con lo cual es posible comparar la señal del influente y la que se va registrando conforme el experimento

avanza y el soluto comienza a fugarse de la columna. La caída de presión debida al detector llega a limitar la velocidad con que puede pasar la solución por el sistema, por lo cual a flujos elevados se modificó el arreglo experimental añadiendo un capilar al conector en cruz (figura 18) para constituir un divisor de flujo. De esta forma la solución saldrá principalmente por el capilar, y sólo una pequeña fracción pasará por el detector. El material y los calibres de las tuberías utilizadas se dan en la tabla 2, conforme al arreglo mostrado en la figura 18.

**Tabla 3. Material y diámetros utilizados en los arreglos experimentales.**

<i>Tubería</i>	<i>Material</i>	<i>Diámetro interno (mm)</i>	<i>Diámetro externo (mm)</i>
<b>a</b>	Silicón	3.2	6.4
<b>b</b>	Teflón	1.57	3.18
<b>c</b>	Teflón	0.76	1.59
<b>d</b>	Teflón	0.76	1.59
<b>e</b>	Teflón	0.76	1.59
<b>f</b>	Peek	0.25	1.59



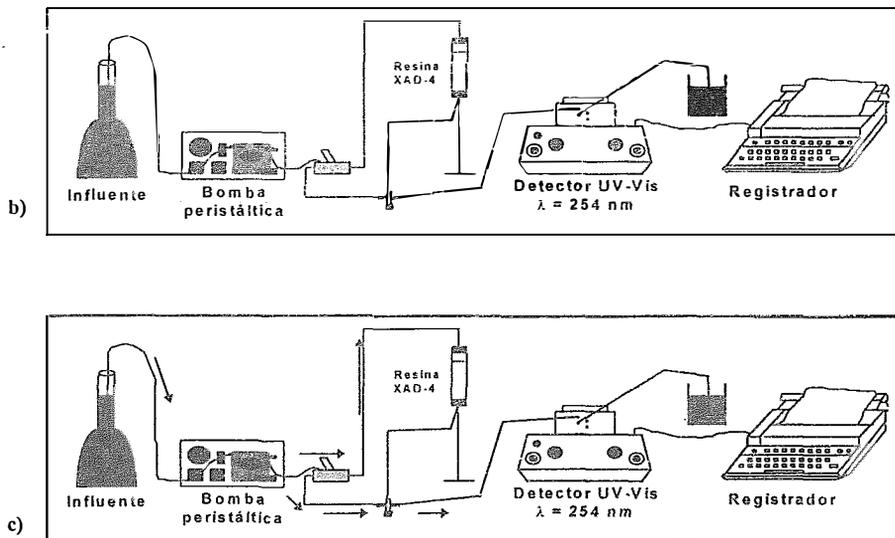


Figura 17. a) Arreglo instrumental base para el estudio de adsorción/desorción (fotografía)  
 b) Arreglo instrumental base para el estudio de adsorción/desorción (esquema).  
 c) Dirección del flujo en el arreglo instrumental.

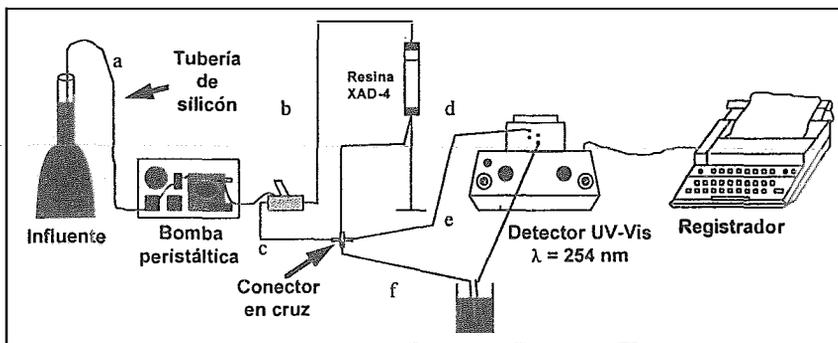


Figura 18. Arreglo instrumental para el estudio de adsorción/desorción a velocidades promedio de flujo elevadas.

## 2.6 Arreglo instrumental para el análisis de las muestras obtenidas durante el proceso de adsorción

El equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución utilizado para el análisis de las muestras recolectadas durante la adsorción se montó conforme a lo que se muestra en la figura 19.

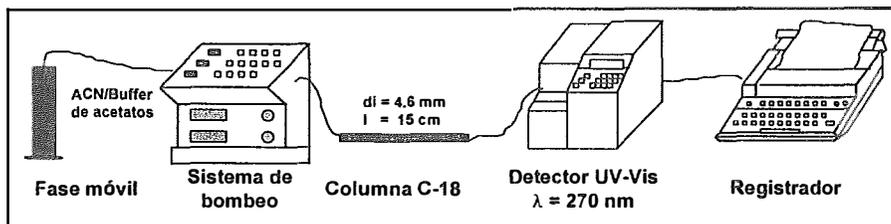


Figura 19. Arreglo instrumental del equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución.

Las condiciones cromatográficas que se utilizaron para el análisis de las muestras se dan en la tabla siguiente.

Tabla 4. Condiciones cromatográficas para el análisis de las muestras.

Soluto	Fase móvil (ACN/SA) (pH)	Detector $\lambda$ (nm) Sensibilidad (UA)	Flujo (mL/min)
Fenol	25:75 v/v (pH = 4.5)	270 0.05	1
Fenol con 4-Clorofenol	35:65 v/v (pH = 4.5)	270 0.05	1
Fenol en agua industrial	10:90 v/v (pH = 5.00)	270 0.05	1

## 2.7 Preparación y acondicionamiento de la resina

Los pasos previos a la utilización de la resina en los experimentos de adsorción/desorción se explican a continuación.

### a) Purificación mediante extracción Soxhlet

De acuerdo a las recomendaciones del fabricante (Boletín técnico de Rohm and Haas) y a varios artículos publicados (Junk et al, otros)<sup>27,28,29</sup> se debe de preparar la resina antes de utilizarla. Inicialmente se lava con agua pura a fin de eliminar algunas compuestos tales como cloruro y carbonato de sodio que utiliza el fabricante al empacar el producto con el fin de evitar el crecimiento de hongos y bacterias durante su periodo de almacenaje. Además, se sigue un proceso de lavado con una serie de disolventes. En este caso y de acuerdo a la literatura (Junk et al<sup>27</sup>) se utilizó un aparato Soxhlet donde se colocó la resina, haciendo pasar una serie de disolventes por un periodo de ocho horas cada uno. La secuencia utilizada fue la siguiente: metanol, acetonitrilo y éter etílico; finalmente se pasó la resina a metanol y ahí se almacenó (figura 20). Una porción de ella se empacó en la columna tomando la precaución de que al menos 1 cm de líquido quedara sobre el nivel del lecho (figura 21).

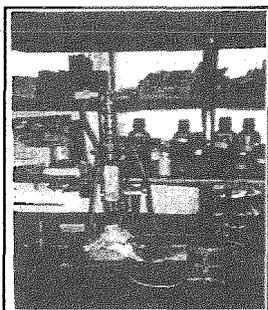


Figura 20. Sistema de extracción Soxhlet para la limpieza de la resina.

## **b) Retrolavado**

Este proceso debe realizarse antes de iniciar cada experimento para reacomodar el lecho de resina. En efecto, durante el proceso global adsorción-desorción, el lecho de la resina se compacta al pasar la solución de donde se remueve el soluto y luego se expande al desorberlo con el agente regenerante, por lo que al finalizar un experimento la resina no queda acomodada de forma homogénea. En procesos a gran escala el retrolavado es utilizado para liberar materia extraña y burbujas de aire que hayan quedado retenidas entre los poros del adsorbente, lo cual no solo obstruye el paso de solución por la resina sino que incrementa la caída de presión y puede provocar la formación de canales en el lecho.

El proceso de retrolavado de la columna consiste en hacer pasar agua desionizada a contraflujo, es decir en dirección contraria a la que va a pasar la solución que contiene al compuesto de interés. Inicialmente se hace pasar el agua lentamente y luego se incrementa el flujo hasta que el lecho de la resina se expanda ocupando el 100% de la columna; este flujo se mantiene hasta que el aire atrapado entre las partículas de la resina sea removido. Finalmente, se suspende el flujo de agua y se permite que la resina se asiente por gravedad. Siguiendo el proceso adecuadamente se tendrá una buena clasificación de partículas de resina en la columna con las partículas más pequeñas en la parte superior y las más grandes en la parte inferior (figura 22).

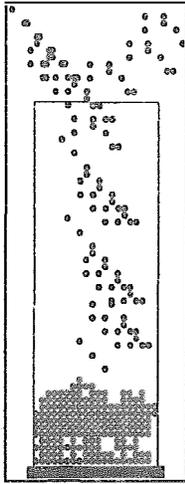


Figura 21. Preparación de la columna.

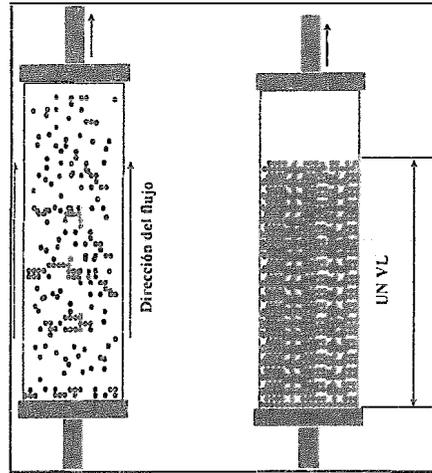


Figura 22. Retrolavado y medición del volumen de lecho de la resina.

### c) Medición del volumen del lecho de la resina

Después de que la resina ha sido puesta en la columna y se ha asentado correctamente, por efecto del retrolavado, se debe de medir la altura que ocupa en la columna para con este dato obtener el volumen del lecho mediante un cálculo simple:

$$UN\ VL = \pi \cdot r^2 \cdot a$$

donde  $r$  = radio interno de la columna

$a$  = altura que ocupa la resina en la columna

### Determinación del peso de la resina en un Volumen de Lecho

Se midieron varios volúmenes de lecho para las alturas correspondientes a 3.5 y 7 cm, una vez obtenidas estas alturas se recuperó la resina y se puso a secar en una estufa a 60°C hasta peso constante. Para cada altura de lecho diferente se

realizó un promedio de las diferentes repeticiones a fin de obtener el peso promedio de la resina correspondiente a cada altura de lecho.

## **2.8 Estudio del proceso de adsorción del fenol en la resina XAD-4**

La adsorción del fenol por la resina XAD-4 se estudió bajo diferentes condiciones. A continuación se detalla el procedimiento utilizado en cada uno de los grupos de experimentos.

- a) Procedimiento general de acondicionamiento de la resina antes de cualquier experimento de adsorción.

Al inicio de cada experimento se tenía la resina en metanol en la columna, por lo que se procedía a pasar agua, monitoreando el efluente mediante el detector de longitud de onda fija, ajustando la sensibilidad 0.04 UA, hasta observar una línea base estable. En seguida se hacía pasar una solución acuosa de composición y pH idénticos a los de la solución que se estudiaría posteriormente, pero sin el compuesto de interés. Una vez acondicionada la columna se ajustaba el flujo a la velocidad con que se trabajaría en el proceso de adsorción siguiente.

- b) Estudio a diferentes flujos

En todos los experimentos realizados en este trabajo la velocidad de flujo se reporta en las unidades comúnmente usadas en los procesos a gran escala: el número de volúmenes de lecho por hora, VL/h. La relación entre estas unidades

y las utilizadas a nivel analítico (p. ej. en cromatografía) es la siguiente:

$$\frac{VL}{h} = \frac{F \cdot 60}{\pi \cdot r^2 \cdot a} = \frac{v \cdot \varepsilon \cdot 3600}{a}$$

donde: F = flujo en mL/min

r = radio interno de la columna en cm

a = altura del lecho de resina en cm

v = velocidad lineal del flujo en cm/seg

$\varepsilon$  = porosidad de la columna (volumen muerto/volumen total)

Se utilizó una solución de fenol de 5 mg/l a pH = 2 la cual se hizo pasar a flujos promedio de 11, 22, 44, 91 y 330 VL/h, estos flujos se manejaron debido a que se deseaba conocer si la resina podía adsorber el fenol a velocidades elevadas. Los siguientes estudios de adsorción se llevaron a cabo a flujos promedio de 11 VL/h.

#### c) Estudio a diferentes concentraciones

Se utilizaron soluciones de fenol a pH = 2 a concentraciones de 10, 20, 40, y 80 mg/l, a un flujo promedio de 11 VL/h.

#### d) Estudio a diferentes fuerzas iónicas

Se prepararon medios a fuerza iónica 0,  $10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-2}$ , 0.1, 0.5, y 1 M con 10 mg/l de fenol a un pH = 2 (excepto a I = 0 donde se utilizó una solución de fenol en agua pura). Se trabajó con un flujo promedio de 11 VL/h.

e) Estudio a diferentes valores de pH

Se realizaron tres estudios relacionados con el pH, a valores de 2, 7 y 10. En el medio ácido se utilizó ácido perclórico para el ajuste. Para pH = 7 se utilizó acetato de amonio  $10^{-2}M$ , con lo cual también se obtuvo una fuerza iónica igual a  $10^{-2}M$ . En el medio alcalino se utilizó el acetato de amonio en igual concentración, pero ajustando el valor del pH con hidróxido de amonio para mantener el mismo valor de fuerza iónica.

f) Estudio en presencia de 4-Clorofenol.

La solución de trabajo fue de concentración 10 mg/l en fenol y 50 mg/l en 4-clorofenol preparada a partir de soluciones patrón de fenol y 4-clorofenol; el pH se ajustó a un valor de 2.

g) Estudio de reproducibilidad

Las soluciones utilizadas fueron de 10 mg/l de fenol a pH = 2. Los experimentos se realizaron aleatoriamente durante el desarrollo de este trabajo para observar si el volumen de fuga no cambiaba por envejecimiento de la resina debido a su uso continuo en los ciclos de adsorción/desorción.

h) Estudio en muestras reales

El primer estudio se realizó con una muestra de agua de pozo fortificada con fenol a una concentración de 10 mg/l, ajustando el pH a 2. Un segundo estudio se realizó con una muestra de agua de un proceso industrial que contenía fenol en una concentración de 11.74 mg/l determinada en el laboratorio

por HPLC con un  $\text{pH} = 7.65$ . Esta muestra se utilizó previa filtración a través de una membrana de nylon con poro de  $0.4 \mu\text{m}$  de diámetro, debido a que presentaba materia flotante y sólidos en suspensión. En estudios anteriores llevados a cabo en el laboratorio se ha demostrado que una filtración de este tipo no disminuye la cantidad de fenol presente en la solución por una posible adsorción en la membrana o en las paredes del material de laboratorio utilizado.

## 2.9 Estudio del proceso de desorción del fenol de la resina XAD-4

### a) Procedimiento general para la desorción

Para el estudio sistemático de la desorción, se procedió a cargar la resina haciendo pasar 2500 mL de una solución de fenol de 10 mg/l a  $\text{pH} = 2$  a un flujo promedio de 11 VL/h de forma que, de acuerdo con los estudios de adsorción llevados a cabo, se obtiene una carga aproximada de 16.95 mg de fenol. La desorción se monitoreó mediante el detector espectrofotométrico de longitud de onda fija ajustado a sensibilidad de 0.64 UA, hasta que se consideraba que la desorción se había completado.

### b) Estudio a diferentes velocidades de flujo

La desorción se efectuó con metanol a diferentes flujos promedio de del eluyente, aproximadamente a 2.9, 3.3, 8.1, 13.7, 16.7, 26.4 y 46.7 VL/h.

c) Estudio con diferentes eluyentes.

Se probaron 4 eluyentes: metanol, hidróxido de sodio a pH 10 y 12 y las soluciones 1 y 2 del metanol alcalinizado. Se trabajó a un flujo promedio de 11 VL/h.

## **2.10 Mediciones de la Velocidad promedio de flujo, del Volumen de fuga y del Volumen de desorción del fenol**

### **Velocidad promedio de flujo**

Debido a la larga duración de los experimentos de adsorción en este trabajo, desde 12 hasta 36 horas según experimento, y a que la bomba peristáltica no proporciona un flujo preciso y constante, fue necesario hacer varias medidas de flujo a lo largo de cada experiencia. El procedimiento usado fue el siguiente: se llenaron previamente las tuberías con la solución de trabajo y se marcó como tiempo inicial el momento en que la solución de fenol comenzaba a pasar por la columna (primer punto), posteriormente a ciertos intervalos de tiempo se medía el volumen de solución que había pasado desde el punto anterior, se tomaba una alícuota para analizar el fenol en el efluente y se registraba el tiempo total transcurrido. De esta manera, para cada punto se determina un volumen global que es directamente proporcional al tiempo, siendo esta proporcionalidad dada por el

flujo a que se trabaja. Matemáticamente podemos expresar esto como:

$$V_g = F \cdot t$$

siendo  $V_g$  = Volumen global percolado (mL)

$F$  = Flujo (mL/min)

$t$  = Tiempo (min)

utilizando los puntos obtenidos durante el desarrollo completo del experimento se ajustó la recta correspondiente por medio de mínimos cuadrados. La pendiente obtenida representa la velocidad del flujo promedio durante el proceso de adsorción o desorción. De manera similar se obtuvo la velocidad promedio del flujo durante los experimentos de desorción, aunque de éstos no se tomaron alícuotas del efluente para analizar el contenido de fenol.

### **Volúmenes de fuga**

Una vez determinadas las concentraciones de fenol ( $C_{m1}$ ,  $C_{m2}$ ,...) en las muestras tomadas durante los experimentos, se calculó para cada una de ellos la fracción de fenol ( $\phi$ ) en el efluente con respecto a su concentración en el influente ( $C_0$ ). Con este dato, se trazó la gráfica de la fracción en función del volumen percolado al momento de tomar cada una de las muestras ( $V_{m1}$ ,  $V_{m2}$ , ...) expresado en número de volúmenes de lecho. De hecho, como lo muestra la figura 23, esto corresponde a un análisis frontal del fenol en la columna de resina XAD-4. A partir de la gráfica se determinó el volumen de inicio de fuga del fenol como el correspondiente a 1% de la altura total del frente ( $VL_f$  en la figura 23).

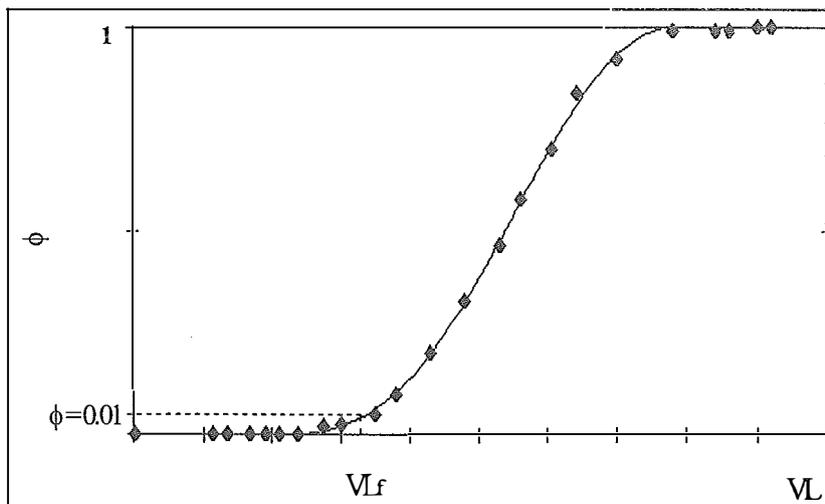


Figura 23. Determinación del volumen de fuga.

### **Volúmenes de desorción.**

La desorción del analito al ser monitoreada por medio del detector UV-Vis proporciona una curva que muestra una región donde se incrementa en forma brusca la señal del detector, seguida por una región de absorbancia máxima en forma de meseta (debida a la saturación del detector) y finalmente sigue una disminución paulatina de tipo exponencial. Se consideró como volumen de desorción ( $V_d$ ), el valor donde la absorbancia relativa corresponde al 1% de la absorbancia máxima considerada a partir de zona donde la línea base permanece constante al final de la desorción (figura 24).

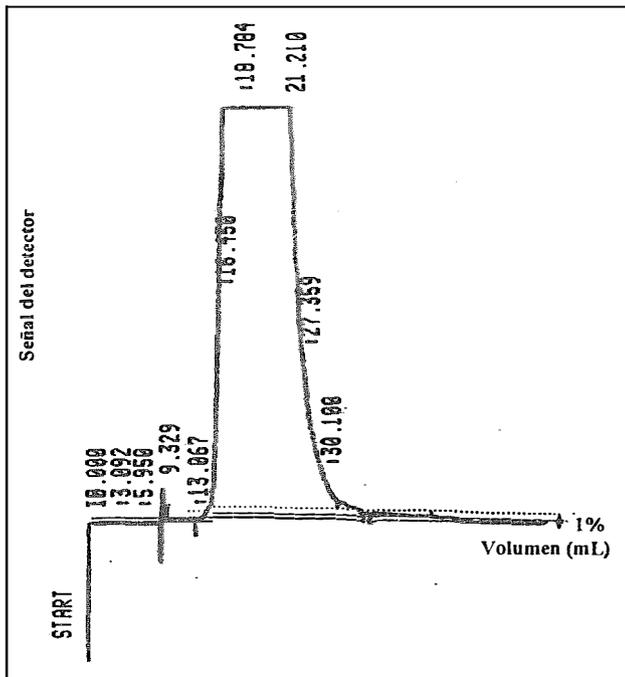


Figura 24. Cálculo del volumen de desorción.

## CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1 Ajuste de las curvas de ruptura obtenidas.

De acuerdo a la teoría general de cromatografía es posible decir que, en el caso de isotermas lineales, cada pico del cromatograma es la expresión gráfica de la ecuación de distribución normal de Gauss aplicada a las condiciones cromatográficas:

$$C = \frac{M}{F \cdot \sigma_t \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} e^{-\frac{1}{2}[(t-t_r)/\sigma_t]^2}$$

donde :  $t_r$  = Tiempo de retención del soluto (min)

$\sigma_t$  = Desviación estándar en función del tiempo (min)

$t$  = Tiempo "t" (min)

$M$  = Cantidad inyectada de muestra (mg)

$F$  = Flujo (mL/min)

Por lo tanto, considerando los momentos estadísticos de la distribución, la integral de esta ecuación (curva de frecuencia acumuladas) es una curva simétrica de tipo sigmoïdal cuyo punto de inflexión es el tiempo de retención ( $t_r$ ).

En el caso del análisis frontal, la curva de ruptura o frente de migración del soluto tiene, en condiciones ideales, un perfil sigmoïdal que corresponde a la integral de la curva de Gauss característica de un pico cromatográfico clásico. Por lo tanto, el punto de inflexión del frente representa el volumen de retención del soluto en el sistema adsorbente-disolvente considerado (figura 25).<sup>30</sup>

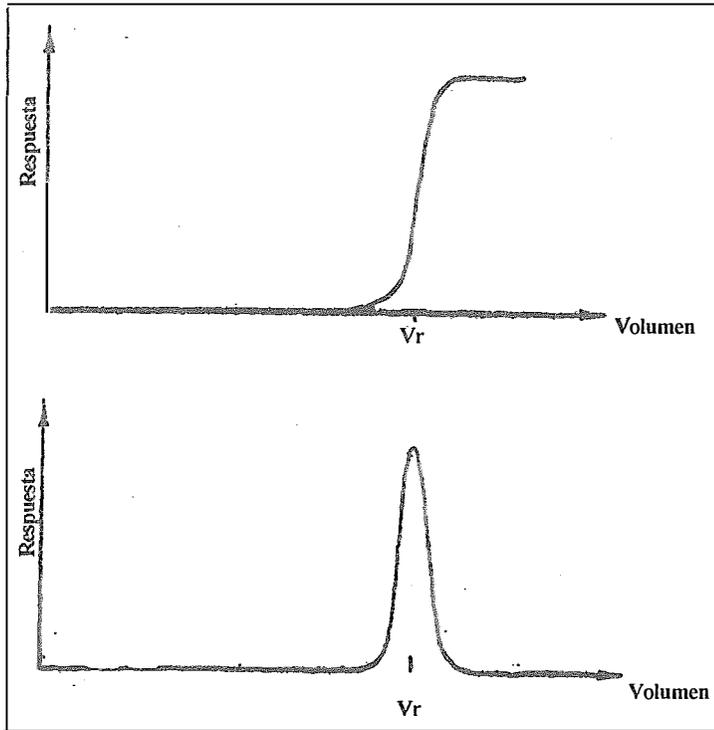


Figura 25. Curvas de los frentes en elución y análisis frontal.

Sin embargo, las “condiciones ideales” que conducen a frentes simétricos sigmoidales no siempre son satisfechas en los experimentos reales. Durante este trabajo se obtuvieron frentes de migración del soluto bajo diferentes condiciones experimentales. Algunos de estos frentes tienen un perfil que difiere bastante del perfil ideal.

Algunos de los factores que pueden explicar la no idealidad de las curvas son los siguientes:

1º: Se utilizaron columnas cortas (3.5 cm o 7 cm) empacadas con el adsorbente XAD-4 cuyo diámetro de partícula promedio de 0.3-1.2 mm es muy

grande con respecto a los empaques usados actualmente en cromatografía de líquidos moderna (HPLC). Esto implica que el número de platos en la columna es probablemente pequeño y, por lo tanto, la distribución del soluto en la zona frontal no ha alcanzado a adquirir el perfil correspondiente a una distribución normal cuando el frente emerge de la columna.<sup>31</sup>

2º: En un sistema de elución bajo condiciones analíticas la cantidad de soluto inyectada es pequeña, y además, el soluto se diluye durante su migración en la columna. Por lo tanto, las condiciones de concentración del soluto en las fases móvil y estacionaria generalmente corresponden a la parte lineal de su isoterma de distribución. En un sistema de análisis frontal, existe un gradiente de concentración de soluto en la zona de transferencia que va desde  $C = 0$  hasta  $C = C_0$ , siendo esta última la concentración de soluto en el influente. Este intervalo de concentraciones puede abarcar una zona mayor que la que corresponde a la región lineal de la isoterma, en cuyo caso el frente se deforma durante la migración del soluto, perdiéndose el perfil sigmoidal simétrico.<sup>32</sup>

3º: Los avances en la tecnología de fabricación de empaques para HPLC (disminución del diámetro de partícula y estricto control de la porosidad, principalmente) han permitido disminuir considerablemente el factor de resistencia a la transferencia de masa en fase estacionaria. Esto no es el caso para los adsorbentes XAD, por lo que el “no equilibrio” juega un papel muy importante durante la migración del soluto. En el caso del análisis frontal el no-equilibrio puede dar lugar a frentes muy difusos y extendidos que alcanzan asintóticamente sus valores límites  $C = 0$  y  $C = C_0$ .<sup>33</sup>

Por lo anterior para poder interpretar los datos experimentales obtenidos en este trabajo y para poder calcular la cantidad de soluto adsorbido en cada

experimento, fue necesario encontrar una ecuación que, ajustada a los datos, representa lo mejor posible los frentes obtenidos. Se utilizó el programa Origin<sup>®</sup> y, de las opciones presentadas en dicho programa, el mejor ajuste se obtuvo con una ecuación de Boltzman cuya expresión es la siguiente:

$$Y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\left(\frac{X - X_0}{DX}\right)}} + A_2$$

siendo  $A_1$  el valor donde inicia el ajuste,  $A_2$  el valor final,  $X_0$  el punto de inflexión de la curva y  $DX$  una constante de tiempo. Dado que se trazaron gráficas de fracción de soluto en el efluente ( $\phi$ ) en función del volumen de solución pasado a través de la columna, y expresado como números de volúmenes de lecho (VL), la ecuación de ajuste obtenida permitió determinar los valores de VL que corresponden a las fracciones 0.01, 0.50 y 1, los cuales se denominarán VL1, VL50 y VL100 (los números indican la fracción expresada como porcentaje). En estos valores de VL se procedió a integrar el área bajo la curva utilizando la ecuación ajustada y el programa MathCad<sup>®</sup>. Esta área es proporcional a la cantidad de soluto no retenido en la columna hasta el valor de VL donde se integra.

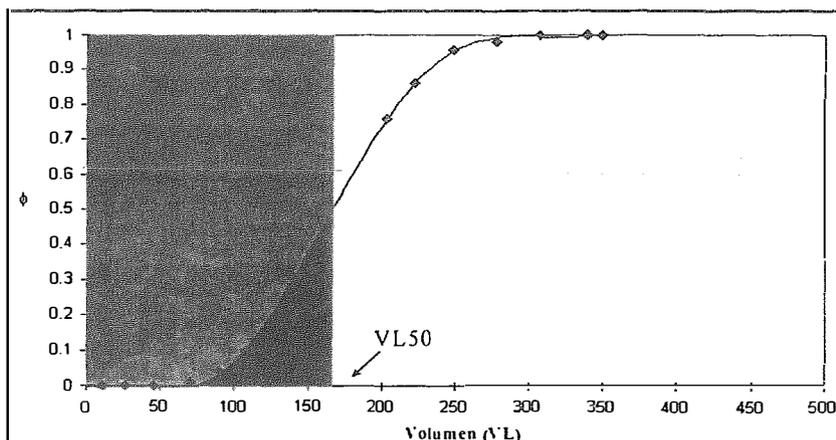


Figura 26. Integración. La suma de las áreas sombreadas representa la cantidad total de soluto que ha pasado a través de la columna (■, el área con mayor sombra representa la cantidad de soluto no retenido).

Por ejemplo en la figura 26, el área bajo la curva es proporcional a la cantidad de soluto no retenido y el área total sombreada es proporcional a la cantidad total de soluto que entró en la columna en un volumen de solución equivalente a 165 volúmenes de lecho. Utilizando la concentración en el influente,  $C_0$  (en mg/l), el número de volúmenes de lecho,  $VL$ , el volumen de un lecho,  $UN\ VL$ , (en l) y las áreas obtenidas, se calculó la cantidad total de soluto y las cantidades retenida y no retenida en la resina (en mg). A partir de estos valores, conociendo el peso molecular del soluto (94.11 g/mol) y el peso del lecho de resina, se realizó el cálculo de la concentración de soluto en el adsorbente expresada como milimol por gramo de resina seca o en unidades de miligramo de soluto por gramo de resina seca (mmol/g. r. s., mg/g. r. s.). Los datos en la tabla 8 constituyen un ejemplo de estos cálculos.

De acuerdo a lo establecido anteriormente, en cada una de las curvas el valor de la abcisa al punto de inflexión corresponde al volumen de retención del soluto en el sistema columna-solución utilizado, el cual en este caso estará expresado en número de volúmenes de lecho. Este valor multiplicado por el volumen del lecho permite obtener el volumen de retención en las unidades usuales. Sin embargo, debido a la no simetría de los frentes y, particularmente, a la deformación de algunos de ellos en la parte final de la curva (ver por ejemplo figura 28), se optó por utilizar el valor de volumen correspondiente a la fracción 0.5,  $VL_{50}$ , para evaluar  $V_r$ .

### 3.2 Selección del soluto de prueba

Para poder estudiar lo más completamente posible el proceso de adsorción de solutos orgánicos en la resina XAD-4, se requería un compuesto de prueba con características de retención adecuadas. En efecto, con un compuesto demasiado retenido la duración de cada experimento podría ser de varios días, especialmente en estudios a bajas velocidades de flujo, lo que limitaría fuertemente el número de experimentos que podrían llevarse a cabo. Por otra parte, con un compuesto de muy baja retención se perdería mucha información ya que en gran parte de los experimentos el compuesto se fugaría de la columna muy rápidamente.

Se optó por seleccionar un compuesto de la familia de los fenoles por diversas razones:

- Son compuestos ampliamente utilizados a nivel industrial.
- Varios de ellos están considerados como contaminantes prioritarios por lo que existe un gran interés en encontrar técnicas económicamente viables para su remoción de las aguas residuales.
- La gama de “hidrofobicidad” dentro de la familia es muy amplia.
- Desde el punto de vista práctico son fácilmente accesibles y de costo moderado.

Para el estudio inicial se eligieron el fenol y el 4-clorofenol. Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo como se describió en el capítulo anterior, utilizando disoluciones acuosas del compuesto de prueba a concentración de 5 mg/l en medio ácido ( $\text{pH} = 2$ ). Las curvas de fuga obtenidas empleando una

velocidad de flujo elevada (22.92 mL/min para el fenol y 18.93 mL/min para el 4-cloro fenol o sea 222.39 y 183.73 VL/h respectivamente) y una columna de resina XAD-4 con un volumen de lecho de 6.19 mL se presentan en la figura 27. Como puede observarse, después de pasar 1750 VL de solución por la columna, la fracción de 4-clorofenol en el efluente es apenas de 0.5, lo que indica que este soluto es excesivamente retenido y no sería adecuado para el estudio deseado. En el caso del fenol, la fracción 0.5 aparece en el efluente después del paso de aproximadamente 150 VL, por lo que la retención moderada de este compuesto parece ser ideal para nuestro estudio. Cabe aclarar que, en las condiciones utilizadas en este ensayo, una pequeña fracción del fenol aparece en el efluente casi inmediatamente después de iniciado el experimento. Sin embargo, se consideró que esto es debido a la alta velocidad del flujo que impide el establecimiento del equilibrio entre la resina y la solución y no a la falta de retención del fenol en el adsorbente. Considerando lo anterior, se decidió utilizar al fenol como soluto de prueba en los estudios siguientes.

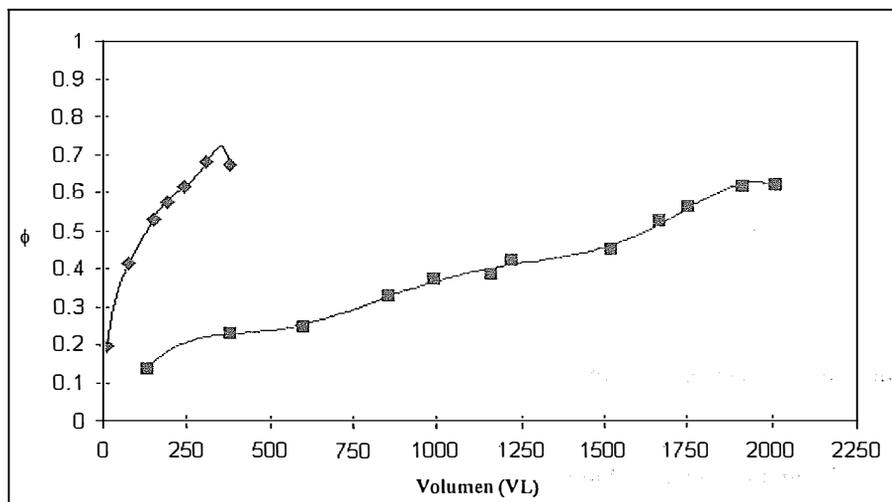


Figura 27. Curvas de rupturas iniciales para  $\blacklozenge$  fenol (Flujo = 22.92 mL/min = 222.39 VL/h) y  $\blacksquare$  4-Cloro fenol (Flujo = 18.93 mL/min = 183.73 VL/h) ambos a concentración de 5 mg/l. Soluciones a pH = 2, I = 0.01M, UN VL = 6.19 mL.

### 3.3 Efecto de la velocidad de flujo de la solución sobre la adsorción.

Las curvas de ruptura obtenidas utilizando una solución de fenol a concentración de 5 mg/l, pH = 2, I = 0.01M y diferentes velocidades de flujo, se presentan en la figura 28.

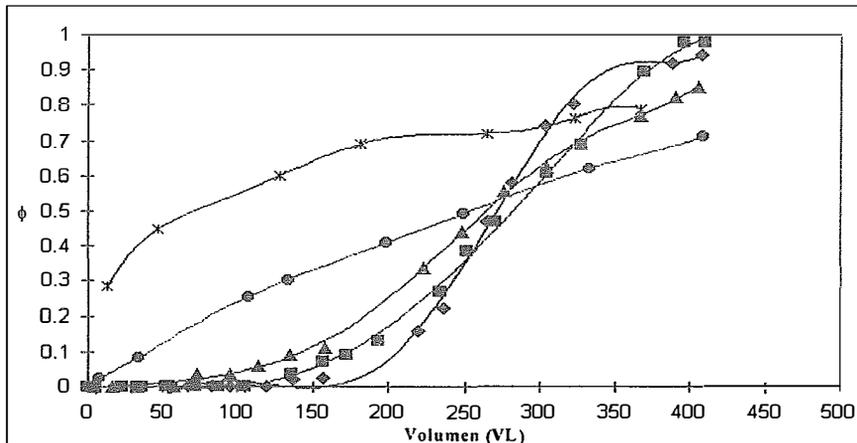


Figura 28. Curvas de ruptura a diferentes velocidades promedio de flujo.

Concentración de fenol: 5 mg/l, pH = 2, I = 0.01M, UN VL = 6.19 mL.

◆ 6.94 VL/h, ■ 11.22 VL/h, ▲ 21.84 VL/h, ● 94.42 VL/h, \* 346.02 VL/h.

Como puede observarse, la velocidad de flujo de la solución tiene un fuerte impacto sobre la retención del fenol en el adsorbente. A medida que la velocidad de flujo aumenta, el inicio de las curvas de ruptura se desplaza hacia volúmenes menores y cuando la velocidad es de aproximadamente 100 VL/h o más, el fenol empieza a fugarse de la columna desde el inicio del experimento.

Es interesante notar también el efecto de la velocidad de flujo sobre el perfil del frente. A muy bajas velocidades el perfil es prácticamente sigmoide y simétrico (perfil "ideal"). Sin embargo al aumentar la velocidad de flujo la curva

se deforma cada vez más y llega incluso a perder totalmente el aspecto sigmoidal para convertirse en una curva convexa con respecto al eje de las abscisas. Esta deformación de los frentes va acompañada por una disminución progresiva de su pendiente. De hecho, para velocidades de flujo del orden de 20 VL/h o más, no se alcanza el estado final del experimento, es decir la concentración de soluto en el efluente no alcanza a igualar a la concentración de soluto en el influente.

Debido a que se trabajó a muy bajas concentraciones de fenol en la solución de alimentación (5 mg/l), los fenómenos observados no pueden atribuirse a la no linealidad de la isoterma de adsorción. Es evidente que en este caso la cinética del proceso de adsorción es determinante. Esta cinética es probablemente lenta y requiere de velocidades de flujo muy bajas para que se alcance el equilibrio entre el adsorbente y la solución. A medida que la velocidad de flujo aumenta, el fenómeno de no equilibrio se vuelve predominante, la zona de transferencia de masa del frente en migración se ensancha y conduce a curvas de ruptura cada vez más difusas.

Desde el punto de vista práctico es importante determinar el volumen de fuga del soluto a diferentes velocidades de flujo de la solución de alimentación y la correspondiente cantidad de soluto adsorbido en la columna. Así mismo, consideramos de interés hacer una comparación entre la cantidad de soluto retenido y no retenido en los experimentos de la figura 28 para el punto  $\Phi = 0.5$ , es decir cuando la concentración de fenol en el efluente es igual a 50% de su concentración en el influente. En la tabla 5 se reportan los volúmenes de inicio de fuga del soluto en cada experimento, expresados como número de volúmenes de lecho. Como ya se explicó anteriormente, se considera como inicio de fuga del soluto el punto donde la concentración de éste en el efluente es 1% de su

concentración en el influente (VL1). La figura 29 presenta estos mismo resultados en forma gráfica.

Tabla 5. Valores de VL1 en los experimentos a diferentes flujos.

CONDICIONES DE EXPERIMENTO			
$C_0 = 5 \text{ mg/l}$			
$\text{pH} = 2$			
Flujo	VL1	Cantidad de fenol adsorbido (mg) a VL1	
ml/min	VL/h		
0.72	6.94	138.45	4.28
1.16	11.22	87.66	2.71
2.25	21.84	53.52	1.66
9.73	94.42	1.65	0.05
35.67	346.02	$\approx 0$	$\approx 0$

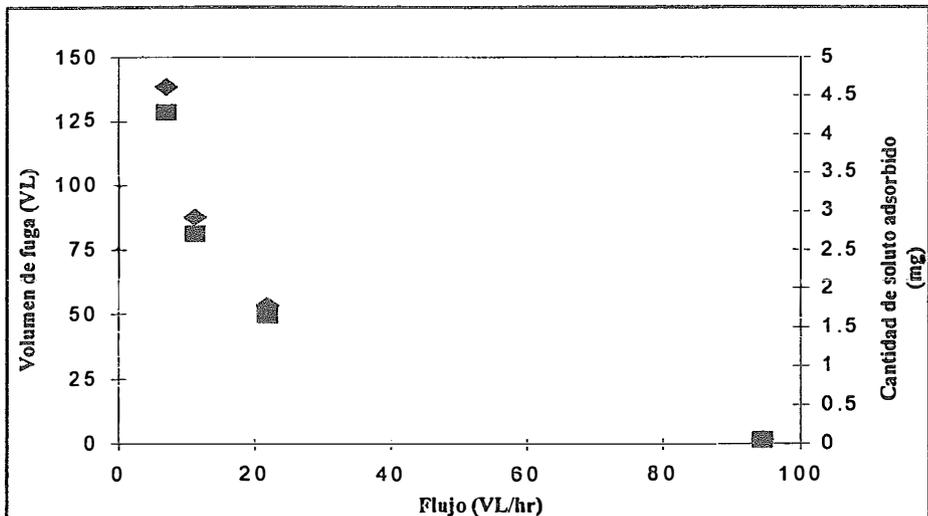


Figura 29. Gráfica de  $\blacklozenge$  Volumen de fuga y  $\blacksquare$  Cantidad de soluto adsorbido a VL1 en función del flujo. Basada en los datos de la tabla 5.

Como puede apreciarse en la figura 29 y la tabla 5, el volumen de inicio de fuga del fenol y por lo tanto la cantidad de soluto retenida cuantitativamente en la columna disminuyen exponencialmente al aumentar la velocidad de flujo de la solución de prueba. Con base en estos resultados y buscando tener: 1) una retención aceptable del fenol en la columna, 2) frentes más o menos simétricos y 3) tiempos no demasiado largos para la realización de cada experimento, se optó por utilizar en los siguientes estudios un flujo de aproximadamente 11 VL/h.

Por otra parte, la tabla 6 muestra que el volumen de retención del soluto evaluado por el VL50 varía relativamente poco (< 10%) al aumentar la velocidad de flujo hasta cerca de 100 VL/h; pero a velocidades de flujo muy elevadas, como en el experimento a 346 VL/h; el valor de VL50 cae casi a la cuarta parte de su valor original. Podría considerarse que a estas altas velocidades de flujo el soluto tiene menos oportunidades de interactuar con el adsorbente durante su migración por la columna y de hecho este efecto es equivalente a una reducción drástica de la superficie específica del adsorbente.

Tabla 6. Valores de VL50 en los experimentos a diferentes flujos.

Flujo		VL50	Cantidad de fenol adsorbido (mg) a VL50 entre paréntesis	Porcentaje de fenol no retenido
mL/min	VL/h		q <sub>e</sub>	
0.72	6.94	270.70	7.74 (4.3)	7.5 %
1.16	11.22	281.84	7.70 (4.28)	11.7 %
2.25	21.84	265.05	7.02 (3.90)	14.3 %
9.73	94.42	250.94	5.65 (3.14)	27.2 %
35.67	346.02	73.11	1.40 (0.78)	38.1 %

q<sub>e</sub> expresado en (mg/g. r.s.) tomando un peso promedio de la resina de 1.8046 g. para el volumen de lecho correspondiente de 6.19 mL.

La tabla 6 muestra también que, a medida que la velocidad de flujo aumenta, la fracción de soluto no retenido a VL50 se incrementa progresivamente. Esto tiene implicaciones prácticas en cuanto al óptimo aprovechamiento de las columnas utilizadas para eliminar solutos orgánicos de matrices acuosas. En efecto, económicamente no es viable suspender el proceso cuando el soluto empieza a fugarse de la columna puesto que ésta todavía tiene la capacidad de tratar un volumen mucho mayor de agua y adsorber una cantidad más grande de soluto. Sin embargo prolongar el uso de la columna más allá del inicio de fuga del soluto sólo es aceptable si, durante este lapso, la cantidad de soluto “no atrapado” es pequeña. Por ejemplo, en nuestros experimentos se observa que a flujo de 6.94 VL/h el inicio de fuga del soluto se produce a 138 VL, en este punto la columna ha removido 4.28 mg de fenol, si se prolongara el uso de la columna hasta VL50, se podría tratar un volumen de agua equivalente a 270 VL removiendo 7.74 mg de fenol o sea cerca del doble para ambos parámetros. El “costo” de esto sería muy razonable ya que sólo el 7.5% del fenol contenido en los 270 VL se fugaría de la columna.

Por comparación, a flujo de 94.4 VL/h el inicio de fuga está a 1.65 VL con 0.05 mg de fenol removido; prolongando a VL50 se podrán tratar 250 VL removiendo 5.65 mg de fenol, lo cual es bastante atractivo, pero el soluto no atrapado correspondería al 27% lo que, dependiendo de los fines del proceso, pudiera no ser aceptable.

Finalmente, en la penúltima columna de la tabla 6 entre paréntesis se presenta la concentración de fenol en la resina a VL50 con las diferentes velocidades de flujo ensayadas. Estos resultados dan una idea de cómo se reduce el aprovechamiento de la columna a medida que se aumenta la velocidad de flujo. Según estos datos, desde el punto de vista práctico, no hay una diferencia

significativa entre las velocidades de flujo a 6.9 y a 11.2 VL/h, por lo que esta última resulta más atractiva si se considera la reducción de tiempo para el proceso.

### 3.4 Efecto de la concentración de soluto en la solución de alimentación del influente sobre la adsorción.

Las curvas de ruptura obtenidas a diferentes concentraciones de fenol en el influente utilizando una velocidad de flujo de aproximadamente 11 VL/h se muestran en la figura 30. Para cada uno de estos experimentos, el volumen de retención evaluado a VL50 se presenta en la tabla 7.

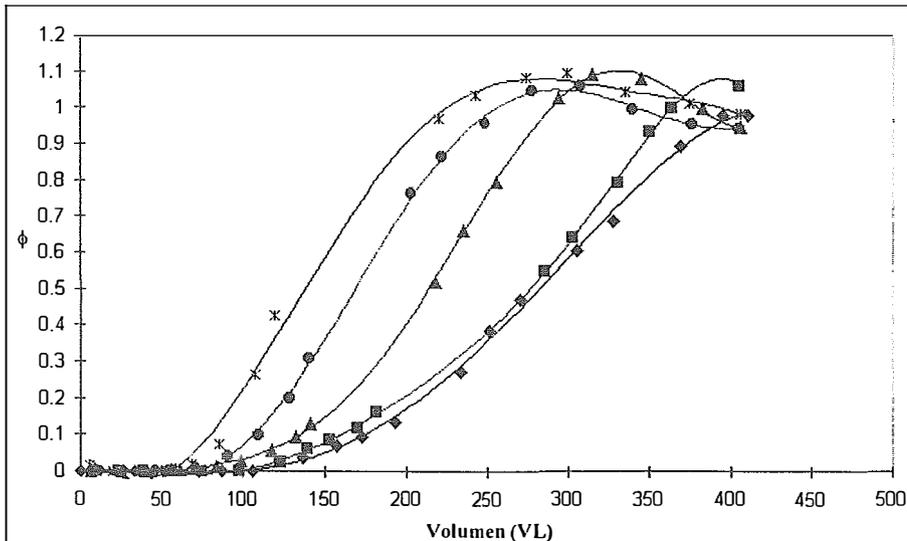


Figura 30. Curvas de ruptura a diferentes concentraciones del influente.  
Solución a pH = 2, I = 0.01M, UN VL = 6.19 mL., Flujo aproximado = 11 VL/h.  
Fenol: ◆ 5 mg/l, ■ 10 mg/l, ▲ 20 mg/l, ● 40 mg/l, \* 80 mg/l.

Tabla 7. Volúmenes de retención evaluados a partir de las curvas de ruptura obtenidas para diferentes concentraciones de fenol en el influente.

Concentración (mg/l)	Volumen de retención, $V_r$	
	VL	mL
5.0	281.84	1744.59
10.0	274.02	1696.18
20.0	214.23	1326.08
40.0	169.40	1048.59
80.0	144.14	892.23

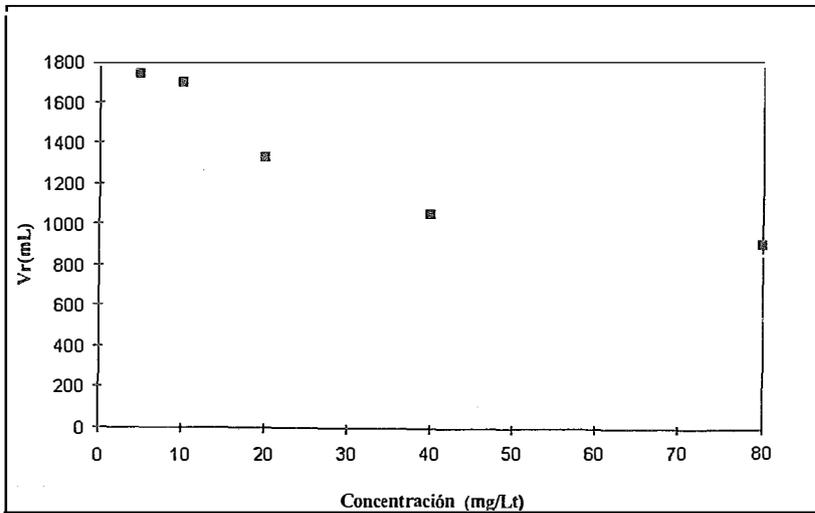


Figura 31. Volumen de retención en función de la concentración del influente. Datos de la tabla 7.

Tabla 8. Datos de las curvas de ruptura a diferentes concentraciones de fenol en el influente. Determinados a diferentes valores de VL.

a) VL100

Concent. Influyente (mg/l)	VL100	Area bajo la curva en VL100	Area total	Cantidad total (mg)	Cantidad no retenida (mg)	Cantidad retenida (mg)	$C_e$ (mmol/L)	$q_e$ (mmol/g r.s.)
5.00	418.95	142.00	418.95	12.96	4.39	8.56	0.05	0.050
10.00	374.64	109.92	374.64	23.17	6.80	16.37	0.11	0.096
20.00	292.93	84.79	292.93	36.24	10.49	25.75	0.21	0.152
40.00	259.83	91.86	259.83	64.28	22.73	41.56	0.43	0.245
80.00	223.90	81.27	223.90	110.79	40.21	70.57	0.85	0.416

b) VL50

Concent. Influyente (mg/l)	VL50	Area bajo la curva en VL50	Area total	Cantidad total (mg)	Cantidad no retenida (mg)	Cantidad retenida (mg)	$C_e$ (mmol/L)	$q_e$ (mmol/g r.s.)
5.00	281.84	32.93	281.84	8.72	1.02	7.70	0.05	0.045
10.00	274.02	32.63	274.02	16.95	2.02	14.93	0.11	0.088
20.00	214.23	23.43	214.23	26.50	2.90	23.60	0.21	0.139
40.00	169.40	19.19	169.40	41.91	4.75	37.16	0.43	0.219
80.00	144.14	17.70	144.14	71.32	8.76	62.56	0.85	0.368

c) VL1

Concent. Influyente (mg/l)	VL1	Area bajo la curva en VL1	Area total	Cantidad total (mg)	Cantidad no retenida (mg)	Cantidad retenida (mg)	$C_e$ (mmol/L)	$q_e$ (mmol/g r.s.)
5.00	87.66	0.0	87.66	2.71	0.0	2.71	0.05	1.502
10.00	76.49	0.0	76.49	4.73	0.0	4.73	0.11	2.622
20.00	63.49	0.0	63.49	7.85	0.0	7.85	0.21	4.352
40.00	59.69	0.0	59.69	14.77	0.0	14.77	0.43	8.183
80.00	45.71	0.0	45.71	22.62	0.0	22.62	0.85	12.533

Peso de la resina: 1.8046 g, Peso molecular del fenol: 94.11 g/mol, Volumen de lecho: 6.19 mL.

De acuerdo con los resultados de la tabla 7, el volumen de retención evaluado para concentraciones de 5 y 10 mg/l de fenol en el influente es

prácticamente el mismo, esto se aprecia mejor en la figura 31 además de que el volumen de retención que se obtiene en una serie de muestras (ver tabla 14) a una concentración de 10 mg/l (intervalo de confianza al 95% de confianza: 263.58 a 290.95 VL) no es significativamente diferente del que se obtiene a la concentración de 5 mg/l (281.84 VL). Para concentraciones mayores, el volumen de retención disminuye significativamente al aumentar la concentración. Este comportamiento, como se discutió en el capítulo 1 de este trabajo, es típico de un soluto con isoterma convexa en el sistema adsorbente-solución considerado. En efecto, en sistemas con este tipo de isoterma, el coeficiente de distribución disminuye a medida que aumenta la concentración del soluto; en consecuencia, los volúmenes de retención también disminuyen. En el caso particular del fenol en el sistema resina XAD-4/disolución acuosa a  $\text{pH} = 2$ , se podría suponer que la parte lineal de la isoterma abarca hasta concentraciones cercanas a 10 mg/l (figura 31) si bien sería necesario datos intermedios para corroborarlo.

Por otra parte, en las curvas de la figura 30, cuando la fracción de fenol alcanza el valor de 1, es decir cuando la concentración del soluto en el efluente es igual a la del influente, se alcanza, en principio, el estado de equilibrio entre la resina y la solución. A partir de este punto, la fracción de fenol en el efluente debe mantenerse constante e igual a uno. Sin embargo en los experimentos realizados no se observó este comportamiento; las curvas no presentan una meseta final en  $\phi = 1$  sino que siguen evolucionando, tienden a formar un máximo con  $\phi > 1$  y luego descienden a valores de  $\phi < 1$ . Este fenómeno, cuya naturaleza no podemos explicar, impide determinar el punto a partir del cual la resina ha alcanzado un verdadero estado de equilibrio con la solución. Por ello no es posible evaluar con precisión la concentración de soluto en el adsorbente al equilibrio. Como una aproximación se decidió tomar como punto final del frente aquel en donde la curva

crucza por primera vez el valor  $\phi = 1$ ; el número de volúmenes de lecho correspondiente a dicho punto es lo que llamamos VL100.

Utilizando el método de cálculo descrito en la sección 3.1, para cada una de las curvas de la figura 30 se determinó la cantidad de fenol adsorbido en la resina a VL1, VL50 y VL100. Las tablas 8a, 8b y 8c muestran los datos obtenidos de las curvas en estos puntos y la figura 32 presenta las gráficas de concentración de fenol adsorbido en función de la concentración de fenol en el influente para los tres puntos analizados.

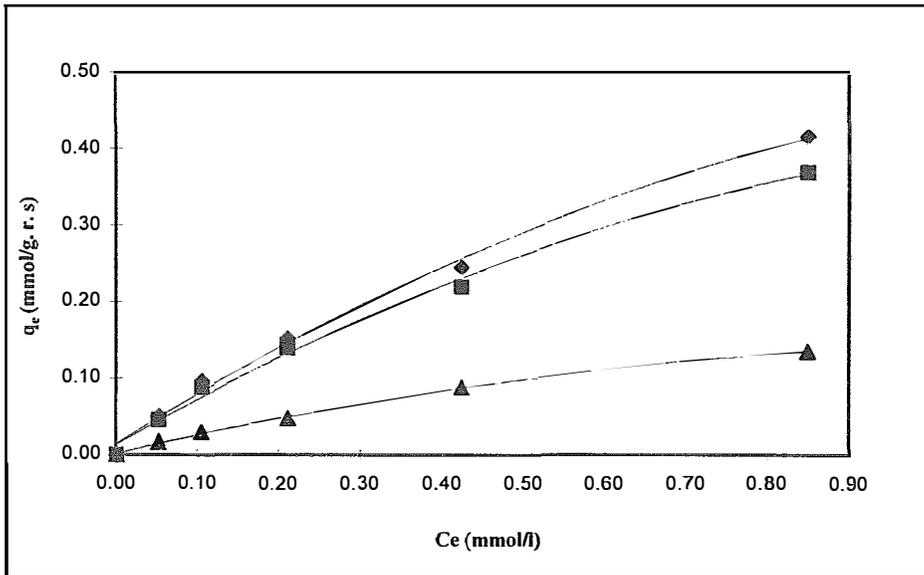


Figura 32. Isotermas de adsorción calculadas a diferentes valores de VL.

◆ VL100 ■ VL50, ▲ VL1

Las 3 curvas de la figura 32 confirman que efectivamente la isoterma de adsorción del fenol en la resina XAD-4 a partir de una disolución acuosa es del tipo convexo. Cabe señalar que en rigor sólo la curva trazada para VL100 representa a la isoterma de adsorción ya que es la única que corresponde a un estado de equilibrio.

Con el objeto de tener una mayor certeza en los datos correspondientes a la concentración de fenol en la columna al equilibrio, se ensayó una segunda aproximación para el cálculo. Esta se basa en suponer el frente suficientemente simétrico de modo que si se traza una perpendicular al eje de las abscisas en VL50, el área bajo la curva y el área sobre la curva son idénticas (ver figura 33).

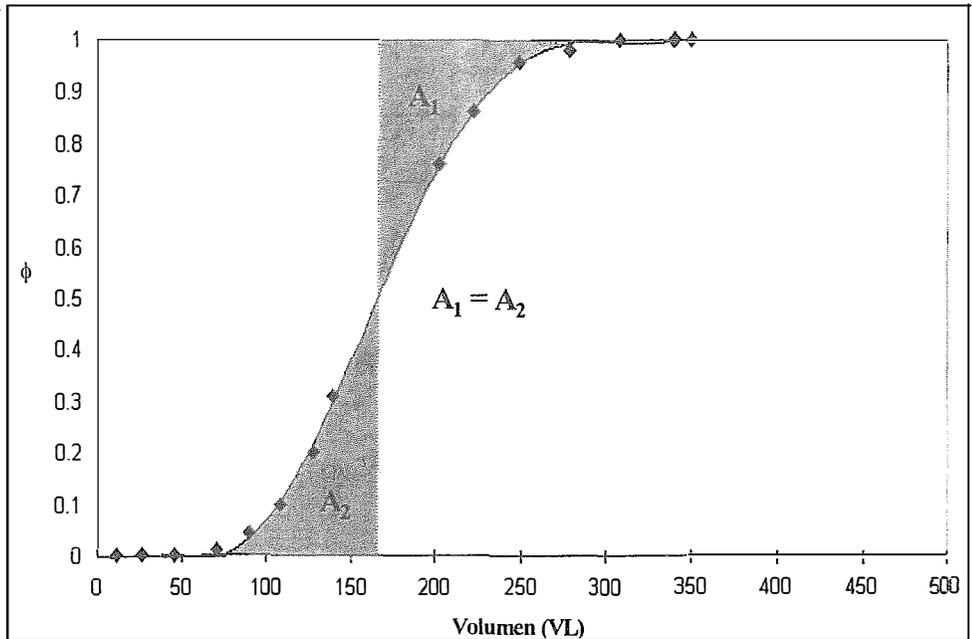


Figura 33. Concepto teórico de la simetría del frente de adsorción.

De esta manera y despreciando al volumen muerto de la columna, la cantidad de fenol que adsorbe la columna hasta su saturación se calcula simplemente por:

$$\text{mg de fenol adsorbido} = \# \text{ VL (a VL 50)} \times \text{UN VL (l)} \times \text{Co (mg/l)}$$

La tabla 9 presenta los resultados de estos cálculos para las 5 curvas de ruptura analizadas. La comparación de esta tabla con la tabla 8a muestra que los

dos métodos de cálculo usados para determinar la concentración de fenol en la resina al equilibrio conducen a resultados muy parecidos. Por lo tanto, en adelante se utilizará el segundo método, que es más sencillo, para evaluar este parámetro.

Tabla 9. Concentración de fenol en la resina al equilibrio en función de su concentración en el influente, calculada considerando el frente de adsorción simétrico.

Concentración Influyente (mg/l)	VLSU	Cantidad total de fenol adsorbido (mg)	$q_e$ (mmol/g, l. s.)	$q_e$ (mmol/g, l. s.) de la tabla 7b
5.00	281.84	8.72	0.051	0.045
10.00	274.02	16.95	0.099	0.088
20.00	214.23	26.50	0.156	0.139
40.00	169.40	41.91	0.247	0.219
80.00	144.14	71.32	0.420	0.368

Peso de la resina: 1.8046 g, Peso molecular del fenol: 94.11 g/mol, Volumen de lecho: 6.19 mL.

A partir de los datos de la isoterma determinados experimentalmente se hicieron algunos cálculos para ver si existía una correlación significativa con los modelos de las isotermas Langmuir y Freundlich. Los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Ajustes para diferentes modelos de las isotermas

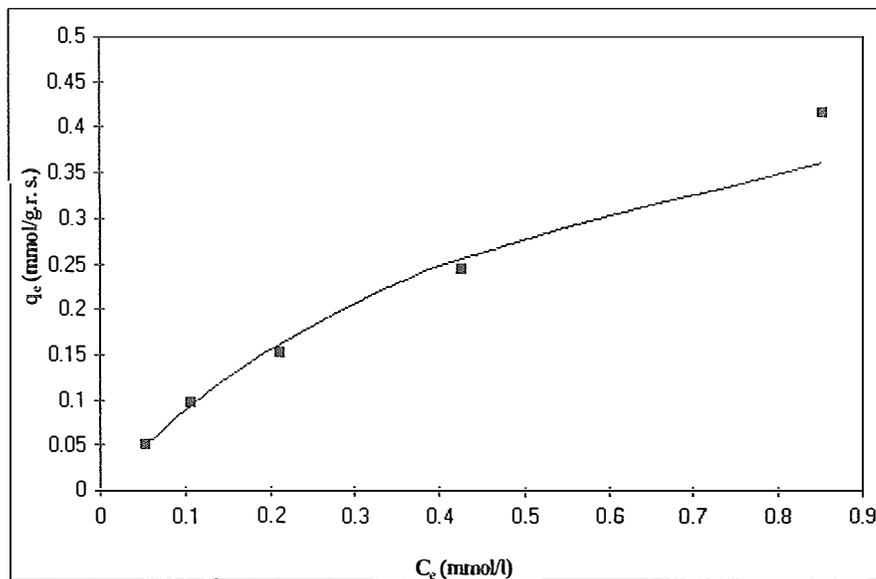
	Langmuir	Freundlich
Gráfica:	$1/C_e$ vs $1/q_e$	$\ln C_e$ vs $\ln q_e$
pendiente =	0.9644	0.7429
ordenada al origen =	1.6246	0.4192
coeficiente de correlación =	0.9988	0.9982
Constantes:	$Q = 0.6155$ $b = 1.6847$	$K_f = 1.5207$ $n = 1.3461$
Ecuación en forma lineal	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{C_e}{Q}$	$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e$

Una vez determinados las diferentes constantes para cada modelo, se estimaron los valores de  $q_e$  en cada uno de ellos; la tabla 11 contiene estos resultados.

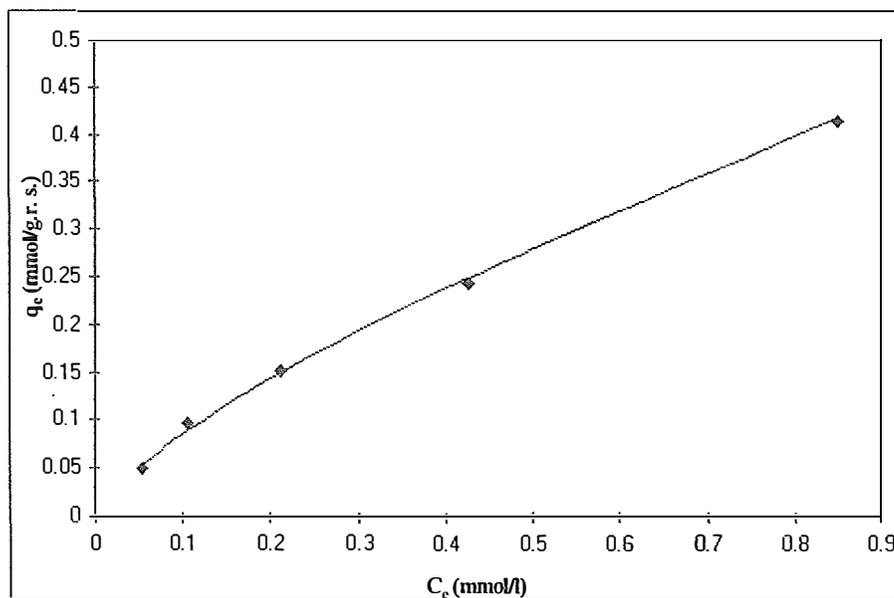
Tabla 11. Valores estimados de concentración en la resina ( $q_e$ ) a partir de los modelos de isotermas.

$C_e$ (mg/l)	$q_e$ experimental (mg/g.r.s.)	$q_e$ Langmuir (mg/g.r.s.)	$q_e$ Freundlich (mg/g.r.s.)
5.31E-02	5.04E-02	5.06E-02	5.34E-02
1.06E-01	9.64E-02	9.35E-02	8.94E-02
2.13E-01	1.52E-01	1.62E-01	1.50E-01
4.25E-01	2.45E-01	2.57E-01	2.50E-01
8.50E-01	4.16E-01	3.62E-01	4.19E-01
<b><math>C_e</math> (mg/l)</b>	<b><math>q_e</math> experimental (mg/g.r.s.)</b>	<b><math>q_e</math> Langmuir (mg/g.r.s.)</b>	<b><math>q_e</math> Freundlich (mg/g.r.s.)</b>
5.00	4.75	4.76	5.03
10.00	9.07	8.80	8.41
20.00	14.27	15.27	14.08
40.00	23.03	24.17	23.56
80.00	39.11	34.11	39.43

En las figuras 34 a y b se trazaron las gráficas para los dos modelos evaluados comparando los valores calculados con los experimentales. Los residuos calculados a partir de los datos experimentales y los modelos ajustados se muestran en la tabla 12, y en la gráfica de la figura 35. A partir de estos resultados se deduce que en el intervalo de concentraciones en que se trabajó, el modelo de Freundlich es el más satisfactorio. Aunque este modelo se ajusta bien a muchos procesos de adsorción, desde el punto de vista teórico, no expresa un sentido físico del fenómeno de adsorción, en todo caso se supone que indica adsorción en sitios energéticamente diferentes.



a)



b)

Figura 34. Valores para las isotermas

a) Langmuir: ■ Valor experimental, --- Valor calculado

b) Freundlich: ◆ Valor experimental, --- Valor calculado

Tabla 12. Residuos para cada uno de los modelos de adsorción evaluados.

Concentración (mg/L)	Lineal	Langmuir	Freundlich
5.00	0.0128		0.2810
10.00	-0.2778		-0.6599
20.00	1.0043		-0.1878
40.00	1.1427		0.5344
80.00	-4.9980		0.3258

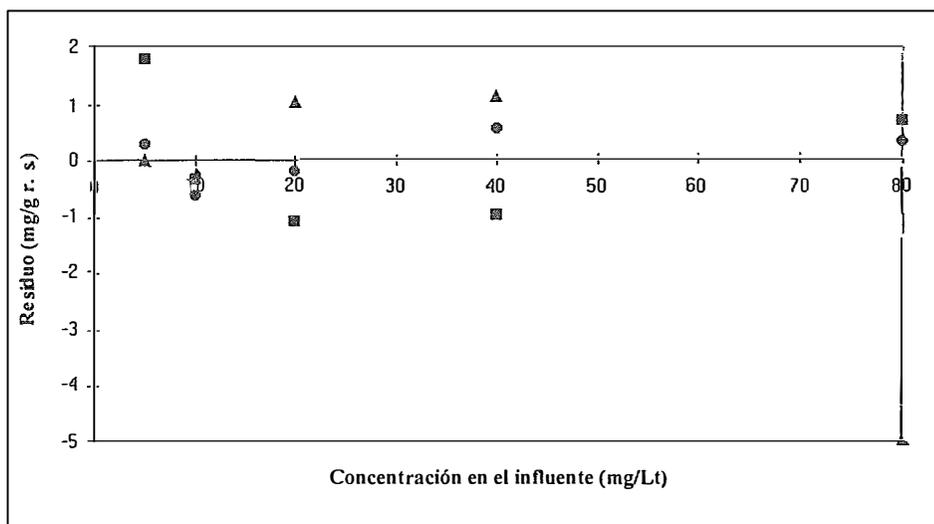


Figura 35. Gráfica de residuos. ■ Lineal, ▲ Langmuir, ● Freundlich.

### 3.5 Reproducibilidad

La figura 36 muestra las curvas de ruptura obtenidas en cinco experimentos independientes de adsorción del fenol (a concentración de 10 mg/l) utilizando la misma columna empacada con resina XAD-4. Estos experimentos se realizaron

aleatoriamente durante el tiempo en que se desarrolló este trabajo (aproximadamente 12 meses). Se puede observar que la primera porción de los cinco frentes es muy semejante pero la parte final muestra una dispersión significativa. Esto último podría deberse a diferencias en la forma como se reacomoda el lecho de resina después del retrolavado, que como se indicó en el capítulo anterior, se realiza antes de iniciar cada experimento de adsorción. Dado que, desde el punto de vista práctico, lo más importante es la parte inicial de las curvas, que indica el momento en el que el fenol se empieza a fugar de la columna, se decidió efectuar un estudio estadístico para la comparación de dichas curvas en esta parte.

En cada uno de los 5 frentes se determinó VL1 y VL50 y se calculó la concentración del soluto adsorbido correspondiente a estos puntos. Para las dos series de datos se obtuvieron la media ( $\bar{x}$ ), la desviación estándar muestral (s), el coeficiente de variación (CV) y el intervalo de confianza. Estos resultados se presentan en las tablas 13 y 14. Así mismo, se aplicó la prueba Q a los valores sospechosos de ser anómalos; como resultado de la prueba se concluyó que estadísticamente no se puede decir que estos valores no pertenezcan a la población de la muestra que se está probando.

Se deduce de lo anterior que los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción son repetibles, en lo que se refiere a la primera parte de las curvas de ruptura. Además, dado que no se observa ninguna tendencia en el tiempo en los datos de concentración de fenol en la resina, se infiere que la columna no se degradó con los numerosos experimentos adsorción-desorción a que fue sometida durante meses, cabe aclarar que además de los ensayos aquí presentados, existieron algunas pruebas adicionales que por problemas técnicos no se finalizaron por lo

cual se debió de realizar la limpieza y el reacomodo de la resina, esta consideración es importante en la evaluación de la robustez del sistema.

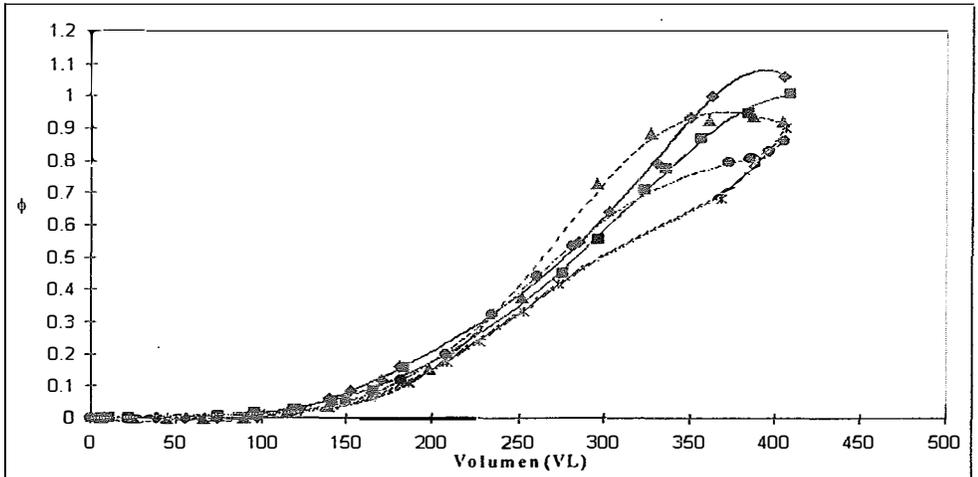


Figura 36. Reproducibilidad.

Concentración de fenol: 10 mg/l, pH = 2, I = 0.01M, UN VL = 6.19 mL,  
 Flujo aproximado = 11 VL/h. El orden cronológico en que se llevaron a cabo los experimentos es el siguiente: ◆, ■, ▲, ●, \*.

Tabla 13. Cálculos estadísticos para valores obtenidos en VLI.\*

$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g. P. S.)	Prueba Q	
10.080	2.64	Dato dudoso:	3.27
10.030	2.61		
10.000	3.27		
10.050	3.02		
10.000	3.14		
$\bar{x} =$	2.93	$Q_{calculado} =$	0.230
$s =$	0.30	$Q(P = 0.05) =$	0.717
$CV =$	10.15 %		
$IC (95\% g.l. = 4) =$	2.56 a 3.30		

\* Los datos se presentan en el orden cronológico en que se realizaron los experimentos.

Tabla 14. Valores obtenidos para VL50.\*

$C_e$ (mg/l)	$V_T$ (en VL) VL50 = $V_T$	$q_e$ (mg/g. r. s.)	Prueba Q	
10.080	274.02	8.340	Dato dudoso:	8.20
10.030	284.61	8.667		
10.000	262.99	8.203		
10.050	273.27	8.335		
10.000	291.42	8.812		
$\bar{x} =$	277.262	8.471	$Q_{calculado} =$	0.216
$s =$	11.007	0.256	$Q(P = 0.05) =$	0.717
$CV =$	3.97 %	3.02 %		
$IC$ (95% g.l. = 4) =	263.58 a 290.95	8.153 a 8.790		

\* Los datos se presentan en el orden cronológico en que se realizaron los experimentos.

### 3.6 Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción.

De acuerdo con los datos experimentales obtenidos (figura 37) no se observa diferencia significativa entre las curvas a diferentes fuerzas iónicas, excepción hecha de la curva de ruptura a fuerza iónica igual a 1M. Por lo tanto, se decidió comparar la concentración de soluto en la resina a VL1 y VL50 en las muestras a diferentes fuerzas iónicas con los valores obtenidos en la evaluación de reproducibilidad en donde se tiene una fuerza iónica de  $10^{-2}$  M. Los resultados se muestran en las tablas 15 y 16. En ambos casos de los valores a diferente fuerza iónica se excluyó el valor para  $I = 10^{-2}$ M, dado que este valor es el que se tenía en la evaluación de reproducibilidad.

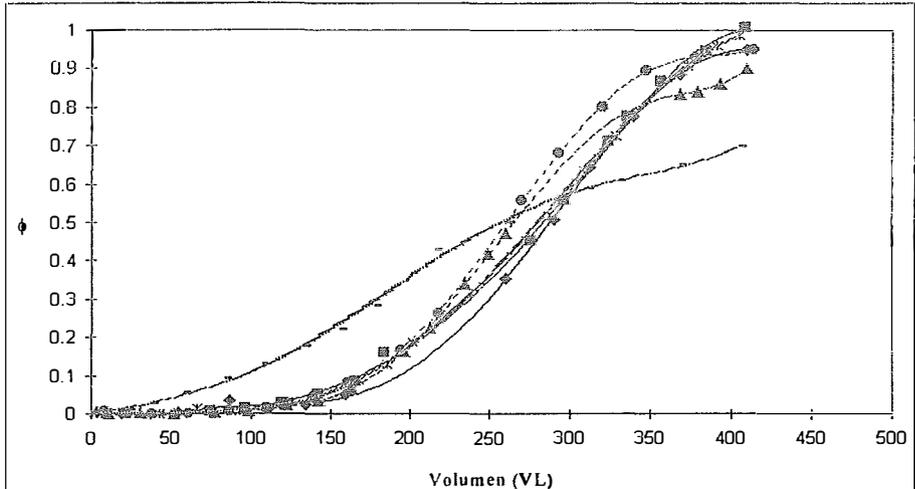


Figura 37. Curvas de ruptura a diferentes fuerzas iónica.  
 Concentración de fenol: 10 mg/l, pH = 2 (excepto a  $I = 0$ ), UN VL = 6.19 mL,  
 Flujo aproximado = 11 VL/h.  
 ◆  $I = 0$  M, ■  $I = 10^{-2}$  M, ▲  $I = 5 \times 10^{-2}$  M, ●  $I = 0.1$  M, \*  $I = 0.5$  M, —  $I = 1$  M.

En los dos conjuntos de datos, a VL1 y VL50, se aplicó la prueba “t” para comparar las medias de los estudios de reproducibilidad y fuerza iónica concluyéndose que no existe diferencia significativa entre ambos (tabla 15). De lo anterior se deduce que, en el intervalo de fuerzas iónicas de 0 a 0.5M, la adsorción del soluto no es favorecida por el aumento en la concentración salina de la disolución. Es decir, el efecto de desplazamiento salino (salting out) no llega a observarse en las condiciones de este estudio.

Con respecto al experimento realizado a fuerza iónica 1 M. el frente obtenido es difuso y, al igual que en los experimentos realizados a muy altas velocidades de flujo, no se alcanza un estado final de equilibrio. Sin embargo, en este caso se pudo observar claramente a través de las paredes transparentes de la columna de vidrio, una fuerte perturbación del lecho e incluso la flotación de la

resina, debida probablemente a la alta densidad de la disolución salina. En un lecho de este tipo es evidente que, en condiciones dinámicas, resulta imposible alcanzar el equilibrio de distribución del soluto entre el adsorbente y la disolución.

La similitud entre la curva de ruptura obtenida a  $I = 1 \text{ M}$  y las obtenidas a velocidades de flujo mayor o igual a  $20 \text{ VL/h}$  (comparar figuras 37 y 28) nos lleva a confirmar la hipótesis de que en estas últimas la forma de los frentes es debida a la predominancia del factor de no equilibrio. Cabe aclarar que en los experimentos de la figura 28 no se observó una perturbación del lecho.

Por lo tanto, aunque en ambos tipos de experimentos el no equilibrio es responsable de la forma de los frentes, este fenómeno tiene orígenes distintos; un origen físico debido a un lecho no compactado e inhomogéneo en el caso del experimento a alta fuerza iónica y un origen, en los experimentos realizados a altas velocidades de flujo, que puede deberse a varios factores como el fisicoquímico debido a la cinética lenta del proceso adsorción-desorción, por los valores de los coeficientes de difusión intrapartícula y sobre la partícula, y los transportes de masa en la solución y en la capa límite.

Tabla 15. Prueba t para comparar datos de reproducibilidad y fuerza iónica. Datos a VL1.

	Reproducibilidad (Concentraciones de anillo resaca en mg/L)	Fuerza iónica (Concentraciones de anillo resaca en mg/L TSS)
	2.83	3.30 (I=0 M)
	2.61	3.37 (I=5 x 10 <sup>-2</sup> M)
	3.27	3.01 (0.1 M)
	3.02	2.72 (0.5 M)
	3.14	
<b>Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales</b>		
	<b>Reproducibilidad</b>	<b>Fuerza iónica.</b>
Media	2.9740	3.0977
Varianza	0.0681	0.0884
Observaciones	5	4
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	6	
Estadístico t	-0.6542	
P(T<=t) una cola	0.2686	
Valor crítico de t (una cola)	1.9432	
P(T<=t) dos colas	0.5372	
Valor crítico de t (dos colas)	2.4469	

Tabla 16. Prueba t para comparar datos de reproducibilidad y fuerza iónica. Datos a VL50.

	<i>Reproducibilidad (Concentraciones de analito retenido en mg/g r.s.)</i>	<i>Fuerza iónica (Concentraciones de analito retenido en mg/g r.s.)</i>
	8.34	8.93 (I = 0 M)
	8.67	8.20 (I = $5 \times 10^{-2}$ M)
	8.20	8.05 (I = 0.1 M)
	8.33	8.50 (I = 0.5 M)
	8.81	
<b>Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales</b>		
	Reproducibilidad	Fuerza iónica
Media	8.4712	8.4200
Varianza	0.06567	0.1484
Observaciones	5	4
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	5	
Estadístico t	0.2287	
P(T<=t) una cola	0.4141	
Valor crítico de t (una cola)	2.0150	
P(T<=t) dos colas	0.8282	
Valor crítico de t (dos colas)	2.5706	

### 3.7 Efecto del pH sobre la adsorción.

En la figura 38 se presentan las curvas de ruptura obtenidas a  $\text{pH} = 2, 7$  y  $10$  y en la tabla 17 se muestran los datos de  $q_e$  a VL1 y VL50 que se determinaron a partir de las gráficas. Se observa que a  $\text{pH} = 7$  los valores de concentración obtenidos caen dentro del intervalo determinado en la sección 3.5 con los experimentos de reproducibilidad, realizados a  $\text{pH} = 2$ .

Esto implica que no hay una diferencia significativa en la adsorción del fenol a partir de disoluciones a  $\text{pH} = 2$  y  $7$ . Por el contrario, los valores de concentración calculados a  $\text{pH} = 10$  son notablemente menores. Estas observaciones están claramente relacionadas con la ionización de la molécula del fenol ( $\text{pK}_a = 9.98$ ). Tal como se muestra en el recuadro de la figura 38, correspondiente al diagrama de abundancia relativa de especies del fenol en función del pH, la zona de transición entre la molécula neutra de fenol y la molécula ionizada de fenolato se sitúa en el intervalo de pH entre 8 y 12. En esta región de pH los cambios en la adsorción del fenol son drásticos. A pH menor o igual a 8 se puede considerar que todo el fenol se encuentra en su forma molecular, los efectos hidrofóbicos son máximos y la retención en un sistema de fase reversa, como el que estamos estudiando, también es máxima. A medida que el pH se aproxima al valor de  $\text{pK}_a$  del compuesto, una fracción cada vez mayor del fenol se encontrará en forma ionizada y a partir de un pH de 12 se puede considerar que todo el compuesto está en forma de fenolato. El ion fenolato es una especie muy hidrofílica por lo que su retención en un sistema de fase reversa es prácticamente nula. Aunque en este trabajo no se realizó un experimento a  $\text{pH} = 12$ , los resultados a  $\text{pH} = 10$  (donde únicamente tenemos disociado la mitad del total) nos permiten observar claramente la fuerte disminución en la retención del fenol.

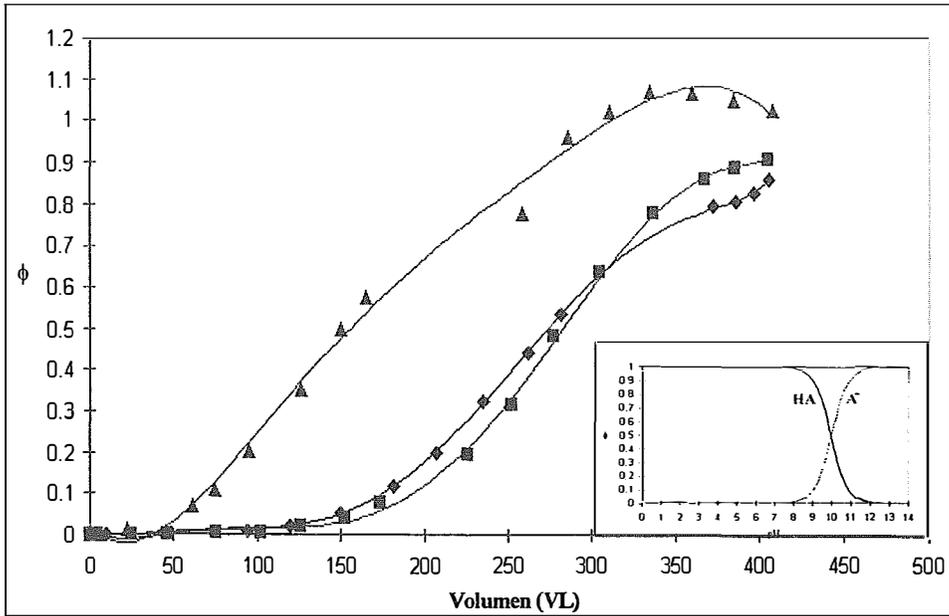


Figura 38. Curvas de ruptura a diferentes valores del pH en la disolución de alimentación.  
 Concentración de fenol: 10 mg/l, I = 0.01M, UN VL = 6.19 mL, Flujo aprox. = 11 VL/h.  
 ◆ pH = 2, ■ pH = 7, ▲ pH = 10. Recuadro: Diagrama de abundancia relativa para el fenol (pKa = 9.98), — HA, - - A<sup>-</sup>.

Tabla 17. Retención a diferentes valores de pH.

pH	q <sub>e</sub> (mg/g) a VL	q <sub>s</sub> (mg/g) a VL <sub>50</sub>
7	3.48	8.65
10	0.69	4.32

### 3.8 Efecto de la presencia de 4-Cloro fenol sobre la adsorción del fenol.

En la figura 39 se muestra la curva correspondiente a la adsorción del fenol en presencia del 4-cloro fenol y se compara contra una curva obtenida sin la presencia de este compuesto. En la tabla 18 se presentan los valores de volumen de ruptura (VLI), volumen de retención estimado (VL50) y las concentraciones de fenol en la resina correspondientes a estos puntos calculados de la primera curva y se comparan con los valores medios de estos parámetros determinados en los experimentos de reproducibilidad, que fueron realizados en condiciones idénticas pero sin 4-clorofenol.

Lo anterior muestra que la presencia de un compuesto más hidrofóbico a concentración mucho mayor que el fenol provoca una disminución en el volumen de fuga de este soluto y por lo tanto en la cantidad de fenol que se adsorbe cuantitativamente en la columna. En la figura 39 se alcanza a ver también el inicio de la curva de ruptura del 4-clorofenol. Este soluto por ser más hidrofóbico que el fenol se retiene más en la columna y empieza a fugarse a, aproximadamente, 300 volúmenes de lecho. Esto comparado con los 62.08 volúmenes de lecho correspondientes al VLI del fenol significa una diferencia de 238 volúmenes de lecho o sea casi 1500 mL para el inicio de fuga de los dos solutos.

Tabla 18. Efecto del 4-clorofenol sobre la adsorción del fenol.

	VL1 (VL)	VL50 (VL)	$q_{e,VL1}$ (mg/g.r.s)	$q_{e,VL50}$ (mg/g.r.s)
Sin 4-cloro fenol	86.508	277.262	2.974	8.471
Con 4-clorofenol	62.080	210.17	2.127	6.495

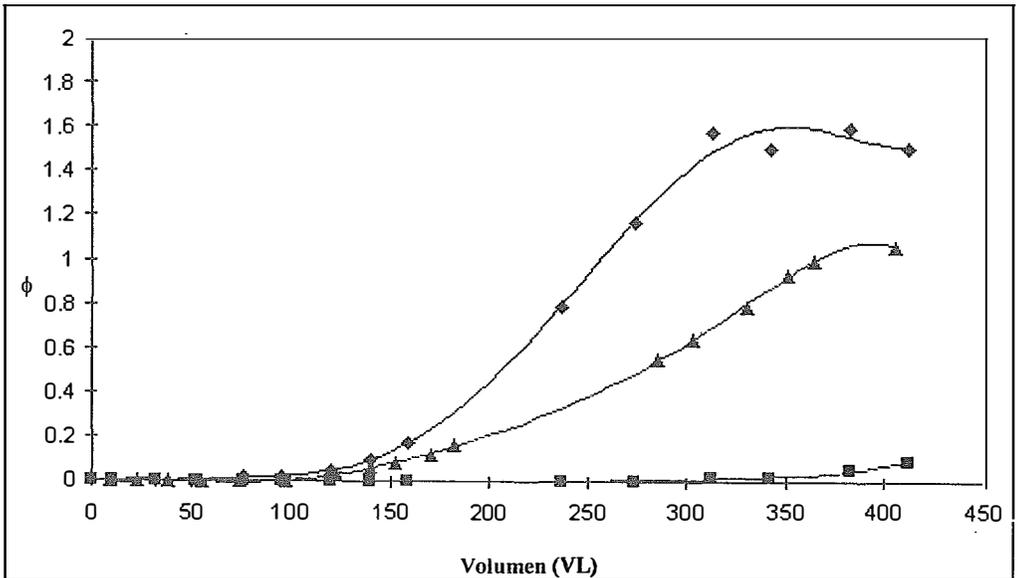


Figura 39. Modificación de la curva de ruptura del fenol en presencia del 4-Cloro fenol.

pH = 2, I = 0.01M, UN VL = 6.19 mL, Flujo aprox. = 11 VL/h.

- ◆ = Fenol (10 mg/l) en presencia del 4-Cloro fenol, ■ = 4-Cloro fenol (50 mg/l),
- ▲ = Fenol (10 mg/l) sin presencia del 4-Cloro fenol.

Por otra parte, la curva de ruptura del fenol en presencia de 4-clorofenol muestra que la presencia de un segundo soluto más retenido ocasiona que la concentración de fenol en el efluente sea superior a su concentración en el

influyente ( $\phi > 1$ ). Esta “sobreconcentración” de fenol en el efluente probablemente se mantiene hasta que el segundo frente (es decir el del 4-clorofenol) emerge de la columna y posteriormente desciende a su valor de equilibrio ( $\phi = 1$ ). Este efecto se explica cualitativamente considerando que cuando el frente del 4-clorofenol avanza en la columna provoca la desorción de una parte del fenol previamente adsorbido, ocasionando que la concentración de este último soluto en la solución se incremente por encima de su valor de equilibrio.

Resulta muy interesante hacer notar que este tipo de efectos habían sido previstos por los pioneros de la cromatografía en los años 40's. Así, en 1943 Don DeVault desarrolla y publica las ecuaciones diferenciales parciales que regulan el movimiento de los frentes en un sistema multisolutos. En la discusión simplificada para el caso de dos solutos, demuestra matemáticamente que la concentración del soluto más rápido en la región en donde éste se encuentra puro (es decir adelante del segundo frente con respecto al movimiento en la columna) tiende a ser mayor que en la solución original.

### **3.9 Curvas con diferente altura y volumen de lecho**

En la figura 40 se presentan las curvas de ruptura del fenol en la columna de 3.5 cm de altura y 6.19 mL de volumen de lecho y en la de 7 cm de altura y 12.37 mL de VL. En ambos experimentos la velocidad de flujo de la disolución expresada en volúmenes de lecho por hora fue la misma, (aprox. 11 VL/h). Sin embargo, evidentemente, el flujo en mL/min fue de aproximadamente el doble (2.28 mL/min) para la columna de 7 cm en comparación con la columna de 3.5 cm (flujo = 1.16 mL/min).

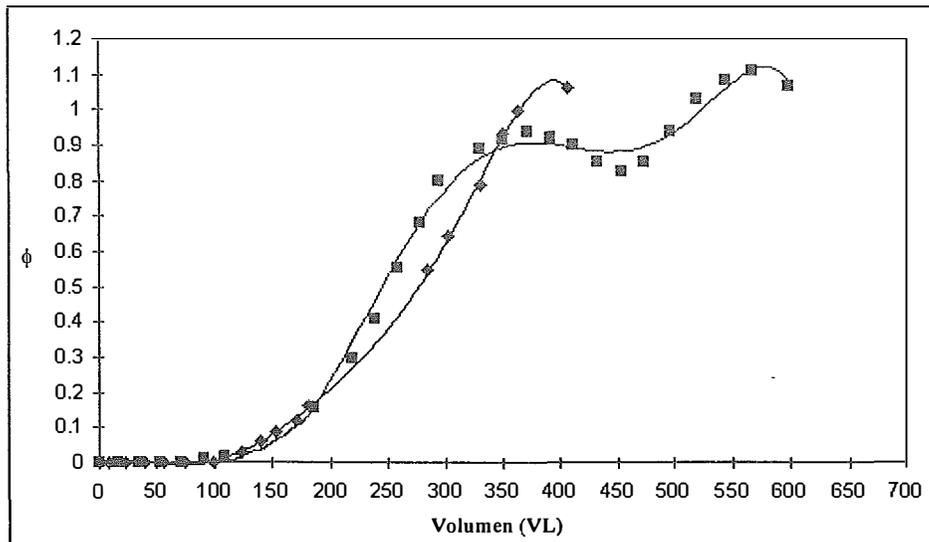


Figura 40. Curvas de ruptura de fenol con diferentes alturas de lecho  
Concentración de fenol: 10 mg/l, pH = 2, I = 0.01M, UN VL = 6.19 mL,  
Flujo aprox. = 11 VL/h.  $\blacklozenge$  = 3.5 cm,  $\blacksquare$  = 7 cm.

La gráfica obtenida con el volumen de lecho mayor (12.37 mL) presenta una deformación en su parte final, como si se tratara de una adsorción en dos etapas. En realidad, por otros experimentos que se han realizado en el laboratorio se ha llegado a la conclusión que este tipo de deformaciones se producen por un deficiente reacondicionamiento del lecho después del retrolavado. A parte de este aspecto se puede considerar que las gráficas obtenidas son similares y de hecho, las características de retención no son muy diferentes en los dos lechos, como lo muestra la tabla 19. Es decir que, en las condiciones experimentales utilizadas, la cantidad de fenol fijado en la resina es aproximadamente proporcional al volumen del lecho. Esto parece indicar que es posible hacer predicciones para el uso de columnas de mayores dimensiones a partir de los resultados obtenidos en experimentos a muy pequeña escala.

**Tabla 19. Datos de las curvas de ruptura de fenol a diferentes altura y volumen de lecho determinados a diferentes valores de VL.**

a) Altura del lecho = 3.5 cm, Volumen del lecho = 6.19 mL, Peso promedio de la resina seca = 1.80 g

VL	Area bajo la curva (mg)	Area total (mg)	Cantidad total (mg)	Cantidad en resina (mg)	Cantidad retenida (mg)	$q_e$ (mmol/g)	$q$ (mg/g)
VL1	76.49	0.00	76.49	4.731	0.000	4.731	0.028
VL50	274.02	32.627	274.02	16.948	2.018	14.930	0.088

b) Altura del lecho = 7.0 cm, Volumen del lecho = 12.37 mL, Peso promedio de la resina seca = 3.67 g

VL	Area bajo la curva (mg)	Area total (mg)	Cantidad total (mg)	Cantidad en resina (mg)	Cantidad retenida (mg)	$q_e$ (mmol/g)	$q$ (mg/g)
VL1	93.59	0.00	93.59	11.577	0.000	11.577	0.034
VL50	248.7	23.288	248.70	30.764	2.881	27.884	0.082

c) Concentración de fenol al equilibrio calculada considerando frentes simétricos.

Volumen de lecho (mL)	$q_e$ (mmol/g)	$q$ (mg/g)
6.19 mL	0.100	9.42
12.37 mL	0.089	8.38

Sin embargo, sería necesario confirmar esta hipótesis en estudios posteriores utilizando columnas más largas en las cuales las condiciones hidrodinámicas del flujo podrían ser diferentes. En el catálogo de resinas de Rohm and Haas se recomienda una altura de lecho de por lo menos 60 cm, aunque no se presentan justificaciones teóricas o experimentales para esta recomendación. Existe un modelo para columnas empacadas con carbón activado granular denominado Pruebas Rápidas con Columnas a Pequeña Escala (del inglés Rapid Small-Scale Column Tests, RSSCT)<sup>36</sup> presentado por Frick y Crittenden en el cual tomando en cuenta la difusión intrapartícula y fuera de ella, hacen predicciones para columnas de mayores dimensiones. esto lo han probado con un razonable

éxito por lo que podría aprovecharse a fin de obtener un modelo para la resina XAD-4.

Las ligeras diferencias entre las dos curvas de la figura 39 podrían, a priori, atribuirse a la diferencia en la velocidad de flujo expresada en mL/min. Sin embargo, en la sección 3.3 (tabla 5 y figura 29) se demostró que el volumen de inicio de fuga del fenol y por ende la concentración de fenol en la resina en este punto, decaen exponencialmente al aumentar la velocidad de flujo (mL/min o en VL/h, ya que en esa sección el volumen del lecho se mantuvo constante). Esto no es lo que se observa en los resultados de la tabla 19, lo que nos lleva a concluir que, para expresar y comparar velocidades de flujo en los procesos de adsorción, no deben utilizarse unidades de volumen/tiempo (p. ej. mL/min) sino unidades en donde esté involucrado el volumen de lecho como VL/h.

### **3.10 Adsorción en muestras reales.**

Se trabajó con una muestra de agua de pozo fortificada con fenol (10 mg/l) y con una muestra cruda de agua residual de un proceso industrial. El análisis por HPLC del agua de pozo mostró que ésta no contenía fenol ni ningún compuesto que pudiera interferir en la determinación de este soluto. Al realizar el experimento de adsorción con la muestra fortificada se observó un comportamiento muy parecido al de las muestras de agua grado reactivo fortificadas a la misma concentración de fenol (ver figura 41).

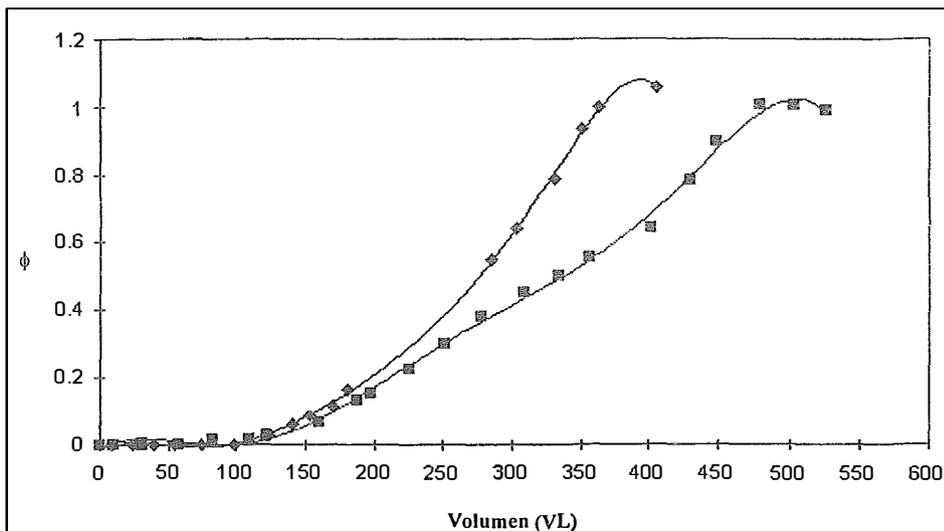


Figura 41. Curva de ruptura del fenol en una muestra de agua de pozo fortificada  
 Concentración de fenol: 10 mg/l, pH = 2, I = 0.01M, UN VL = 6.19 mL,  
 Flujo aprox. = 11 VL/h .  
 ◆ = Curva de fenol en agua grado reactivo, ■ = Curva del fenol en el agua de pozo fortificada.

En cuanto a la muestra de origen industrial, el análisis cromatográfico mostró que además del fenol, había un gran número de compuestos que interferían en la determinación del soluto de interés. Cambiando la composición de la fase móvil e incrementando su pH hasta 5 fue posible la separación del fenol (ver figura 42), dado que los otros compuestos respondían a cambios de acidez o basicidad de la fase móvil, es decir, tenían propiedades ácido-base.

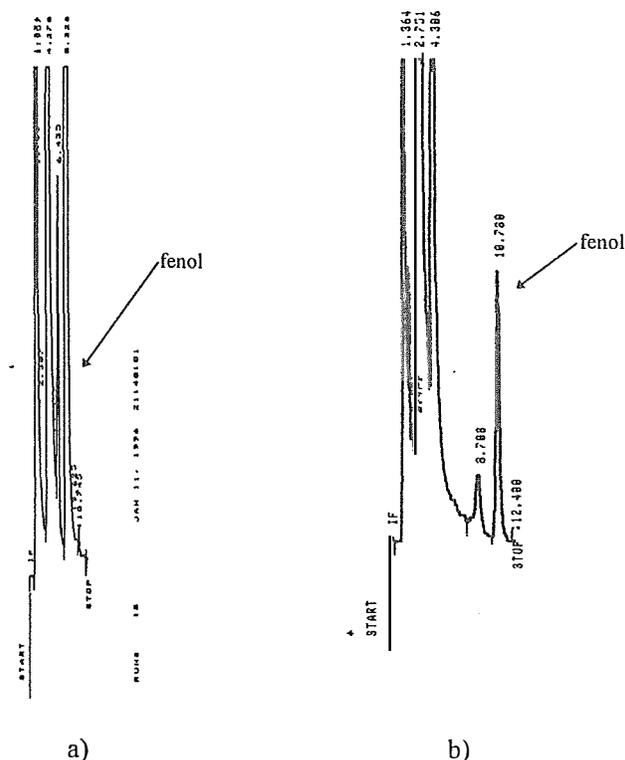


Figura 42. Cromatograma de muestra de agua industrial. Columna C18,  $d_p = 5\text{mm}$ . Fase móvil ACN/Buffer a) 25:75 v/v,  $\text{pH} = 3.5$ ; b) 10:90 v/v,  $\text{pH} = 5.0$

La cantidad de fenol que contenía la muestra se determinó por el método de adiciones estándar. Se agregaron cantidades conocidas de fenol a la muestra, se trazó la gráfica de concentración en función de la respuesta y se efectuó el ajuste de los datos mediante el método de mínimos cuadrados. De forma alternativa se realizó un tratamiento de datos para adiciones estándar sugerido por Meier y Zünd<sup>34</sup>, quienes restan la primer lectura a cada uno de los valores obtenidos de respuesta y trazan la gráfica de concentración en función de las respuestas corregidas. Al realizar el ajuste por mínimos cuadrados se obtiene una recta con ordenada al origen donde se interpola el valor de la respuesta inicial. Los

resultados se muestran en las tablas 20 y 21.<sup>35</sup> Como se observa en ambos casos se tiene una concentración del orden de los 11 mg/l.

Tabla 20. Cálculo para estimar la concentración de fenol en la muestra industrial (método tradicional).

Método tradicional			
Concentración (mg/l)	Area (Cuentas)	Regresión lineal $y = mx + b$	
0	69672.5	Parámetro	Valor
2.016	131995	m =	30228.22
4.032	194314.5	a =	70968.5
6.048	255782	r =	0.999826
8.064	312479.5	Valor de x en la ordenada al origen	2.35
		Concentración (-x-5)	11.74

Tabla 21. Cálculo para estimar la concentración de fenol en la muestra industrial (método alternativo de Meier y Zünd).

Método tradicional*			
Concentración (mg/l)	Area (Cuentas)	Regresión lineal	
		$y = mx + b$	
0	0	Parámetro	Valor
2.016	62322.5	m =	30228.2
4.032	124642	a =	1296
6.048	186109.5	r =	0.99983
8.064	242807		
		si $y = 69672.5$ entonces el	2.26
		valor de $x =$	
		Concentración (x 5)	11.31

En las curvas de la figura 43 se observa que el fenol en el agua residual industrial se fuga mucho antes que en las muestras evaluadas anteriormente. Adicionalmente, se realizó un experimento posterior utilizando una solución de fenol (10 mg/l) preparada en agua HPLC y la resina que se había usado previamente para el agua residual, después de haber tratado de desorber lo que estaba retenido en ella. En este experimento, también mostrado en la figura 43, se observa que la resina ha perdido su capacidad de adsorción. En la tabla 22 a manera de resumen se proporcionan los resultados obtenidos.

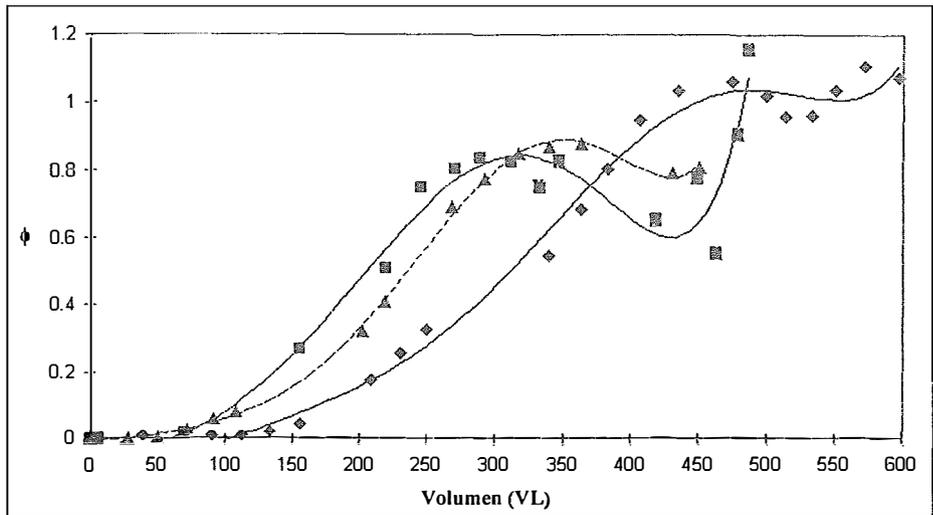


Figura 43. Curva de ruptura del fenol en una muestra de agua industrial.

UN VL = 6.19 mL, Flujo aprox. = 11 VL/h .

◆ = Curva inicial de fenol, 10 mg/l en agua grado reactivo, pH = 2, I = 0.01M

■ = Curva del fenol 11.3 mg/l en el agua residual industrial, los puntos marcados con "X" indican la porción experimental no válida.

▲ = Curva de fenol, 10 mg/l en agua grado HPLC, pH = 2, I = 0.01M, después de haber pasado el agua industrial.

### Discusión de muestras reales

El experimento efectuado con el agua residual cruda (sin ningún tratamiento previo) de una industria en cuyo proceso se produce fenol como producto secundario nos permite concluir que no es factible realizar la limpieza de este tipo de efluentes mediante columnas empacadas con resina XAD-4. En efecto, la cantidad de fenol que puede fijar cuantitativamente la resina se reduce considerablemente con respecto a los ensayos realizados con agua HPLC o agua de pozo fortificadas. Pero lo más grave es que la resina no puede regenerarse después de haber adsorbido gran parte de la materia presente en el agua residual. Se intentó regenerarla con acetonitrilo, solución ácida (pH = 2), solución alcalina (pH = 12),

y acetona, pero los resultados fueron negativos ya que, como lo muestra la tabla 22, al volver a pasar agua grado reactivo fortificada con fenol se observó que la capacidad de retención de la resina había disminuido fuertemente. Adicionalmente, con el paso del agua residual, la resina adquirió un color café oscuro el cual no desapareció al pasar los diferentes disolventes de regeneración, indicando con ello la degradación irreversible del adsorbente.

La adsorción de fenol a partir de agua de pozo es ligeramente menor que la que se obtiene a partir de agua grado HPLC. Esto es debido a que el agua de pozo contiene materia orgánica que compite con el fenol para adsorberse en la superficie de la resina. El efecto observado es comparable al que se obtuvo cuando se agregó 4-clorofenol a la solución acuosa (comparar tablas 18 y 22). Sin embargo, en el caso presente, el frente obtenido no muestra una sobreconcentración de fenol en el efluente, por lo que se podría especular que los compuestos presentes en el agua de pozo son menos hidrofóbicos que el propio fenol. Cabe mencionar que después de este experimento la columna se lavó con metanol y en experimentos posteriores no mostró ninguna pérdida en su capacidad de adsorción.

De lo anterior se concluye que es posible utilizar las columna empacadas con resina XAD-4 para eliminar trazas de fenol en aguas que no contienen una carga excesiva de materia mineral y orgánica. Este procedimiento no puede usarse para el tratamiento de aguas residuales primarias. Su aplicación más adecuada a nivel industrial sería para el pulido final de las aguas de desecho.

**Tabla 22. Comparación de la adsorción en muestras reales y en agua grado HPLC.**

Muestra	Adsorción (%)	Desorción (%)
Resina nueva (Agua HPLC)	91.74	3.04
Agua de pozo	69.29	2.38
Agua industrial	33.65	0.98
Resina utilizada (Agua HPLC)	30.82	1.02

### 3.11 Desorción con metanol, hidróxido de potasio y metanol alcalinizado.

En todos los experimentos reportados en esta sección, la resina se cargó con una disolución de fenol a concentración de 10 mg/l hasta pasar un volumen de 2500 mL.

De los disolventes evaluados el metanol constituyó la mejor opción para la desorción del fenol de la resina. En estos ensayos se utilizó el metanol para obtener la desorción hasta el 1% a diferentes flujos. De acuerdo con la figura 44 es posible observar que a flujos lentos se obtiene una desorción con pequeños volúmenes de metanol, no lográndose una mejora si se incrementa la velocidad del flujo. Al utilizar las soluciones de NaOH la eficiencia de la desorción cae estrepitosamente, en el caso del metanol alcalinizado no existe mejora evidente.

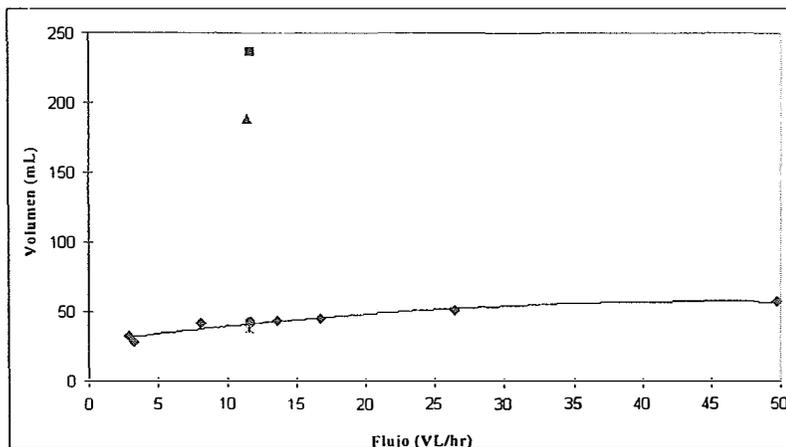


Figura 44. Desorción..  $\blacklozenge$  = Metanol,  $\blacksquare$  = NaOH pH= 10,  $\blacktriangle$  = NaOH pH = 12,  $\bullet$  = Metanol alcalinizado 1,  $\ast$  = Metanol alcalinizado 2.

La cantidad de eluyente necesario para lograr la desorción se muestra en la tabla 23.

Tabla 23. Desorción del fenol con diferentes disoluciones a varias condiciones.

Solución de desorción	Flujo (VL/hr)	Volumen de desorción (mL)	Volumen de desorción (mL)
Metanol	2.96	5.3	32.5
	3.31	4.6	28.4
	8.11	6.8	42.0
	13.63	7.1	44.0
	16.66	7.4	45.8
	26.42	8.3	51.6
	49.70	9.4	58.4
	NaOH (pH=10)	11.70	38.1
NaOH (pH = 12)	11.42	30.5	188.8
Metanol alcalinizado 1	11.68	6.9	42.8
Metanol alcalinizado 2	11.54	6.2	38.2

De acuerdo con esta tabla, se requieren alrededor de 7 volúmenes de lecho de metanol para desorber todo el fenol de la resina a flujos moderados (8-13 VL/h)

Desde el punto de vista práctico es interesante comparar el volumen de disolvente requerido para eliminar el fenol adsorbido en la columna de resina XAD-4 con el volumen de disolución acuosa con fenol que puede ser tratado por dicha columna. Así, el número de unidades de volumen de disolvente requeridos por cada 100 unidades de volumen de agua tratada podría ser considerado como un estimador normalizado del “costo de regeneración” expresado también en unidades de volumen. Utilizando como unidades el número de volúmenes de lecho se tendrá:

$$\text{Costo de regeneración} = \frac{\text{VL de disolvente de desorción utilizado}}{\text{VL de disolución acuosa cargada en la columna}} \times 100$$

Según los fines y requerimientos del proceso, el volumen de agua que puede ser cargado en la columna corresponde a:

a) El volumen de inicio de fuga del fenol (VL1)

Ventaja: El agua tratada estará totalmente libre de fenol.

Desventaja: Se desperdicia una gran parte de la capacidad de adsorción de la columna.

b) El volumen equivalente al volumen de retención del fenol (~VL50)

Ventaja: Se aprovecha mejor la capacidad de adsorción de la columna.

Desventaja: El agua tratada no estará totalmente libre de fenol. Sin embargo, si la carga se realiza a flujos moderados ( $\leq 11$  VL/h) solo una fracción pequeña del fenol original ( $< 12\%$ ) se fugará de la columna.

c) El volumen de saturación de la columna (VL100)

Ventaja: Se aprovecha íntegramente la capacidad de adsorción de la columna.

Desventaja: Una fracción importante del fenol original permanecerá en el agua después del tratamiento.

Tomando como ejemplo el caso del agua con 10 mg/l de fenol cargada en la columna a un flujo de 11 VL/h (VL1 = 76, VL50 = 274 y VL100 = 374) y utilizando los datos de la tabla 23, el “costo de regeneración” con metanol e hidróxido de sodio se presenta en la tabla 24.

**Tabla 24. Costo de regeneración. Tratamiento de 100 VL de agua con 10 mg/l de fenol cargada a 11 VL/h en una columna de resina XAD-4.**

<i>Disolvente de regeneración</i>	<i>Flujo (VL/h)</i>	<i>VL1</i>	<i>VL50</i>	<i>VL100</i>
<b>Metanol</b>	2.96	7	1.9	1.4
	8.11	8.9	2.5	1.8
	13.6	9.3	2.6	1.9
	16.7	9.7	2.7	2.0
	26.4	10.9	3.0	2.2
	49.7	12.3	3.4	2.5
<b>NaOH (pH = 10)</b>	11.7	50.1	13.9	10.2
<b>NaOH (pH = 12)</b>	11.7	40.1	11.1	8.2

Es evidente la poca eficiencia del NaOH como disolvente de regeneración (por ejemplo para 100 unidades de volumen de agua tratada completamente libre de fenol se requieren 50 unidades de volumen de hidróxido de sodio a pH = 10 para la regeneración). Sin embargo, para planear el escalamiento del proceso con el fin de remover trazas de fenol durante el pulido final de las aguas de desecho

industriales se requiere tomar en cuenta otros criterios como:

- . costo del disolvente de desorción
- . tiempo requerido para la regeneración de la columna
- . posibilidad de recuperar y recircular el disolvente de desorción y costo de este proceso.
- . tipo de instalaciones requeridas según el disolvente de desorción seleccionado.
- . manejabilidad y modo de disposición del residuo final constituido por el disolvente de desorción con altas concentraciones de fenol.

## CONCLUSIONES

El estudio realizado con la resina XAD-4 muestra que este material, fuertemente hidrofóbico y de gran superficie específica, es una buena opción para remover cuantitativamente trazas de contaminantes orgánicos relativamente hidrofílicos, como el fenol, de aguas naturales o de aguas residuales después de un tratamiento primario. Por el contrario la resina no puede ser utilizada en las primeras fases del tratamiento de aguas de desecho, cuando éstas están fuertemente cargadas en materia mineral y orgánica, ya que en estas condiciones se adsorbe grandes cantidades de los compuestos presentes en el agua, no retiene suficientemente al soluto de interés y no se logra regenerar.

El efecto de la concentración del soluto en el influente sobre su retención en la columna depende de la forma de la isoterma de adsorción del propio soluto en el sistema resina XAD-4/disolución considerada. El fenol igual que muchos otros solutos, presenta una isoterma de convexa en este tipo de isoterma siendo, en el intervalo en que se trabajó, más satisfactorio el ajuste con una tipo Freundlich. La implicación práctica de esto es que el volumen de agua que puede ser tratado en una columna de resina XAD-4 para la remoción cuantitativa de estos solutos será tanto más grande cuanto menor sea su concentración. El límite de esta regla se encuentra para concentraciones de soluto que corresponden a la parte lineal de su isoterma, en cuyo caso el volumen de agua que puede procesarse es máximo y constante para ese intervalo de concentraciones, es también necesario recordar que de acuerdo a las dimensiones de la columna utilizada

las condiciones hidrodinámicas cambiarán por lo que el comportamiento de la resina para la remoción del soluto puede variar.

El pH de la disolución de alimentación tiene un efecto importante sobre la adsorción de solutos el cual se manifiesta a valores cercanos al pKa del compuesto reflejando simplemente el cambio en la hidrofobicidad del soluto, y por lo tanto en su retención en la resina XAD-4 al pasar del estado molecular al estado ionizado. Por otra parte, cuando los solutos se encuentran en su forma molecular, la fuerza iónica de la solución de alimentación no tiene efecto alguno sobre la adsorción del soluto bajo las condiciones en que se trabajaron. Sin embargo, cabe mencionar que a concentraciones salinas muy elevadas, mayores a 1M, el lecho de resina muestra fuertes perturbaciones, formándose grandes canales entre las partículas del empaque, por lo que el proceso de adsorción no se lleva a cabo adecuadamente en estas condiciones.

Aunque las resinas son considerablemente más costosas que otros materiales utilizados tradicionalmente en el pulido final de las aguas de desecho, como el carbón activado, presentan la ventaja sobre este de poder regenerarse completamente. Esto significa que pueden utilizarse sin perder sus propiedades adsorbentes en ciclos continuos de adsorción-desorción. Por ello, una ventaja adicional del uso de estos materiales en las unidades de tratamiento de aguas residuales es que no se generan residuos sólidos saturados con sustancias tóxicas, como sucede cuando se agotan los lechos de carbón activado.

Según los requerimientos propios de la industria en cuestión (caudal de aguas residuales, costos, tipos de instalaciones, etc.) la regeneración de la

resina XAD-4 usada en la unidad de tratamiento de aguas puede llevarse a cabo con metanol técnico o disolventes alcalinos (preferentemente a  $\text{pH} \geq 12$ ). En ambos casos, el disolvente de regeneración es poco costoso, sin embargo, el metanol presenta la ventaja de regenerar más rápidamente a la columna y producir un volumen menor de residuo líquido con altas concentraciones del contaminante. Además, siendo más volátil, se puede considerar la posibilidad de recuperarlo por destilación y recircularlo al sistema. Alternativamente, el residuo metanólico es fácilmente incinerable mientras que esto no es posible con el hidróxido de sodio.

Finalmente, es importante subrayar que este trabajo fue realizado con un lecho de resina muy pequeño ( $\approx 3.5$  cm de altura, 6.19 mL de volumen de lecho) por lo que algunas conclusiones aquí vertidas podrían no ser cuantitativamente válidas en los grandes lechos utilizados con columnas de dimensiones mayores. Sin embargo, al doblar el volumen del lecho se observó un comportamiento equivalente al del lecho más pequeño por lo que se considera que los resultados obtenidos permitirán hacer predicciones aproximadas y pueden ser la base para el diseño de columnas de mayores dimensiones<sup>36</sup>.



## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> Gadwdzik B., Gawdzik J., Czerwinska-Bil U., *J. Chromatogr.*, **1990**, *509*, 135-140.
- <sup>2</sup> Tebutt T. H. Y., *Fundamentos de control de la calidad del agua*; 1993; 1ª. edic. México, D.F.. Edit. Limusa.
- <sup>3</sup> Mallevalle J. y Chamballe T., *La Recherche*, **1990**, *21*, 598.
- <sup>4</sup> Rutinelli D., Giovanni G. y Mercanti A.; Proceedings of the international solvent extraction conference, Denver, 1983.
- <sup>5</sup> Ryan J.P. y Fritz J. S., *J. Chromatogr. Sci.*, **1978**, *16*, 488.
- <sup>6</sup> Thurston A. D., *J. Chromatogr. Sci.*, **1978**, *16*, 254.
- <sup>7</sup> Frank L. Slejko Editor, *Adsorption Technology: A step-by-step approach to process evaluation and application*, 1985, Marcel Dekkerç, Inc., USA.
- <sup>8</sup> Jørgensen S. E. Editor, *Modelling in environmental chemistry, Developments in environmental modelling*, 17 (serie), 1991, Elsevier Science Publishers, B. V., The Netherlands.
- <sup>9</sup> Perry, *Manual del Ingeniero Químico*, Capítulo 16.
- <sup>10</sup> Internet: <http://www.ebg.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/Adsorb/adsorb.html>.
- <sup>11</sup> Karger L. B., Snyder L. R. y Horvath C.; *An Introduction to separation science*; 1973, John Wiley & Sons; USA.
- <sup>12</sup> Mc. Guire, Suffet I. A., *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*, Arbor Science Pub. Inc., 1980, USA. 1ª. Edic.
- <sup>13</sup> Noll E. K., Gounaris V., Hou Wain-Sun, *Adsorption Technology for air and water pollution control*, Lewis Publishers., USA., 1992, 1ª. Edic.
- <sup>14</sup> McKetta John editor, *Encyclopedia of chemical design*; Vol. 2, 1977, USA.
- <sup>15</sup> Lee N. Y. Max y Zwiebal Imre; *Adsorption Technology*, 1971, No. 117, Vol. 67.
- <sup>16</sup> Summary bulletin Amberlite® Polymeric Adsorbents.
- <sup>17</sup> Richard J. John & James S. Fritz, *Talanta*, **1974**, *21*, 93-97.
- <sup>18</sup> Wigilius Bo, Borén H et al, *Journal of chromatography*, **1987**, *391*, 169-182.
- <sup>19</sup> Pietzyk J. Do y Chu Chin-Hung, *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 860-866.
- <sup>20</sup> Kennedy C. David, *Environmental Science & Technology*; 1973, Vol. 7 Num. 2, 138-141.
- <sup>21</sup> Crook H. Evan, Mc. Donell P. R., Mc. Nulty T. J., *Ind. Eng. Chem*, **1975**, *14* Vol. 2.
- <sup>22</sup> Musty P. R. y Nickless G., *Journal of chromatography*, **1974**, *89*, 185-190.
- <sup>23</sup> Pietzyk J. Do y Chu Chin-Hung, *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 757-764.
- <sup>24</sup> Navarro A. y Mijangos F., *Afinidad LII*, **1995**, *460*, 387-392.

- 
- <sup>25</sup> Amberlite® XAD-4, Product description edited by Rohm and Haas.
- <sup>26</sup> Método ASTM D 1193-77, Método ASTM, Vol. 11.01. 45-ss.
- <sup>27</sup> Junk G. A., Richard J. J. et al, *Journal of chromatography*, 1974, 99, 745-762.
- <sup>28</sup> James H. A., Steel C. P. Wilson I., *Journal of chromatography*, 1981, 208, 89-95
- <sup>29</sup> Hunt Gary, Pangaro Nicholas; *Anal. Chem.*, 1982, 54, 369-372.
- <sup>30</sup> Subra\_Paternault Pascale, tesis doctoral, Universidad de Paris VI, 1989.
- <sup>31</sup> Snyder L. R., Kirkland J. J.; Introduction to modern liquid chromatography, 2ª. edic., John Wiley & sons, Inc; U.S.A.; 1979.
- <sup>32</sup> De Vault, *J. Chem. Soc.*, 1943, 65; 532.
- <sup>33</sup> Gluckauff E., *J. Chem. Soc.*, 1947, 1302.
- <sup>34</sup> Meier Peter C. y Zünd Richard E. Statistical Methods in analytical Chemistry. 1a. edic., USA, John Wiley & Sons Inc., 1993.
- <sup>35</sup> Miller J. C. y Miller J. N. Estadística para química analítica. 2a. edic. inglés, 1a. edic. Esp., USA, Addison-Wesley Iberoamérica, 1993
- <sup>36</sup> Crittenden C. J., et al; *J. Am Water Works Assoc.*, 1991, 83, 1, 77.