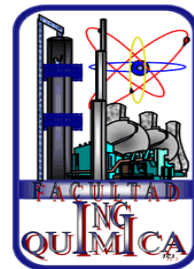




BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA



“Determinación del equilibrio de adsorción de fenol y sus derivados en polímeros altamente reticulados a base de EGDMA”

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:

INGENIERO QUÍMICO ANAHÍ GONZÁLEZ LÓPEZ

ASESOR DE TESIS:

DR. JOSÉ ALBERTO GALICIA AGUILAR

CO-ASESOR DE TESIS:

M. C. JUANA DEISY SANTAMARÍA JUÁREZ

H. PUEBLA DE ZARAGOZA, ENERO DE 2016

*“Hay que estar orgullosos del dolor;
todo dolor es un recuerdo de nuestra
condición elevada”.*

Herman Hesse

*“Es más noble soportar en el alma las pedradas
o las flechas de la mala fortuna, o bien alzarse en
armas contra un piélago de pesares y acabar
con ellos enfrentándose a los mismos...”*

Aldous Huxley

*“Nunca hay que anticiparse al resultado, porque entonces
no verán el verdadero significado de lo que ocurre
y no podrán recibir la emoción de lo inesperado”.*

John Katzenbach

*“Un hombre vale y se mide por su capacidad para desestimar
y relativizar las batallas perdidas, con la mirada
puesta en las metas e ilusiones trazadas”.*

Enrique Rojas

DEDICATORIAS

A mi madre, por el apoyo otorgado a lo largo de mi vida, por confiar en mí a pesar de mis errores, por seguir alentándome para crecer en todos los ámbitos de mi vida, por ser un ejemplo de valor y resistencia, y porque sin ella, no sería quien soy ahora.

A mi padre, quien día tras día da ejemplo de compromiso y dedicación, por no darse por vencido y por ser firme y alentador en sus palabras.

A mi hija, quién es mi principal motivación para crecer y para buscar siempre la superación personal, profesional y humana.

A Maribel, por ser una amiga invaluable, por tu apoyo, tus palabras, tus consejos y por tantos momentos de risas y humor. Porque me recuerdas día tras día que no hay impedimentos para lograr nuestras metas, por ser un ejemplo a seguir y porque tu hombro me ha permitido desahogarme en momentos difíciles.

Al Dr. Galicia, por la confianza que me brindó desde hace tres años para formar parte del equipo de laboratorio, por alentarme a aprender y a crecer no sólo académicamente, sino también como profesional y como ser humano. Gracias por la enorme paciencia tanto en las materias como en mi desarrollo en el laboratorio, por su comprensión y por el apoyo personal que me ha brindado.

A Carolina, Gerardo, María Fernanda y Alberto, colegas y amigos a lo largo de esta etapa, quienes me han brindado su tiempo, su oído y su fortaleza, por tantas experiencias juntos, y porque cada uno de ustedes han aportado algo significativo a mi vida.

A mis compañeros de laboratorio, a quienes he visto llegar, esforzarse y salir triunfantes en el camino profesional que tanto buscamos, por aportar a mi vida experiencias académicas y humanas y por hacer mi estancia amena.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, por haberme brindado el espacio y los medios necesarios para crecer profesionalmente, porque en sus instalaciones he conocido a grandes personas y he pasado grandes momentos de mi vida.

A CONACYT, por la beca otorgada para la obtención del grado de Maestría.

A la VIEP, por la beca otorgada para la terminación de la tesis.

Al Dr. José Alberto Galicia Aguilar por sus grandes aportaciones académicas, por su esfuerzo para darnos el espacio y el equipo necesario para la realización de nuestros proyectos, por su dedicación y disponibilidad, virtudes que nos han permitido crecer académica y profesionalmente.

A la M. C. Juana Deisy Santamaría Juárez, por sus aportaciones en la realización de este trabajo así como sus aportaciones académicas y humanas.

A la Dra. Esmeralda Vidal Robles, por su valiosa aportación al revisar este trabajo.

Al Dr. Jenaro Varela Caselis investigador del CUVyTT por su disponibilidad y sus aportaciones en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Álvaro Sampieri Croda, Secretario de Investigación y Estudios de Postgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por su apoyo otorgado a lo largo de la maestría.

RESUMEN

La remoción de compuestos fenólicos presentes en aguas residuales industriales tiene gran importancia ambiental debido a su alto grado de toxicidad. Con el fin de asegurar la calidad del agua, se debe someter a tratamientos de potabilización. La adsorción es el método más utilizado para la remoción de contaminantes disueltos en medios acuosos, donde las concentraciones de solutos son extremadamente elevadas. Los polímeros adsorbentes han sido ampliamente recomendados en varios trabajos para la remoción de contaminantes fenólicos disueltos en agua.

En trabajos previos realizados en el Laboratorio de Membranas y Materiales Poliméricos de la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, se sintetizaron y caracterizaron polímeros altamente reticulados a base de etilenglicol dimetacrilato (EDGMA) funcionalizados con acrilonitrilo (AN) o acrilamida (AM). Los polímeros adsorbentes sintetizados son partículas esféricas de diferente composición nominal en monómero funcional, la cual modifica el carácter polar de los materiales.

En este trabajo se llevó a cabo la determinación del equilibrio de adsorción en solución acuosa de fenol, 4-nitrofenol y 2-clorofenol, con los polímeros previamente sintetizados. Las determinaciones se realizaron a partir de datos cinéticos en un reactor por lotes a temperatura constante, midiendo la variación de la concentración en función del tiempo. La concentración del adsorbato se evaluó en solución, mediante espectroscopia de UV/vis. Adicionalmente, se determinó la isoterma de adsorción a diferentes concentraciones iniciales haciendo un barrido de la concentración inicial de adsorbato en función de la solubilidad del mismo. Asimismo, las isotermas de adsorción se evaluaron a dos temperaturas, con objeto de determinar el modelo de adsorción que describe el fenómeno. Estos datos fueron usados para construir un diagrama de equilibrio y para evaluar la capacidad de adsorción de los materiales en el escalamiento del proceso de adsorción.

INDICE

RESUMEN	i
INDICE	v
INTRODUCCIÓN	i
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	ii
JUSTIFICACIÓN	iii
OBJETIVO GENERAL	iv
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	iv
HIPÓTESIS	v
<i>CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO</i>	1
1.1 FUNDAMENTO TEÓRICO	1
1.1.1 Adsorción	1
1.1.2 Polímeros adsorbentes	2
1.1.3 Polímeros reticulados	4
1.1.4 Isotermas de adsorción	6
1.1.5 Cinética de adsorción	9
1.1.6 Características fisicoquímicas del fenol y sus derivados.	12
1.2 ANTECEDENTES	14
<i>CAPÍTULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</i>	20
2.1 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN	21
2.1.1 Variación de la relación $MpVs$	21
2.1.2 Variación de tiempo de contacto adsorbato-adsorbente	22
2.2 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	23
2.2.1 Isotermas de adsorción	23
2.2.2 Determinación de parámetros termodinámicos	23
2.2.3 Cinética de adsorción	25
2.3 CARACTERIZACIÓN	25
<i>CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	26
3.1 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN	26
3.1.1 Variación de la relación $MpVs$	26

3.1.2 <i>Variación de tiempo de contacto adsorbato-adsorbente</i>	27
3.2 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN	28
3.2.1 <i>Isotermas de adsorción</i>	28
3.2.2 <i>Cinéticas de adsorción</i>	50
CONCLUSIONES.....	64
REFERENCIAS.....	66

INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo de la industria y el uso intensivo de productos químicos en diversas áreas de la actividad humana, la concentración de contaminantes en las descargas de aguas residuales ha incrementado considerablemente en los últimos años. Los compuestos fenólicos son contaminantes arrojados en los efluentes de numerosas industrias, como en la fabricación de conservas vegetales, en la industria del plástico, en la elaboración de resinas, pinturas, en industrias papeleras, textiles, etc. El fenol y sus derivados son dañinos para la salud humana aún a bajas concentraciones, además su presencia es perjudicial para el medio ambiente al tratarse de sustancias tóxicas, corrosivas y difíciles de degradar. Las organizaciones del sector salud y del medio ambiente han establecido los niveles máximos permisibles de estos contaminantes en agua.

Existe una amplia variedad de tratamientos que pueden ser utilizados en la eliminación de compuestos fenólicos, los cuales podemos clasificar como tratamientos físicos, químicos o biológicos. La elección del tratamiento se realiza en función de las características del efluente. Los tratamientos físicos más comunes son la adsorción sobre resinas de intercambio iónico y la adsorción con carbón activado. Actualmente, la remoción de contaminantes en agua con adsorbentes poliméricos ha sido motivo de muchas investigaciones debido a que estos adsorbentes pueden lograr en tiempos de residencia similares al del carbón activado, una mayor adsorción, además de ofrecer la posibilidad de regenerar el polímero fácilmente.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El fenol y sus derivados son algunos de los principales contaminantes que proceden de los efluentes de la industria química. Existen regulaciones establecidas por la Secretaría de Salud Ambiental (SSA) que limitan la concentración de estos contaminantes orgánicos en agua. Los sistemas de tratamiento tradicionales usan carbón activado como adsorbente, sin embargo, estos sistemas presentan una difícil regeneración del adsorbente, altas caídas de presión por la pulverización del carbón activado, entre otras. Los adsorbentes a base de resinas poliméricas son una alternativa viable para la formulación de adsorbentes, porque pueden modificarse mediante la adición de grupos funcionales anclados a su estructura en las etapas de síntesis, haciendo que los adsorbentes sean específicos para un adsorbato o grupo de adsorbatos. Sin embargo, su aplicación requiere del conocimiento del desempeño de los adsorbentes a diferentes condiciones de proceso, a saber, carga de adsorbato, temperatura de operación, tiempo de contacto para llevar a cabo la adsorción, principalmente. Por ello, determinar las constantes cinéticas de adsorción, y el equilibrio de adsorción son tema fundamental en la caracterización de estos materiales adsorbentes. Actualmente las investigaciones realizadas se enfocan en el análisis de estas condiciones, y en muchas de ellas hacen comparativos de nuevos materiales con adsorbentes comerciales, sin embargo, no han establecido como objeto de estudio la variación de la composición nominal en los adsorbentes para determinar si las formulaciones realizadas son las que presentan el mejor desempeño.

JUSTIFICACIÓN

Debido a la toxicidad que presenta el fenol y sus derivados en medios acuosos, es necesaria la eliminación de estos contaminantes de los efluentes industriales antes de que se mezclen con otras moléculas con las que pueden generar compuestos aún más tóxicos, estables y difíciles de eliminar, debido a la reactividad extremadamente elevada de su anillo en la sustitución electrofílica. Los compuestos fenólicos pueden ser removidos mediante métodos físicos como la adsorción, la filtración o la extracción, o mediante métodos químicos como la oxidación catalítica o fotocatalítica, o métodos biológicos como la degradación por enzimas, por microorganismos o por cultivos de algas. En la remoción mediante adsorción se requieren materiales capaces de remover solutos específicos tomando en cuenta las características fisicoquímicas del mismo.

Los adsorbentes poliméricos representan una alternativa viable para la remoción de fenol y sus derivados presentes en el agua. Previo a su escalamiento, es necesario determinar los parámetros que definen las condiciones de operación, mediante la evaluación de datos cinéticos, lo cual implica tener en cuenta las heterogeneidades energéticas de superficie de los adsorbentes. Las propiedades de estructura dictadas durante las etapas de síntesis pueden correlacionarse con los parámetros energéticos de la adsorción, en particular con el calor isostérico de adsorción, por lo que en este trabajo se realizó un estudio comparativo de polímeros adsorbentes funcionalizados con dos monómeros diferentes que además representan dos lotes en los que se realizó un barrido de concentraciones de dichos monómeros. Así, mediante pruebas cinéticas, es posible usar las ecuaciones de equilibrio de adsorción para correlacionar el desempeño de los adsorbentes con sus características estructurales.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad de adsorción de polímeros altamente reticulados a base de etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) en la remoción de fenol y sus derivados en solución acuosa.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 🧪 Determinar la cinética de adsorción de fenol y sus derivados con los polímeros altamente reticulados a base de EGDMA usando acrilonitrilo (AN) o acrilamida (AM) como monómero funcional a 20 y 30 °C.
- 🧪 Determinar la isoterma de adsorción con los polímeros en estudio a diferentes concentraciones iniciales y a temperaturas de 20 y 30 °C.
- 🧪 Correlacionar los datos de equilibrio de adsorción con un modelo que ajuste los datos experimentales.
- 🧪 Evaluar el calor isostérico de adsorción para los diferentes adsorbatos y adsorbentes usados.
- 🧪 Establecer el efecto de la composición del polímero adsorbente con el calor isostérico de adsorción para los diferentes adsorbatos.

HIPÓTESIS

Los polímeros altamente reticulados a base de EGDMA funcionalizados con AN o AM forman segmentos hidrófilos, los cuales aumentan de tamaño cuando incrementa la concentración de monómero funcional en la composición del material. Estos grupos hidrófilos generan interacciones polares con adsorbatos polares. Así, la adsorción se ve favorecida en función de la polaridad del soluto y del adsorbente.

CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO

1.1 FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1.1 Adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida), por ello se considera como un fenómeno de superficie. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase sólida se llama "adsorbente".

La adsorción es el resultado de las interacciones entre el sólido y las moléculas en solución. La adsorción puede clasificarse básicamente en fisisorción y quimisorción. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, y la molécula fisisorbida mantiene su identidad química. Mientras que en la quimisorción, la energía de las interacciones son del mismo orden de magnitud que en una reacción química ^[1].

La adsorción se debe a las fuerzas intermoleculares sin balancear entre las moléculas que se encuentran en la superficie de un sólido y un fluido (interfase), hasta lograr el equilibrio entre las fuerzas atractivas y la energía de superficie del adsorbente.

La adsorción se puede representar mediante la Ecuación 1:



Donde A es el adsorbato, B es el adsorbente y $A \cdot B$ es el compuesto adsorbido. La ley de velocidad que describe este proceso es:

$$r_{AD} = k \left(C_A C_B - \frac{C_{A \cdot B}}{K_e} \right) \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde r_{AD} es la velocidad de la adsorción, C_A es la concentración del adsorbato, C_B es la concentración el adsorbente, C_{AB} es la concentración del compuesto adsorbido, k es la constante de adsorción y K_e es la constante de equilibrio de adsorción ^[2].

1.1.2 Polímeros adsorbentes

Para que un polímero pueda ser utilizado en procesos industriales debe cumplir con algunas características como alta capacidad de adsorción, estabilidad química y térmica, resistencia mecánica, alta selectividad para permitir separaciones eficientes, alta área superficial y facilidad de regeneración.

Existe una amplia variedad de materiales adsorbentes, los cuales han permitido que las técnicas de separación mediante adsorción sean más efectivas en el tratamiento de agua. Materiales porosos como el carbón activado y los adsorbentes poliméricos son ampliamente utilizados para la remoción de contaminantes orgánicos debido a su distribución porosa y a su área superficial, ya que la capacidad de adsorción de un polímero adsorbente es proporcional al área superficial específica expresada en $m^2 \cdot g^{-1}$ que constituye la suma del área de la superficie de todas las partículas por gramo de material. ^[3].

Algunos adsorbentes descritos en la bibliografía son las zeolitas, la arcilla y la bentonita modificada que presentan alta área superficial específica y estabilidad térmica y química, empero, su capacidad de adsorción de moléculas orgánicas es baja ^[4]. No obstante, el tratamiento por adsorción con carbón activado es el más utilizado ^[5]. Este adsorbente posee una superficie específica entre $500 - 1,500 m^2 \cdot g^{-1}$, que hace posible la adsorción de compuestos muy diversos, tanto en fase líquida como en gaseosa. El carbón activado debe ser sustituido periódicamente, por la acumulación de sustancias que se producen. Este adsorbente se puede regenerar de diferentes maneras, siendo la regeneración térmica el método usualmente aplicado, empero la eficiencia del carbón activado disminuye en un 5-10 % tras cada regeneración ^[6].

Muchas investigaciones están enfocadas en la remoción de contaminantes en agua con adsorbentes poliméricos de bajo costo ya que pueden lograr en tiempos de

residencia similares al del carbón activado, una mayor adsorción, además de ofrecer la posibilidad de regenerar el polímero fácilmente ^[7]. Los materiales poliméricos son una alternativa viable para la formulación de adsorbentes, porque pueden modificarse mediante la adición de grupos funcionales anclados a su estructura en las etapas de síntesis, haciendo que los adsorbentes sean específicos para un adsorbato o grupo de adsorbatos. La mayor parte de los mecanismos de adsorción que implican moléculas orgánicas provienen de interacciones específicas entre los grupos estructurales identificables del adsorbente con el adsorbato. Estas interacciones pueden denominarse como “adsorciones específicas” y exhiben un intervalo amplio de energías de enlace. Por ejemplo, las interacciones de compuestos aromáticos con grupos nitro o hidroxilo en carbón activado, pueden considerarse como procesos específicos de adsorción que resultan de la formación de complejos donador-receptor entre la molécula orgánica y los grupos carbonilos superficiales del carbón activado. Una vez que los sitios activos están agotados, la adsorción prosigue con la formación de complejos entre los anillos del compuesto aromático ^[8]. Por lo tanto, la formulación de los adsorbentes así como sus características físicas como tamaño de poro, área superficial específica y la distribución porosa son determinantes en el desempeño de los mismos.

Textura

El método de BET es el más utilizado para la determinación de las características texturales de sólidos porosos y consiste en la adsorción de nitrógeno a 77 K. Se asume que en la adsorción se forma una sola capa en la superficie del adsorbente, pero cuando se trata de un adsorbato en condiciones sub-críticas y a una presión relativa alta se comienzan a formar múltiples capas de adsorbato en la superficie; a presiones aún más altas se presenta el fenómeno de condensación capilar. En otras palabras la presión de N₂ se incrementa gradualmente y las moléculas responden a este incremento fijándose a la superficie del material y de las paredes de los poros accesibles. Una vez que se ha cubierto la totalidad de la superficie con moléculas de nitrógeno, comienzan a llenarse los poros de menor tamaño hasta alcanzar la condensación capilar en donde ocurre la ocupación de los microporos ^[9]. La

expresión de BET relaciona el volumen de gas adsorbido y la presión relativa para la adsorción en multicapas donde no existe límite para el número de capas adsorbidas. La ecuación es válida en un intervalo de 0.05 a 0.35 de presión relativa, donde el comportamiento entre la adsorción y la presión relativa muestra un comportamiento lineal ^[8]. La idea central del método de BET es conocer la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa con base en el modelo de Langmuir y ya que se conoce el diámetro cinético del adsorbato es posible determinar el área del sólido, además a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno se determina el tamaño de poro y la distribución porosa. Un material poroso, es aquél cuya estructura presenta espacios o huecos, dentro de una matriz sólida. Con base al diámetro del poro (d_p) los materiales se clasifican en microporosos ($d_p < 2$ nm), mesoporosos ($2 < d_p < 50$ nm) y macroporosos ($d_p > 50$ nm).

Tamaño de partícula

El tamaño de partícula juega un papel importante tanto en los procesos intermitentes como en los continuos. Por ejemplo, en un lecho empacado a través del cual fluye un líquido o un gas, el adsorbente no debe generar una alta caída de presión, ni debe ser fácilmente arrastrado. A medida que el tamaño de partícula disminuye, el área superficial por unidad de masas aumenta, lo que da como resultado que se incrementen los sitios de adsorción, lo que favorece al proceso ^[10].

1.1.3 Polímeros reticulados

Los polímeros reticulados están formados por un agente reticulante y un monómero que contribuye a la estructura del polímero con un grupo funcional, el cual se elige con las características de interés, según la aplicación.

Un agente reticulante es un monómero que tiene en su estructura al menos dos sitios polimerizables, con los que es capaz de unir las cadenas poliméricas en formación. La reticulación es un vínculo que une una cadena polimérica con otra. Los enlaces resultantes pueden ser covalentes o iónicos. Los polímeros reticulados químicamente son insolubles debido a que la naturaleza de sus enlaces es química, es decir, las moléculas comparten un electrón. Los polímeros reticulados físicamente se pueden

destruir con facilidad debido a que sus enlaces son de tipo iónico, como el gel antibacterial. En ambos casos, el material se caracteriza por un aumento en su peso molecular como resultado de la polimerización. La modificación de las propiedades mecánicas depende fuertemente de la densidad de reticulación, ya que al ir disminuyendo el grado de reticulación la cantidad de enlaces que unen las cadenas poliméricas disminuye y éstas se vuelve más flexibles, debido a que la red presenta menor resistencia a la solvatación; así la dureza se ve disminuida y por lo tanto la elasticidad aumenta ^[11].

A lo largo del desarrollo de los polímeros reticulados se han realizado diversas formulaciones de copolímeros con la finalidad de sintetizar adsorbentes de bajo costo, alta capacidad de adsorción, alta resistencia mecánica así como de fácil regeneración. En este trabajo se emplearon polímeros reticulados a base de EGDMA y funcionalizados con AM o AN respectivamente a diferentes concentraciones nominales con la finalidad de conocer el efecto de la proporción de grupos funcionales polares en la remoción de compuestos fenólicos.

Características químicas del etilenglicol dimetacrilato

El etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) es un diéster formado por la reacción de condensación de dos moles de ácido metacrílico con uno de etilenglicol. Es un monómero metacrílico bifuncional insoluble en agua que se emplea como agente reticulante de copolímeros. La importancia de este monómero reside en el hecho de que presenta dos sitios donde es posible que se realice la polimerización como se muestra en la Figura 1.

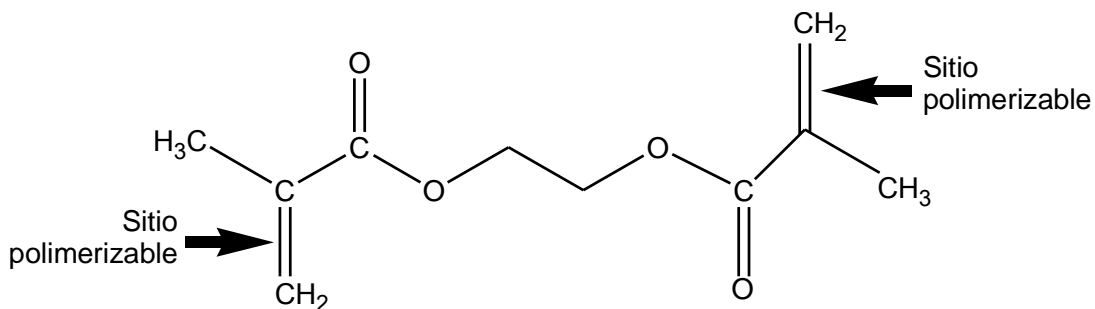


Figura 1. Estructura química del Etilenglicol Dimetacrilato

El EGDMA también es una materia prima muy útil para la síntesis química, porque experimenta fácilmente reacciones de adición con una amplia variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. El uso de EDGMA como agente reticulante confiere las siguientes propiedades a los polímeros: resistencia química, dureza, adhesión, flexibilidad, resistencia al calor/disolvente ^[12].

Para determinar si un adsorbente es apropiado para la adsorción de un adsorbato, es necesario determinar las isotermas y la cinética de adsorción.

1.1.4 Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la relación matemática entre la masa de soluto adsorbido y la concentración del soluto en la solución una vez que se ha alcanzado el equilibrio como se ilustra en la Figura 2. El estudio de las isotermas de adsorción nos permite determinar para un sistema soluto-adsorbente dado, el grado de separación que puede ser logrado y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del soluto ^[13].

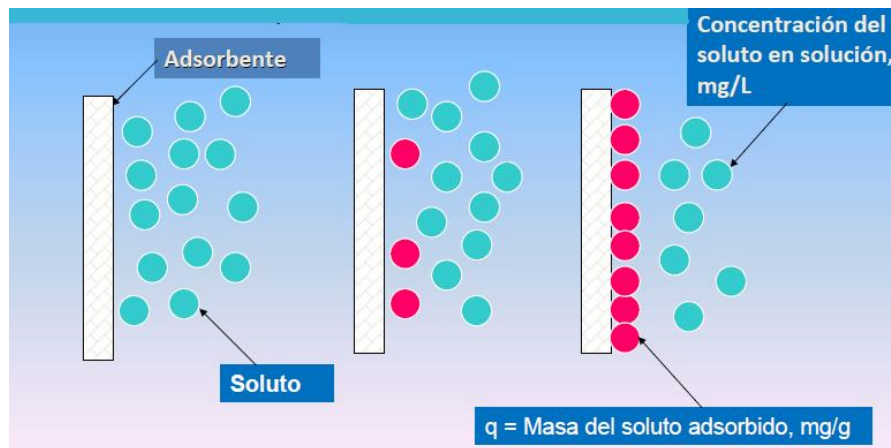


Figura 2. Representación de un sistema soluto-adsorbente.

La cantidad de material adsorbido en un sistema depende de la temperatura y la presión o la concentración del adsorbato. Si la temperatura se mantiene constante durante el experimento, el grado de adsorción puede estudiarse como función de la presión o la concentración. El desarrollo de un modelo de adsorción implica determinar el tiempo necesario para alcanzar la cierta separación ^[14]. Las isotermas

de adsorción son descritas por modelos matemáticos que se ajustan a datos experimentales a mecanismos teóricos de adsorción. Los modelos de Langmuir y Freundlich son los más usados para interpretar la adsorción de un adsorbato sobre un adsorbente.

Modelo de Langmuir

Langmuir fue el primero en proponer una teoría representativa para la adsorción en una superficie sólida desde el punto de vista cinético de las colisiones entre las moléculas del adsorbato con la superficie; inicialmente este modelo sólo era aplicado para sistemas gas-sólido. El modelo de Langmuir considera que la adsorción se lleva a cabo en monocapas, y que sólo puede ocurrir en un número finito (fijo) de sitios localizados definidos los cuales son idénticos y equivalentes, sin interacción lateral y estérico, es decir, que cada sitio del sólido puede albergar una sola molécula de adsorbato, además considera que la superficie del adsorbente es energéticamente homogénea, es decir, que todos los sitios del sólido tienen igual actividad para la adsorción, visto de otra forma, que cada molécula posee entalpías constantes y la misma energía de activación de adsorción (todos los sitios poseen igual afinidad por el adsorbato) ^[14]. Gráficamente, se caracteriza por una meseta, representa el punto de saturación en donde una vez que una molécula ha ocupado un sitio, la adsorción en ese punto ya no puede llevarse a cabo.

La ecuación que describe este modelo es la siguiente:

$$q_e = \frac{q_s \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde q_e es la carga adsorbida al equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_s es la capacidad máxima de cobertura de la monocapa ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_L es la constante de Langmuir y C_e es la concentración al equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

La forma lineal de esta ecuación es:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_s} + \frac{1}{q_s \cdot K_L \cdot C_e} \quad \text{Ecuación 4}$$

Esto sugiere un gráfica $1/q_e$ en función de $1/C_e$ en donde la ordenada al origen representa $1/q_s$ y la pendiente corresponderá a $1/q_s \cdot K_L$.

Modelo de Freundlich

Es la relación más antigua conocida que describe la adsorción no ideal, reversible y no se limita a la formación de una monocapa. Este modelo empírico se puede aplicar a la adsorción de múltiples capas, sobre una superficie energéticamente heterogénea. Bajo este escenario la cantidad adsorbida es la suma de adsorción en todos los sitios (cada uno con una energía de enlace). Los sitios activos más fuertes son ocupados primero hasta que la energía de adsorción decrece exponencialmente hasta la finalización del proceso de adsorción ^[14]. La relación entre la concentración en el adsorbente y la concentración en la solución se expresa mediante la Ecuación 5:

$$q_e = K_F(C_e)^{1/n} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde k_F y n son constantes, y $n > 1$.

Los datos se ajustan generalmente a la forma logarítmica de la ecuación.

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad \text{Ecuación 6}$$

La cual es la ecuación de una recta con ordenada en el origen igual al valor de $\ln(K_F)$, y es una indicación aproximada de la capacidad de sorción. La pendiente $1/n$ oscila de 0 a 1 y es una medida de la intensidad de adsorción o de la heterogeneidad de la superficie, mientras el valor sea más cercano a cero la superficie es más

heterogénea. Con valores inferiores a la unidad implica un proceso de quimisorción [15].

1.1.5 Cinética de adsorción

Para el análisis de la variación de la concentración en función del tiempo existen modelos en los que pueden ser ajustados los datos experimentales. Para ello se realiza el análisis de los datos cinéticos mediante el cálculo de la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente, q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

En el modelo de pseudo-primer orden sugerido por Lagergren la ley de velocidad se establece como:

$$r = k_1(q_e - q) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio, q es la concentración adsorbida en cualquier instante t y k la constante de velocidad específica.

Esta expresión depende de la cantidad adsorbida, el área superficial disponible y de la masa de adsorbente; la masa del adsorbente permanece constante a lo largo del experimento, por lo que no es una variable [7]. Para un sistema cerrado, operado por lotes, la variación de la concentración con respecto del tiempo está definida por la ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = r \quad \text{Ecuación 8}$$

Resolviendo la ecuación anterior, con la condición inicial $q_{(t=0)}=0$ se obtiene:

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_1^{cal}) - k_1 \cdot t \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde q_1^{cal} es la capacidad de adsorción en equilibrio calculada mediante el modelo de pseudo-primer orden. Esta ecuación sugiere que un gráfico de $\ln(q_e - q)$ en función del tiempo t se debe ajustar a una línea recta, donde la pendiente y la ordenada al

origen están relacionadas con los valores de k_1 y q_1^{cal} respectivamente. El valor de q_e debe de ser el dato experimental que represente el equilibrio durante la cinética [16].

Otro modelo de análisis de la cinética de adsorción es el modelo de pseudo-segundo orden planteado por Ho y Mckay, se expresa matemáticamente de la siguiente manera:

$$r = k_2(q_e - q)^2 \quad \text{Ecuación 10}$$

De manera similar resolviendo la ecuación, con la condición inicial $q_{(t=0)}=0$ se obtiene:

$$\frac{1}{q_e - q} = -k_2 t + \frac{1}{q_e} \quad \text{Ecuación 11}$$

Reordenando términos y tomando $q_2^{cal}=q_e$:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2(q_2^{cal})^2} + \frac{1}{q_2^{cal}} t \quad \text{Ecuación 12}$$

Entonces un gráfico de t/q en función de t se puede ajustar a una línea recta que de acuerdo a la ecuación tiene pendiente $1/q_2^{cal}$ donde q_2^{cal} es la capacidad de adsorción en el equilibrio calculada por el modelo de pseudo-segundo orden. Del valor de la ordenada se obtiene k_2 que es la constante de velocidad específica [17].

A partir de los valores obtenidos del modelo de pseudo-segundo orden se calcula la tasa de adsorción inicial, h ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) y el tiempo medio de adsorción, $t_{1/2}$ (min) de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$h = k_2 \cdot q_e^{cal2} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$t^{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^{cat}} \quad \text{Ecuación 14}$$

La energía de activación E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) del proceso de adsorción puede calcularse a partir de la cinética de adsorción a diferentes temperaturas a través de la ecuación de Arrhenius con su forma lineal como se muestra en la Ecuación 15:

$$\ln(k_2) = \frac{-E_a}{RT} + \ln(k_0) \quad \text{Ecuación 15}$$

Donde k_0 es una constante obtenida de la gráfica $\ln(k_2)$ en función de $1/T$, y E_a es la pendiente de la recta.

Modelo de difusión intrapartícula

El mecanismo de difusión intrapartícula está basado en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros del adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa.

Según Weber y Morris, si la difusión intrapartícula es el paso limitante de velocidad del proceso, la representación gráfica de la carga adsorbida en función de la raíz cuadrada del tiempo dará como resultado una recta, que pasará por el origen cuando la difusión intrapartícula sea el único paso limitante de velocidad del proceso en la remoción del adsorbato, siendo la pendiente la velocidad de difusión intrapartícula. Con base en lo anterior, la ecuación que define la difusión intrapartícula viene dada por:

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde q_t es la carga adsorbida en el tiempo t , k_i es la velocidad de difusión intrapartícula ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), y t es el tiempo (min).

De la recta generada se pueden obtener dos regiones, la primera región lineal es atribuida a la difusión en la superficie o seno del fluido y la segunda región lineal a la difusión en el interior de los poros. La velocidad de adsorción podría ser limitada por el tamaño de la molécula del adsorbato, la relación M_p/V_s , la afinidad del adsorbato por el adsorbente y la distribución porosa del material ^[18].

1.1.6 Características fisicoquímicas del fenol y sus derivados.

Los fenoles son compuestos de fórmula general ArOH, donde Ar es fenilo o fenilo sustituido. Los fenoles difieren de los alcoholes en que tienen el grupo OH-directamente unido al anillo aromático. Los fenoles más sencillos son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión; tienen puntos de ebullición elevados, debido a que forman puentes de hidrógeno. El fenol tiene una solubilidad en agua de 9 g por 100 g de agua, probablemente por la formación de puentes de hidrógeno con ella. La mayoría de los otros fenoles son esencialmente insolubles. Son incoloros, salvo que presenten algún grupo capaz de imponerles coloración, como es el caso del nitrofenol que presenta una tonalidad amarilla ^[19].

La reactividad química del fenol es atribuida a su grupo fenilo, que reacciona con bases y en ocasiones con algunos ácidos. Con bases el fenol forma sales como los fenolatos, es sensible a agentes oxidantes generando productos como la hidroquinona, además de sufrir reacciones de sustitución electrofílica como halogenación y sulfonación. Estas propiedades hacen que el fenol en el ambiente reaccione con otros compuestos y de esta manera su estructura sea fácilmente alterada, convirtiéndole en un compuesto más complejo, de difícil degradación y altamente contaminante ^[20]. Por lo tanto La Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización" establece que el límite máximo permisible de compuestos fenólicos en agua es de $0.001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[21].

Los vapores y líquidos del fenol son tóxicos y pueden ingresar fácilmente al cuerpo por vía cutánea. Los vapores inhalados lesionan las vías respiratorias y el pulmón. El

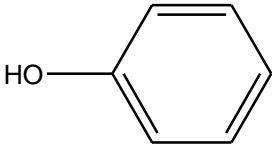
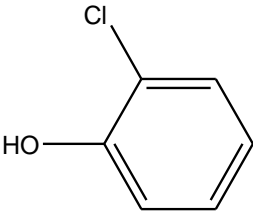
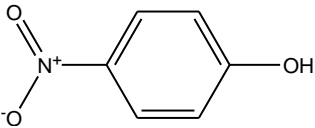
contacto del líquido con la piel y los ojos produce severas quemaduras (el fenol es un poderoso tóxico protoplasmático). La exposición prolongada paraliza el sistema nervioso central y produce lesiones renales y pulmonares.

Los clorofenoles pueden ser absorbidos por los pulmones, por el tracto gastrointestinal y por la piel. Aproximadamente el 80% es expulsado por los riñones sin haber sufrido ninguna transformación. La toxicidad de los clorofenoles depende del grado de cloración, de la posición de los átomos de cloro y de la pureza de la muestra. Los clorofenoles irritan los ojos y las vías respiratorias [22].

Los nitrofenoles incluyen a dos sustancias químicas, el o-nitrofenol, también conocido como 2-nitrofenol y el p-nitrofenol ó 4-nitrofenol, que son muy similares entre sí. Los nitrofenoles son productos químicos manufacturados que no ocurren naturalmente en el medio ambiente. Durante la producción de uno de ellos casi siempre se produce cierta cantidad del otro, por lo que generalmente se les considera en conjunto [23].

La Tabla 1 muestra algunas de las propiedades el fenol y dos de sus derivados, a saber, 2-clorofenol y 4-nitrofenol, en los cuales se centra el objetivo de este trabajo.

Tabla 1 Propiedades fisicoquímicas del fenol, 2-clorofenol y 4-nitrofenol.

Nombre	Fenol	2-Clorofenol	4-Nitrofenol
Fórmula química	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ ClO	C ₆ H ₅ NO ₃
Estructura química			
No. CAS	108-95-2	95-57-8	100-02-7
Pureza, %	99	98	98
Masa molar, g·mol ⁻¹	94.11	128.56	139.11
Punto de ebullición, °C	182	174	279

Punto de Fusión, °C	181.7	190	500
Densidad, g·cm⁻³	1.07	1.262	1.48
Solubilidad en agua, g/100 g H₂O	9.3	2.8	1.7
Usos	Preparación de:	Preservación de:	Manufactura de:
	🧪 resinas sintéticas	🧪 madera pinturas	🧪 fungicidas tinturas
	🧪 medicamentos plaguicidas	🧪 fibras vegetales	🧪 medicamentos
	🧪 colorantes	🧪 cuero	

1.2 ANTECEDENTES

Las investigaciones realizadas en los últimos años han permitido conocer el efecto de las condiciones más importantes en el proceso de adsorción de contaminantes orgánicos sobre la capacidad de adsorción en diversos polímeros adsorbentes, tales como la temperatura, el tiempo de contacto adsorbato-adsorbente, la concentración inicial del adsorbato, la relación masa de adsorbente / volumen de solución (M_p/V_s), el tamaño de partícula del adsorbente, entre otros. Dada la variedad de materiales se ha analizado la estructura física y química de los polímeros adsorbentes para conocer el desempeño de los mismos en el proceso de adsorción.

Emad N. y colaboradores ^[24] correlacionaron algunos parámetros del proceso de adsorción como la concentración inicial de fenol, pH de la solución, masa de adsorbente, velocidad de agitación y tamaño de partícula del adsorbente a partir de modelos matemáticos con la finalidad de establecer las condiciones necesarias para dicho proceso. Observaron que incrementando la masa de adsorbente se incrementa la constante de la velocidad de adsorción debido a que se incrementan el número de sitios activos disponibles para la adsorción, además encontraron que la velocidad de adsorción incrementa cuando aumenta el pH de la solución; debido a la disminución de la densidad de carga superficial del adsorbente, lo que resulta en una disminución

de las fuerzas de repulsión electrostáticas entre el adsorbato cargado positivamente y la superficie del adsorbente cargado negativamente.

En un estudio realizado por N. Hamaidi y colaboradores ^[10], se llevó a cabo la adsorción de fenol en carbón activado en un reactor por lotes a una temperatura de 30 °C ajustando el pH con una solución diluida de H₂SO₄. Determinaron los efectos del tamaño de partícula del adsorbente, la concentración inicial de fenol y la relación de masa de polímero por volumen de solución para observar los efectos en el coeficiente de transferencia de masa intrapartícula a partir de un modelo 2³ factorial. Para tamaños de partícula pequeños, el incremento de la concentración inicial de fenol incrementa la transferencia de masa de las partículas, lo cual favorece la adsorción, sin embargo si la masa de adsorbente en solución es alta, las partículas tienden a aglomerarse lo que reduce el área total de adsorción y por ende la adsorción de fenol disminuye.

En el trabajo realizado por Akgerman y Zardkoohi ^[15] se llevó a cabo la remoción de fenol, 3-clorofenol, 2,4-diclorofenol sobre cenizas. Estas cenizas son un residuo fino y no combustible resultado de la quema de carbón en la desulfuración de gases, presentan una distribución de tamaño de partícula relativamente uniforme en un intervalo de 1 a 10 µm, con un área superficial de BET de 1.82m²·g⁻¹ y se utilizan en la estabilización del suelo, y como un aditivo de cemento puzolánico. El alto contenido de sílica y alúmina en las cenizas hacen de estas un buen candidato para la utilización como un adsorbente de bajo costo. Las cenizas adsorben 67, 20, y 22 mg·g⁻¹ de fenol, clorofenol y 2,4-diclorofenol respectivamente, sin embargo la cantidad adsorbida es baja en comparación con otros adsorbentes. Pudieron concluir que las moléculas con grupos funcionales polares se alinean verticalmente sobre la superficie y estas moléculas adsorbidas pueden interactuar con otras moléculas, generando que la siguiente capa de adsorción sea energéticamente más favorable. Este tipo de adsorción se le conoce como cooperativa, y se presenta cuando la molécula es monofuncional, tiene una interacción moderada y se pone en competición por los sitios de adsorción a partir de las moléculas del disolvente. Los compuestos fenólicos disueltos en agua, compiten por los sitios de adsorción debido

a que los H^+ y OH^- pueden ser adsorbidos fácilmente en superficies energéticamente cargadas, cumpliendo con las condiciones de la adsorción cooperativa, y por tanto se presenta una alineación vertical de la molécula en la superficie.

Uslu y Demir ^[16] realizaron la adsorción de ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) en Amberlite IRA-67 que es una resina poliacrílica funcionalizada con una amina ternaria. Emplearon diferentes concentraciones iniciales de adsorbato en un intervalo de 4 a 14 $g \cdot L^{-1}$ manteniendo la temperatura del medio a 25, 35 y 45 °C, además variaron la masa de adsorbente en 15 mL de solución. Pudieron observar que con el aumento de la dosis de adsorbente y de la concentración inicial la cantidad de soluto adsorbido incrementa pero el porcentaje de remoción del ácido disminuye lo cual puede deberse a la saturación de los sitios disponibles del material. Determinaron que el equilibrio se alcanza a los 90 min, observando que la adsorción de las especies se lleva a cabo rápidamente en la etapa inicial del periodo de contacto y se vuelve más lenta cuando se acerca al equilibrio debido a la dificultad para ser ocupados los sitios activos vacantes resultado de las fuerzas de repulsión entre las moléculas del soluto y la superficie del adsorbente. Los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir con coeficientes de correlación de 0.99, valores de k_L del orden de 1×10^{-2} , y q_s alrededor de las 35 unidades.

Xun Qiu y colaboradores ^[25] emplearon una resina sintetizada por copolimerización en suspensión con n-butil acrilato, metil metacrilato y estireno como monómeros y EGDMA como agente reticulante. Mencionan que los ésteres acrílicos del butil acrilato tienen buena afinidad con las moléculas de fenol, formando enlaces de hidrógeno entre los grupos éster y los grupos hidróxidos del fenol, además la rigidez del estireno en la estructura confiere fuerza mecánica a la resina reticulada. Los datos experimentales se ajustan al modelo de Freundlich, lo que indica que el proceso es controlado por un mecanismo de adsorción heterogénea, los valores de n se encuentran entre 1 y 1.5, y el orden de magnitud de k_F es de 1×10^{-1} . Concluyen que la adsorción en la resina está basada principalmente en la fuerza motriz derivada de la afinidad de los grupos éster y el fenol, lo que genera una capacidad de adsorción mayor. En un estudio similar, Fu-Qiang Lu ^[26] y colaboradores estudiaron

el efecto de la composición de los adsorbentes sobre la afinidad del fenol para ser atrapado en la matriz polimérica, en este trabajo hacen la comparación de tres adsorbentes comerciales, los cuales difieren en su polaridad (nula, baja e intermedia), los tres adsorbentes presentan alta área superficial, sin embargo, debido a su superficie hidrofóbica resulta en un pobre contacto con la solución acuosa por lo que modifican la estructura a través de solventes de activación (metanol, acetona o acrilonitrilo) para contrarrestar este efecto. Dado que las moléculas fenólicas y sus derivados son contaminantes comunes en el agua, se han hecho muchos intentos para entender cómo los diferentes sustitutos de anillo afectan a la adsorción, es decir, algunos procesos de adsorción presentan cierta tendencia con la solubilidad de los compuestos, y otra con la densidad de electrones del anillo aromático. Observaron que para fenoles clorados, el m-clorofenol mostró mayor selectividad de adsorción que los compuestos orto y para, debido a su solubilidad en medio acuoso, por lo tanto, la solubilidad y la polaridad influyen directamente en el fenómeno de adsorción.

Huang ^[8] menciona que la modificación química de adsorbentes poliméricos puede llevarse a cabo mediante la introducción de algunos grupos funcionales especiales en su estructura que proveerán alta selectividad e incrementarán la remoción del adsorbato. En este trabajo se sintetizaron polímeros adsorbentes micro y mesoporosos altamente reticulados a partir de clorometilato poli(estireno-co-divinilbenceno) modificados con grupos fenólicos para la remoción de fenol en solución acuosa. Los resultados obtenidos demostraron que la capacidad de adsorción se ve favorecida con la introducción de los grupos fenólicos en comparación con aquellos sin modificación. Huang estudió el efecto del pH de la solución sobre la adsorción; observando que con valores de pH inferiores a 7.97 la adsorción se ve favorecida debido a que el fenol se encuentra en su forma molecular, sin embargo, con valores mayores de pH la molécula se disocia generando una disminución en la capacidad de adsorción.

Wei-ming Zhang y colaboradores ^[27] realizaron el análisis de adsorción de fenol en tres diferentes polímeros adsorbentes comerciales, los cuales son no-polares,

moderadamente polares y fuertemente polares, con objeto de evidenciar las interacciones π - π y los puentes de hidrógeno formados por la interacción del adsorbato y adsorbente. Este estudio se llevó a cabo a 20, 30 y 40 °C, los datos cinéticos obtenidos se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich. La afinidad del fenol hacia los polímeros adsorbentes disminuye conforme aumenta la concentración al equilibrio, lo cual se atribuye a la reducción de los sitios de adsorción y a la repulsión electrostática provocada por el aumento de la carga negativa de fenol adsorbido. Así, si estas dos interacciones (π - π y puentes de hidrógeno) se producen de forma sinérgica.

Georgeta Mihoc ^[28] y colaboradores sintetizaron polímeros a base de poli (estireno-co-divinilbenceno) funcionalizados con ácido amino fosfínico y ácido carboxílico respectivamente con la finalidad de determinar el efecto de la modificación química con diferentes grupos funcionales en el adsorbente sobre la capacidad de adsorción de fenol y p-clorofenol, estos adsorbentes fueron comparados con el adsorbente comercial Amberlite XAD-4 como punto de referencia, pudieron observar que el grupo carboxilo mejora la afinidad para formar puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo del fenol y el p-clorofenol, además el adsorbente funcionalizado con grupos aminofosfínicos presenta la menor capacidad de adsorción debido posiblemente al impedimento estérico propio del grupo.

El estudio realizado por Bingcai Pan ^[29] y colaboradores para la adsorción de 4-nitrofenol muestra la importancia del pH del medio, así como de la distribución porosa de los materiales adsorbentes, además es bien sabido que la adsorción es una función inversa de la temperatura por lo que los resultados obtenidos son los esperados con respecto a esta variable, es decir, la capacidad de adsorción se ve favorecida a bajas temperaturas. El 4-nitrofenol en condiciones alcalinas está presente como un ión fenolato, por lo que tendrá naturaleza hidrofílica, condición que afectará al proceso de adsorción, por lo tanto, el adsorbato deberá tener pH ácido o neutro. Emplearon tres adsorbentes los cuales difieren en textura y composición, a saber, el polímero adsorbente altamente reticulado NDA-701 que presenta una distribución de tamaño de poro bimodal, Amberlite XAD-4 que es un polímero

adsorbente macroporoso y carbón activado granular GAC-1. Ajustaron los datos experimentales a los modelos de Langmuir y Freundlich obteniendo coeficientes de correlación cercanos a la unidad para el segundo modelo y valores de n superiores a uno, los valores de k_F para NDA-701, XAD-4 y GAC-1 fueron 33.3, 3.61 y 73.7 respectivamente. Los mejores resultados se obtuvieron con los adsorbentes NDA-701 y GAC-1 posiblemente debido a su estructura microposa.

Del análisis de la bibliografía determinamos que las variables más estudiadas en diversos trabajos son la temperatura del sistema, la concentración inicial del adsorbato, el pH de la solución, el tiempo de contacto, la masa de adsorbente, el tamaño de partícula y la polaridad del adsorbente. Estas variables son claves en la comprensión del fenómeno de adsorción de compuestos orgánicos disueltos en medios acuosos, los cuales pueden llevarse a cabo con adsorbentes orgánicos e inorgánicos. Los polímeros usados en este trabajo fueron sintetizados a base de EGDMA con objeto de reducir la absorción de agua del medio, éstos fueron sintetizados con altas concentraciones de agente reticulante. Poseen la capacidad de adsorber la molécula de fenol, 2-clorofenol y 4-nitrofenol, sin embargo aún quedan parámetros por determinar, como el mecanismo de adsorción, la capacidad de adsorción de otras moléculas orgánicas, las entalpías asociadas a la adsorción de dichas moléculas, así como el tipo de transporte dominante en el fenómeno.

CAPÍTULO II METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el estudio de adsorción, se usaron polímeros adsorbentes previamente sintetizados y caracterizados en el “Laboratorio de membranas y materiales poliméricos” de la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla [17,30].

La síntesis de los polímeros adsorbentes se reporta mediante polimerización vía radicales libres en emulsión en un reactor por lotes. Los adsorbentes son polímeros altamente reticulados a base de etilén glicol dimetacrilato (EGDMA) y acrilamida o acrilonitrilo, usados como monómeros funcionales.

Los adsorbentes disponibles para el estudio cinético de adsorción de fenol y sus derivados se enlistan en la Tabla 2. Las muestras se caracterizan por una concentración creciente de monómero funcional, es decir, AM o AN, en la composición del adsorbente. Para efectos de comparación, se usa un homopolímero a base de EGDMA sin monómero funcional.

Tabla 2 Polímeros adsorbentes a base de EGDMA

Muestra	% mol EGDMA	% mol AM	Muestra	% mol EGDMA	% mol AN
EGAM100	100	0	EGAN100	100	0
EGAM90	90	10	EGAN90	90	10
EGAM80*	80	20	EGAN80	80	20
EGAM70	70	30	EGAN70	70	30
EGAM60	60	40	EGAN60	60	40

Las estructuras moleculares de los adsorbentes se muestran en la Tabla 3, donde el subíndice indica la composición nominal molar del componente.

Tabla 3 Estructura molecular de los adsorbentes

Lote	Monómero funcional	Estructura química
EG100	Ninguno	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 \right)_m$
EGAN	Acrilonitrilo	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}} \right)_n$
EGAM	Acrilamida	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right)_m \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}=\text{O}}{\text{CH}} \right)_n$ NH_2

Reactivos: Fenol (J.T. Baker, 98 %) ,2-clorofenol (Sigma Aldrich, 98 %), 4-nitrofenol (Sigma Aldrich, 98 %), metanol (J.T.Baker, 99.96%), agua bidestilada.

Para establecer las condiciones de operación, se determinó experimentalmente la relación masa de adsorbente / volumen de solución (M_p/V_s) para los tres adsorbatos usados en este trabajo, a saber, fenol, 4-nitrofenol y 2-clorofenol, y el tiempo de contacto adsorbato – adsorbente, para garantizar el equilibrio de adsorción. A partir del estudio de las relaciones antes mencionadas, se establecieron las condiciones para determinar las isotermas y la cinética de adsorción.

2.1 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN

2.1.1 Variación de la relación M_p/V_s

Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor intermitente enchaquetado de 250 mL operando a temperatura y agitación constante, el volumen de solución fue de 20 mL con una concentración inicial de 1000 ppm a 20 °C. La Tabla 4 muestra las relaciones M_p/V_s a estudiar, la muestra usada fue EG100 con tamaño de partícula entre 150 y 300 μm . El tiempo de contacto para cada prueba fue de 3 horas.

Tabla 4 Relación M_p/V_s y masa de adsorbente usada.

Relación M_p/V_s	Masa de adsorbente, g
0.005	0.1
0.01	0.2
0.02	0.4
0.03	0.6
0.04	0.8
0.06	1
0.1	2
0.1	3

La fracción removida de cada adsorbato para cada relación M_p/V_s fue calculada mediante la Ecuación 17:

$$\text{Fracción removida} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde C_0 y C_e son las concentraciones iniciales y al equilibrio, respectivamente.

2.1.2 Variación de tiempo de contacto adsorbato-adsorbente

Las pruebas se realizaron empleando el polímero adsorbente EG100 con tamaño de partícula entre 150 y 300 μm y los tres adsorbatos en estudio. La relación M_p/V_s empleada fue igual a 0.04 en 20 mL de solución con una concentración inicial de 1000 ppm a 20 °C, se varió el tiempo de contacto en cada proceso de adsorción en un intervalo de 15 a 300 min para determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción.

2.2 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

2.2.1 Isotermas de adsorción

Se determinaron las isotermas de adsorción haciendo un barrido en la concentración inicial de adsorbato en un intervalo de 200 a 1000 ppm manteniendo la temperatura constante, 20 y 30 °C respectivamente. Se usó la relación M_p/V_s de 0.04 para cada uno de los polímeros adsorbentes en 30 mL de solución. El tiempo de contacto adsorbato-adsorbente fue de 3 h para garantizar el equilibrio. Estos experimentos se realizaron por triplicado.

2.2.2 Determinación de parámetros termodinámicos

A partir de las constantes obtenidas de las isotermas de adsorción se calcularon el calor isostérico de adsorción (ΔH), la energía libre de Gibbs (ΔG) y la variación de la entropía (ΔS) dependiendo del modelo de ajuste de los datos experimentales.

Parámetros termodinámicos a partir del modelo de Langmuir.

La energía libre de Gibbs se calculó a partir de la Ecuación 18 ^[16]:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(K_L) \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde K_L es la constante de Langmuir, T es la temperatura (K) y R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

El calor isostérico de adsorción y el cambio en la entropía fueron obtenidos de la pendiente y de la intersección con la recta de la gráfica del $\ln(K_L)$ en función de $1/T$ de acuerdo con la Ecuación 19:

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde K_L es la constante de Langmuir, T es la temperatura (K) y R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ΔS es la variación de la entropía (J mol^{-1}) y ΔH es el calor isostérico de adsorción (J mol^{-1}).

Parámetros termodinámicos a partir del modelo de Freundlich

El calor isostérico de adsorción se calcula mediante la ecuación de Van't Hoff ^[25]:

$$\log(C_e) = -\log(K_0) + \frac{\Delta H}{2.303RT} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde C_e es la concentración al equilibrio de fenol (mg L^{-1}), T es la temperatura (K), R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ΔH es el calor isostérico de adsorción (kJ mol^{-1}) y K_0 es una constante.

ΔH es la pendiente de la línea de ajuste de la gráfica $\log(C_e)$ en función de $1/T$.

La energía libre de Gibbs se calculó mediante la Ecuación 21 ^[31].

$$\Delta G = -nRT \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde n representa el exponente del modelo de Freundlich, T es la temperatura (K), R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

El cambio de la entropía de adsorción se calculó con la ecuación de Gibbs-Helmholtz ^[25].

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde ΔH es el calor isostérico de adsorción (J mol^{-1}), ΔG es la energía libre de adsorción (J mol^{-1}) y T es la temperatura en K.

2.2.3 Cinética de adsorción

Se determinó la cinética de adsorción de fenol, 2-clorofenol y 4-nitrofenol con los polímeros adsorbentes EG100, EGAN80, EGAN60, EGAM80 y EGAM60 con la finalidad de determinar el efecto de la concentración de monómero funcional en la velocidad de adsorción. La adsorción se llevó a cabo a 20 °C empleando la relación M_p/V_s de 0.04 en 30 mL. Las alícuotas fueron tomadas a diferentes tiempos comprendidos en el intervalo de 5 a 180 min de contacto entre adsorbato y adsorbente. La concentración inicial de las soluciones fue de 200, 500 y 1000 ppm, con cada uno de los adsorbatos en estudio.

2.3 CARACTERIZACIÓN

Se evaluó la concentración del adsorbato en solución acuosa mediante espectroscopía de UV/vis con el equipo Lambda 25 1.27 Perkin-Elmer con precisión de 1×10^{-4} . Se realizó un barrido en todo el espectro de UV/vis para determinar la longitud de onda de absorción de cada adsorbato. La cuantificación se realizó mediante una curva de calibración en el intervalo de 1-25 ppm.

Además los adsorbentes empleados en cada una de las pruebas fueron analizados mediante espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR en un intervalo de onda de 4000 a 650 cm^{-1} en un equipo FTIR Spectrometer Perkin-Elmer, acoplado con ATR.

CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS PARÁMETROS DE OPERACIÓN

3.1.1 Variación de la relación M_p/V_s

Para cada uno de los adsorbatos se determinó experimentalmente la relación M_p/V_s que arrojó la mayor fracción removida. La masa de polímero en cada prueba se resume en la Tabla 4. La Figura 3 muestra los resultados obtenidos de la fracción removida en función de la relación M_p/V_s .

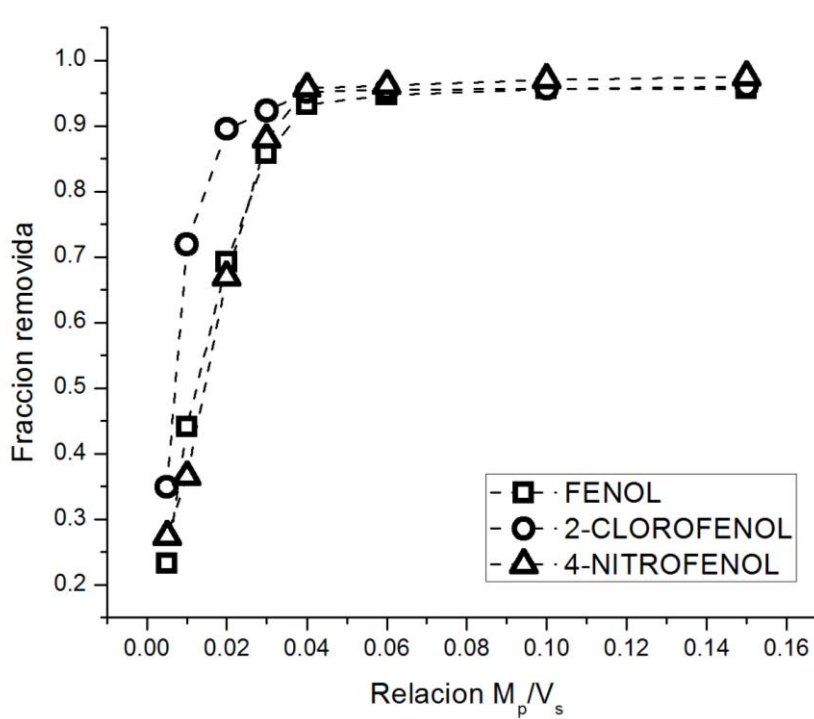


Figura 3 Fracción removida en función de la relación M_p/V_s para a) Fenol, b) 4-nitrofenol y c) 2-clorofenol.

En trabajos reportados en la bibliografía ^[16,32] se ha estudiado el efecto de la variación de la relación M_p/V_s sobre la fracción removida, empleando valores desde 0.01 hasta 0.08. Es evidente que a mayor cantidad de masa de polímero mayor es la cantidad de sitios disponibles para la adsorción, hasta un punto en el cual el

incremento de la relación M_p/V_s no ejerce un efecto significativo sobre la fracción removida. La Figura 3 muestra que a partir de la relación 0.04 la fracción removida no presenta incrementos significativos, por lo que aumentar la masa de polímero después de esta relación no genera un incremento en la cantidad adsorbida. Así, la relación M_p/V_s empleada para este estudio se estableció como 0.04 con base en los resultados obtenidos.

3.1.2 Variación de tiempo de contacto adsorbato-adsorbente

Se determinó el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en los tres adsorbatos. En la Figura 4 se muestra que a partir del minuto 150, la fracción removida alcanza un valor constante, por lo que se establecieron 180 minutos como tiempo de contacto adsorbato-adsorbente para garantizar el equilibrio.

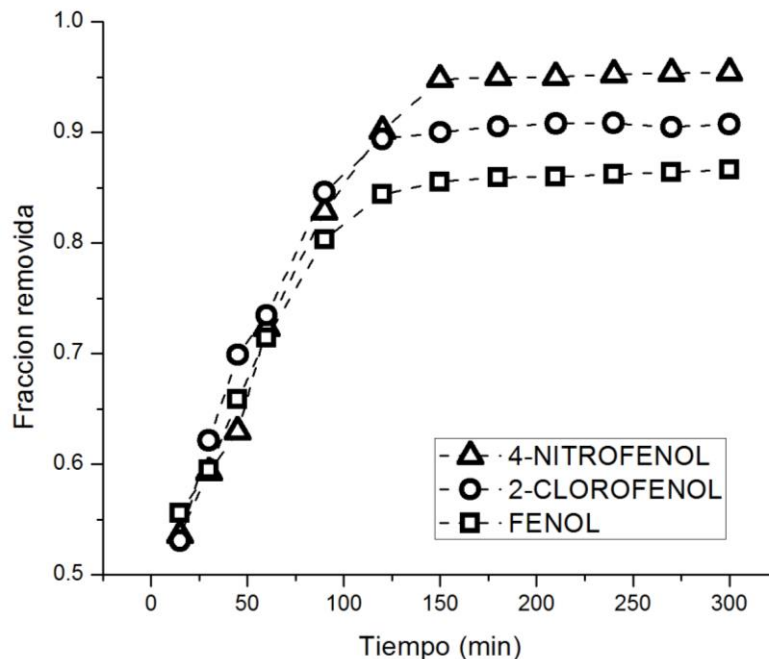


Figura 4 Fracción removida a diferentes tiempos de contacto adsorbato-adsorbente
a) Fenol, b) 4-nitrofenol y c) 2-clorofenol

3.2 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

3.2.1 Isotermas de adsorción

La variación de la concentración al equilibrio en función de la concentración inicial a 293.15 K, se muestran en las figuras 5-7 para todas las muestras. La concentración al equilibrio en la muestra EG100 es mayor en comparación a los adsorbentes funcionalizados, lo que quiere decir que la capacidad de remoción es menor para este adsorbente. La comparación del adsorbente EG100, usado como referencia, con el resto de las muestras indica que la funcionalización del adsorbente promueve la adsorción, debido a que el grupo carboxilo facilita la formación de puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo del fenol mejorando la afinidad de adsorción, cabe además mencionar que las moléculas con grupos funcionales polares se alinean verticalmente sobre la superficie y estas moléculas adsorbidas pueden interactuar con otras moléculas, generando que la siguiente capa de adsorción sea energéticamente más favorable ^[28].

En cuanto a las muestras funcionalizadas, no se observa una correlación entre la composición nominal y la capacidad de adsorción. Así, la muestra EGAN80 y EGAM 60 muestran las mayores capacidades de remoción de sus respectivas familias.

En la adsorción de fenol y 2-clorofenol la tendencia de remoción que presentan los adsorbentes es la siguiente: EGAN80> EGAN90> EGAN70> EGAN60> EG100 para las muestras con AN como monómero funcional y EGAM60> EGAM70> EGAM90> EGAM80> EG100 para las muestras con AM.

En la adsorción de 4-nitrofenol la tendencia es EGAN80> EGAN90> EGAN60> EGAN70> EG100 y EGAM60> EGAM90> EGAM70> EGAM80> EG100.

Es importante resaltar que la fracción removida con los adsorbentes funcionalizados siempre es mayor que la observada con la muestra base EG100.

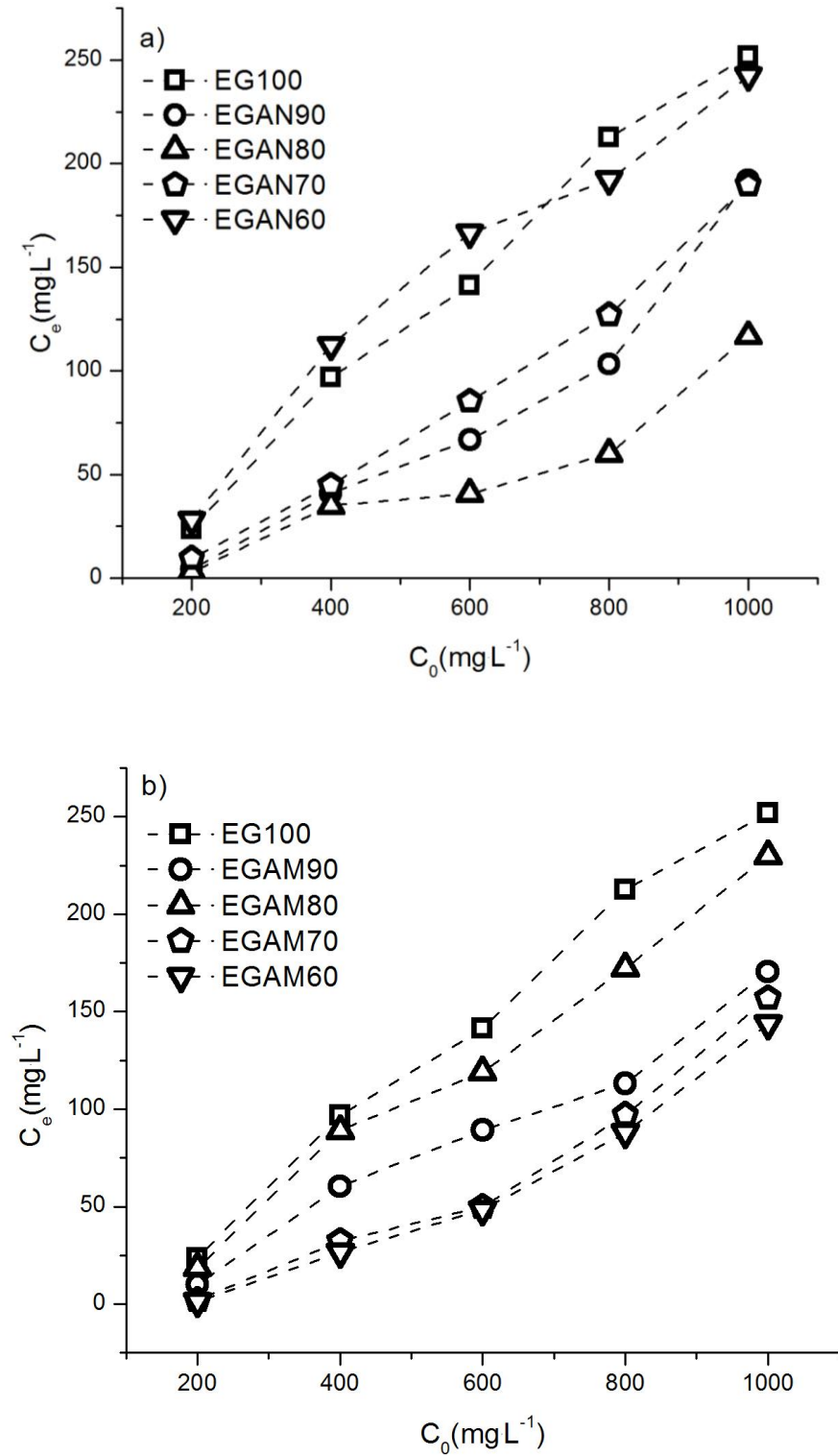


Figura 5 Isothermas de adsorción de fenol a 293.15 K para los adsorbentes de la serie a) EGAN, b) EGAM.

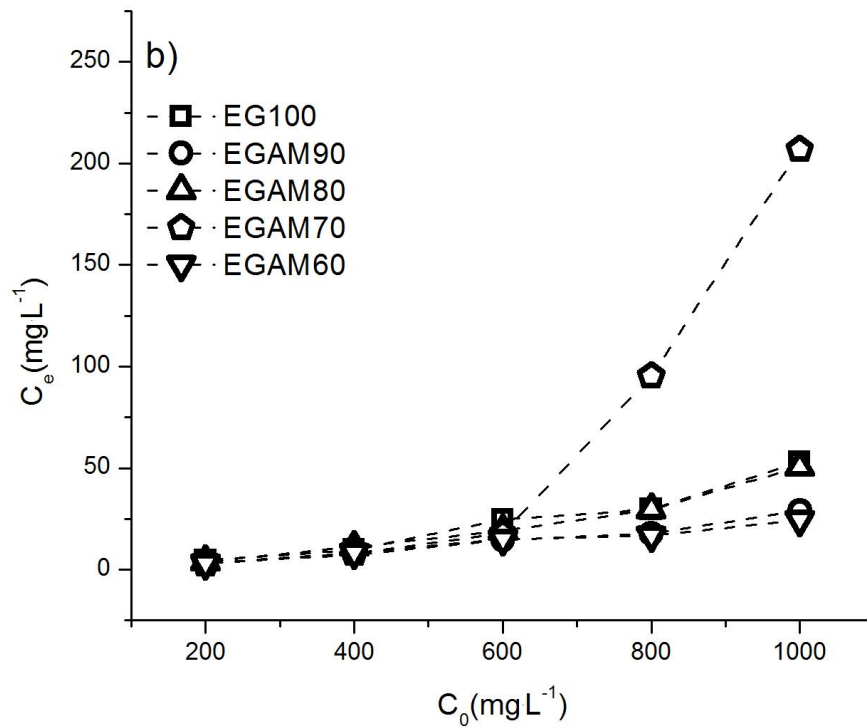
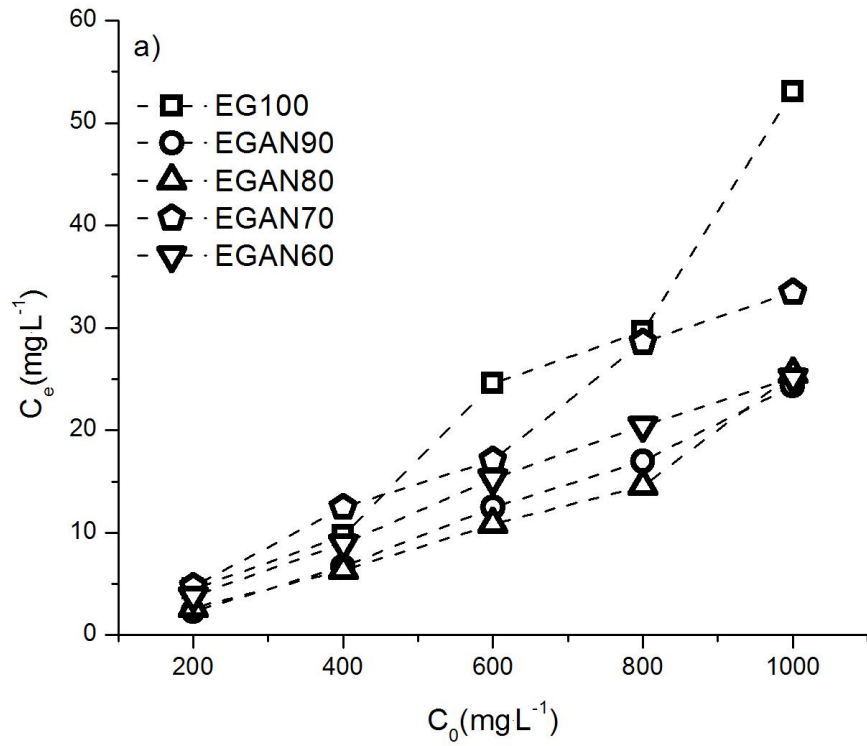


Figura 6 Isothermas de adsorción de 4-nitrofenol a 293.15 K para los adsorbentes de la serie a) EGAN, b) EGAM.

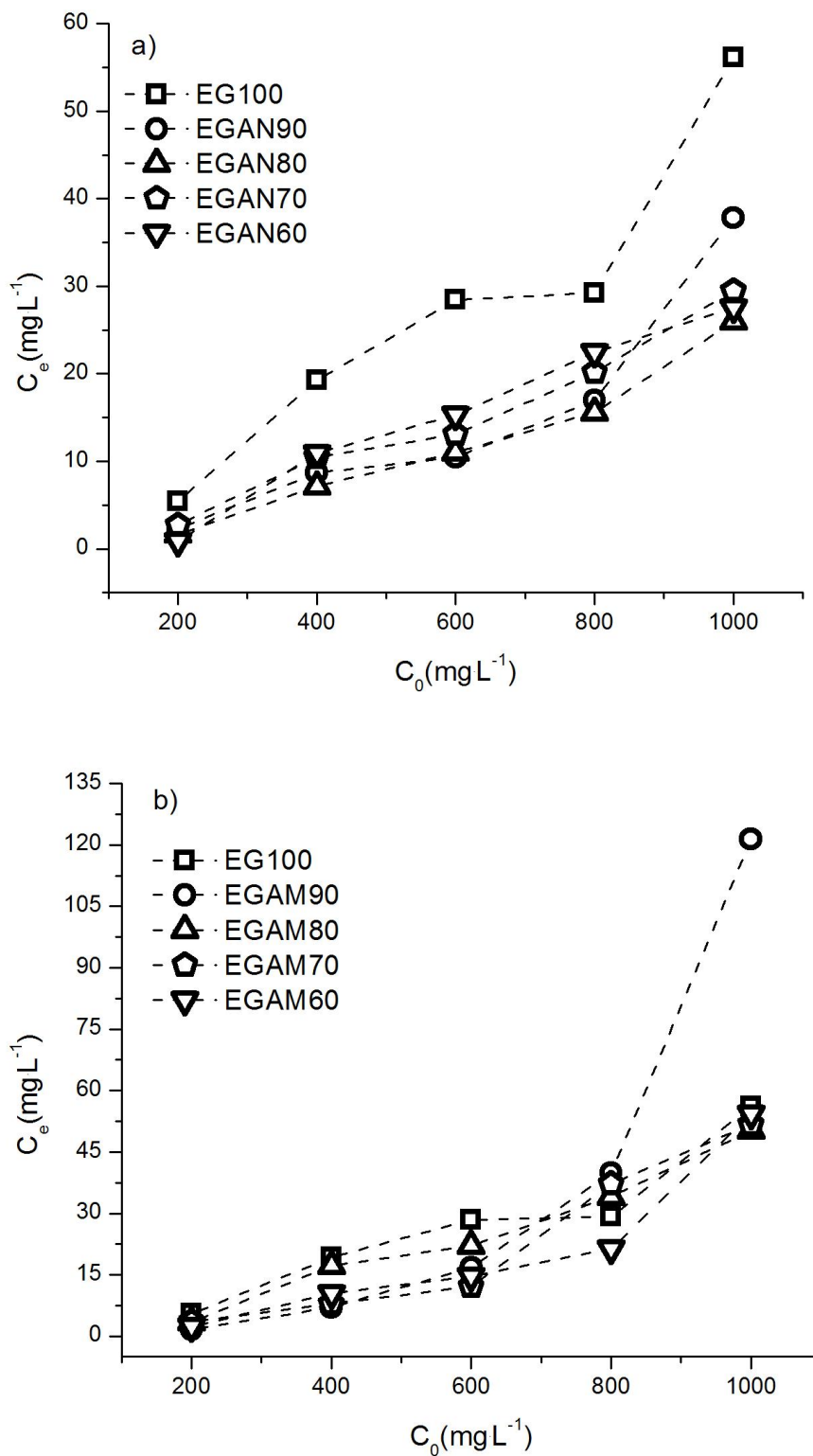


Figura 7 Isothermas de adsorción de 2-clorofenol a 293.15 K para los adsorbentes de la serie a) EGAN, b) EGAM.

En la Figura 8 se muestra la fracción removida de fenol, 4-nitrofenol y 2-clorofenol, para las muestras EGAN y EGAM a las diferentes concentraciones iniciales. La fracción removida confirma lo observado en cuanto a la capacidad de adsorción. El adsorbente EGAN80 y EGAM60 reportan los niveles más altos de remoción, siendo en ambos casos superiores a EG100. Esta figura es representativa a todo los lotes estudiados, ya que en su mayoría presentan el mismo comportamiento.

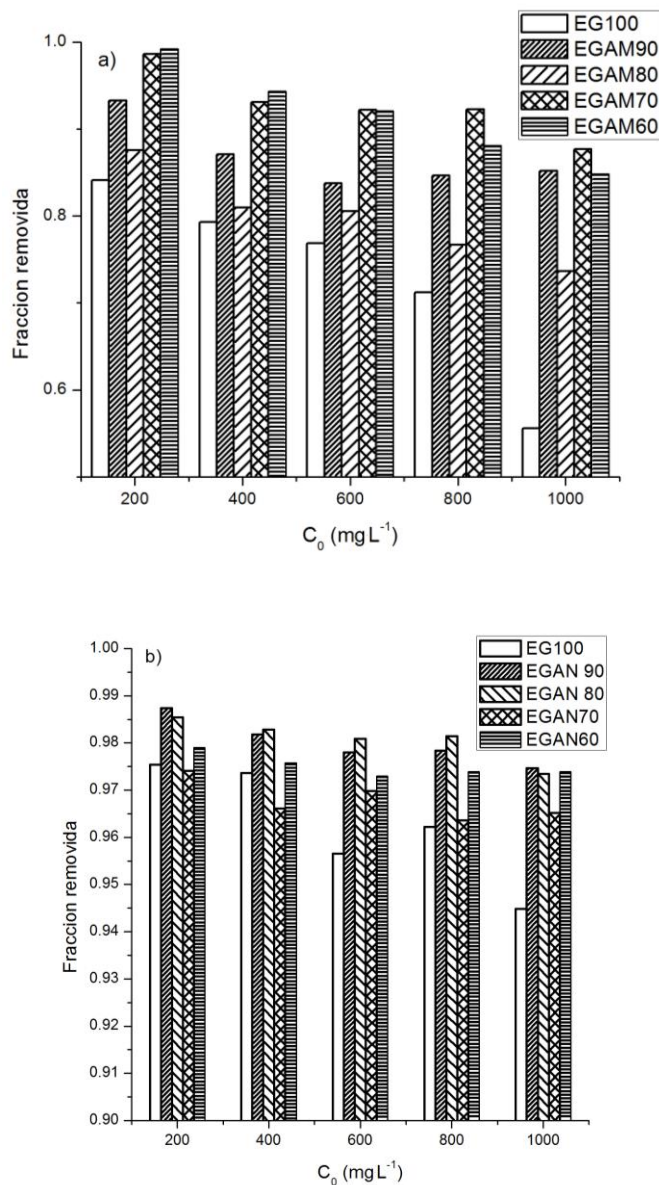
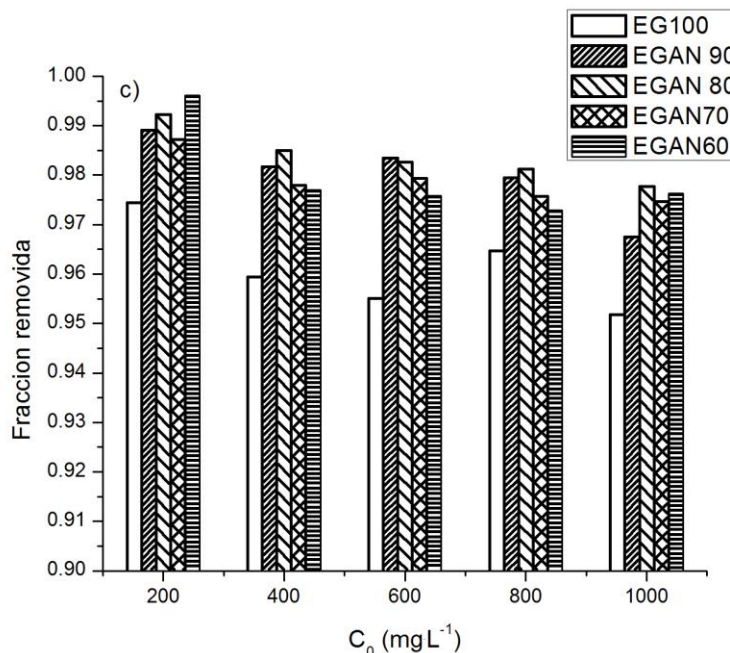


Figura 8 Fracción removida a diferentes concentraciones iniciales de fenol a 293.15 K para los adsorbentes de la serie a) Fenol-EGAM, b) 4-nitrofenol-EGAM, c) 2-clorofenol-EGAN



Continuación de Figura 8. Fracción removida a diferentes concentraciones iniciales de fenol a 293.15 K para los adsorbentes de la serie a) Fenol-EGAM, b) 4-nitrofenol-EGAM, c) 2-clorofenol-EGAN

Las isotermas de adsorción de fenol, 4-nitrofenol y 2-clorofenol a dos temperaturas para la muestra EG100 se muestran en las figuras 11 a 13, con cada una de las familias de adsorbentes en estudio (AN o AM). En la Figura 9 el valor de q_e es mayor a 293.15 K en todos los casos. Las isotermas muestran un incremento constante de q_e en función de la concentración al equilibrio en el intervalo estudiado. Sólo la muestra EG100 evaluada a 293 K muestra una aparente saturación en el intervalo de concentraciones estudiado. En la Figura 10 las isotermas de adsorción de 4-nitrofenol se comportan de manera muy similar entre ellas. Es importante notar que la carga al equilibrio, q_e , es poco sensible a la temperatura. Para el caso de 2-clorofenol, las isotermas muestran curvas diferentes en el caso de los adsorbentes EGAM70 y EG100. En estos casos, cuando se incrementa la temperatura, la carga al equilibrio (q_e) se incrementa lentamente en función de la concentración al equilibrio. Solo la muestra EGAN90 muestra una tendencia similar entre las isotermas al incrementar la temperatura.

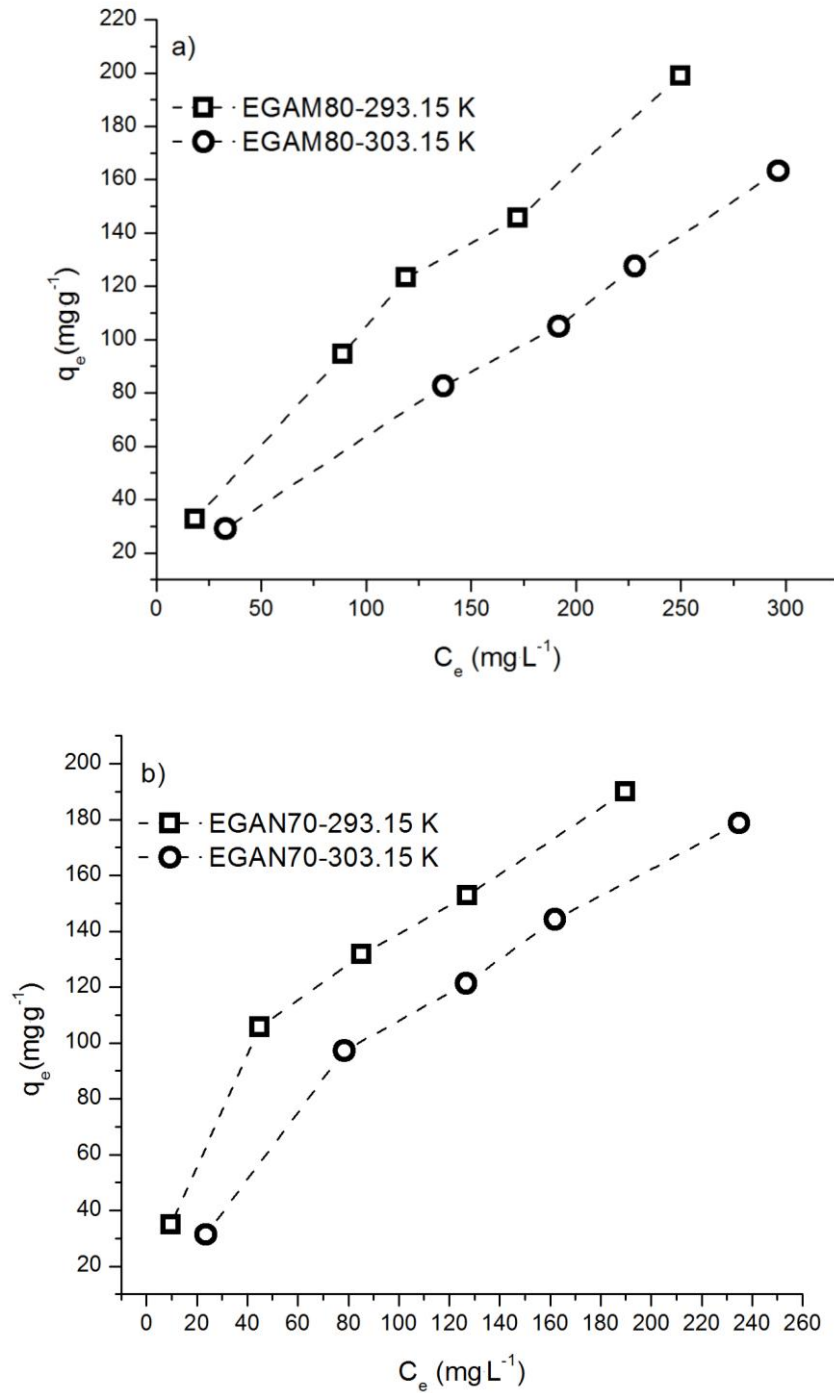
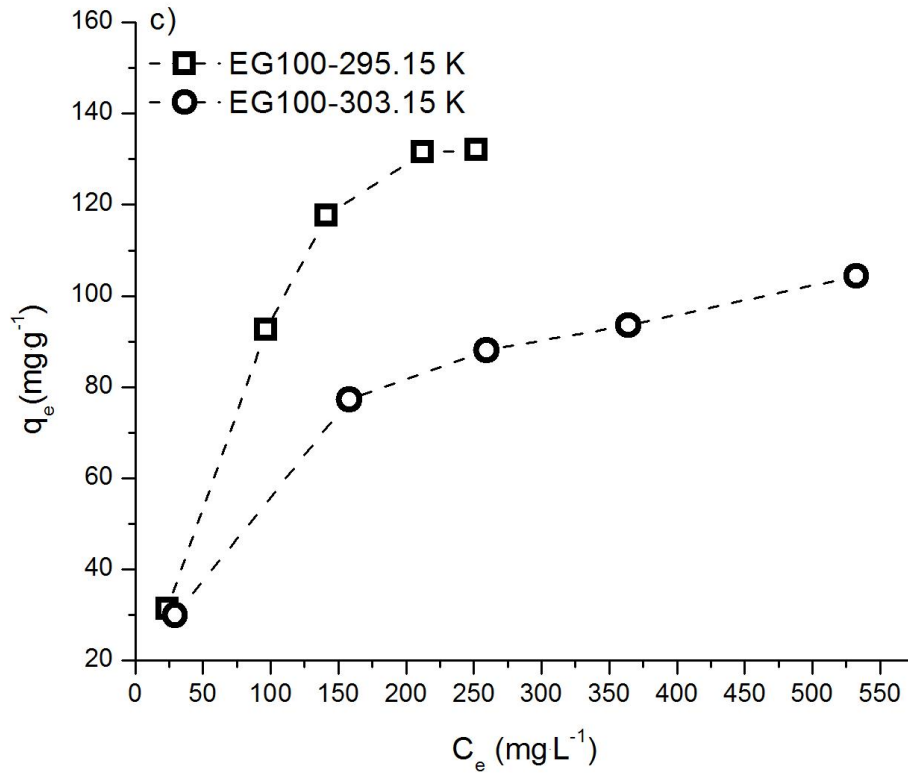


Figura 9. Isothermas de adsorción de fenol a 20 y 30 °C a) EGAM80, b) EGAN70 y c) EG100.



Continuación de Figura 9. Isothermas de adsorción de fenol a 20 y 30 °C a) EGAM80, b) EGAN70 y c) EG100.

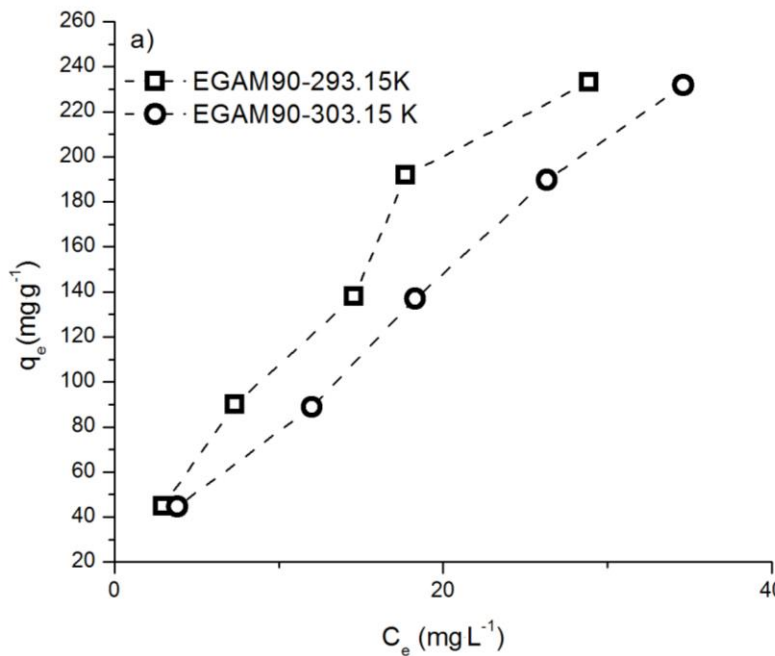
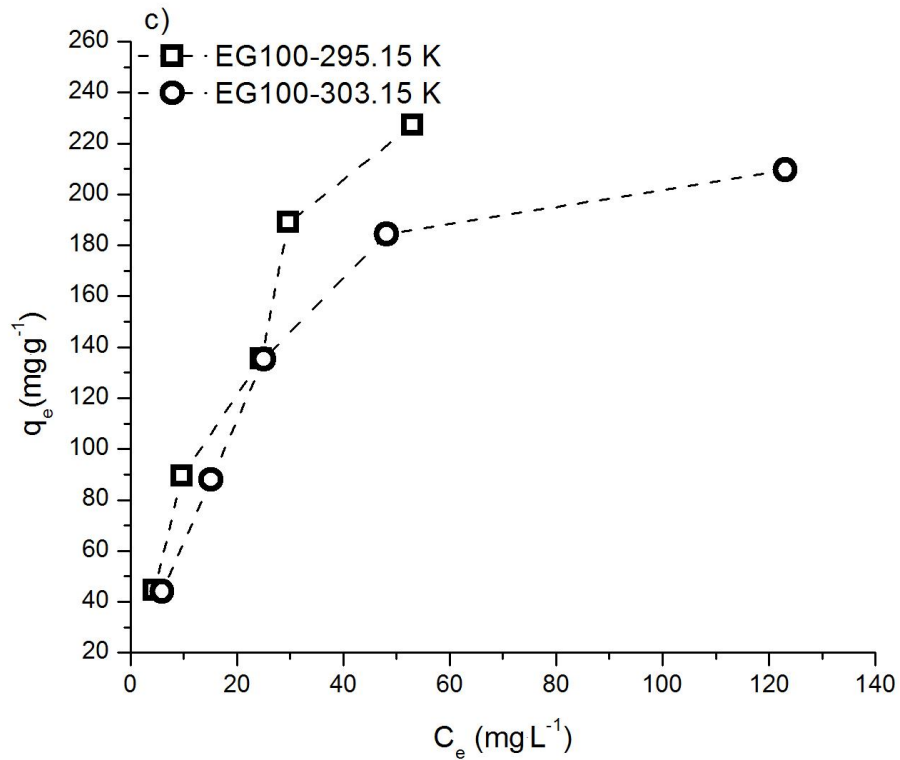
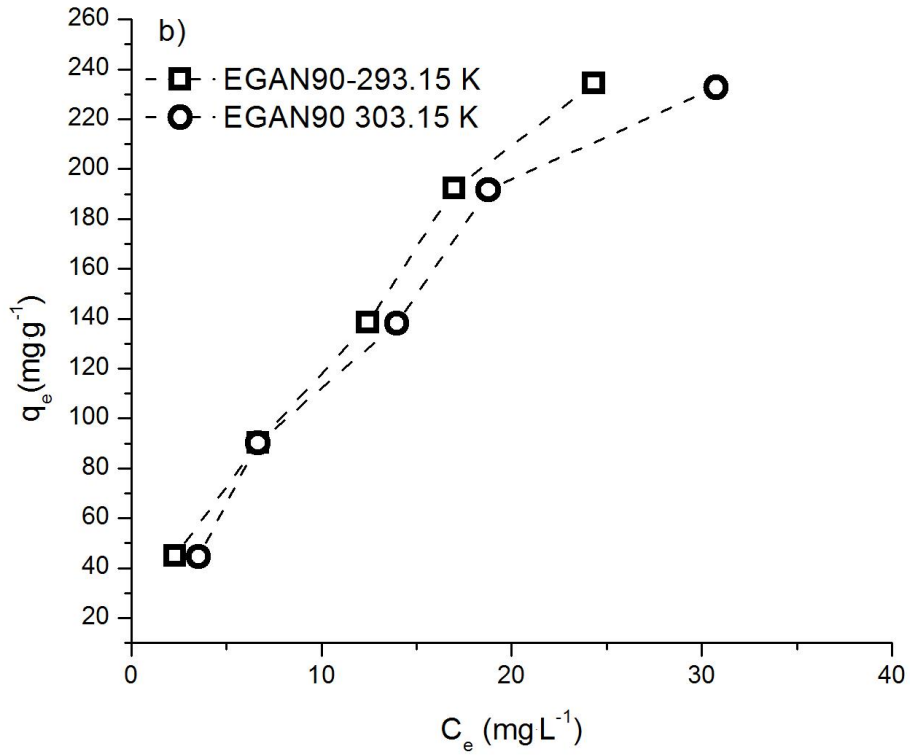


Figura 10. Isothermas de adsorción de 4-nitrofenol a 20 y 30 °C a) EGAM90, b) EGAN90 y c) EG100.



Continuación de Figura 10. Isothermas de adsorción de 4-nitrofenol a 20 y 30 °C a) EGAM90, b) EGAN90 y c) EG100.

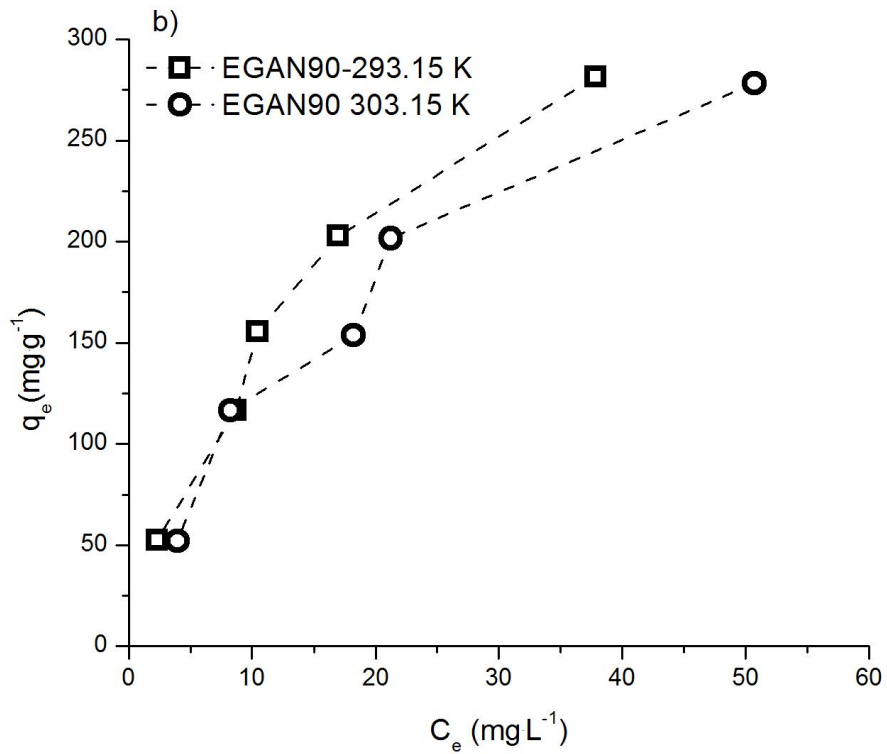
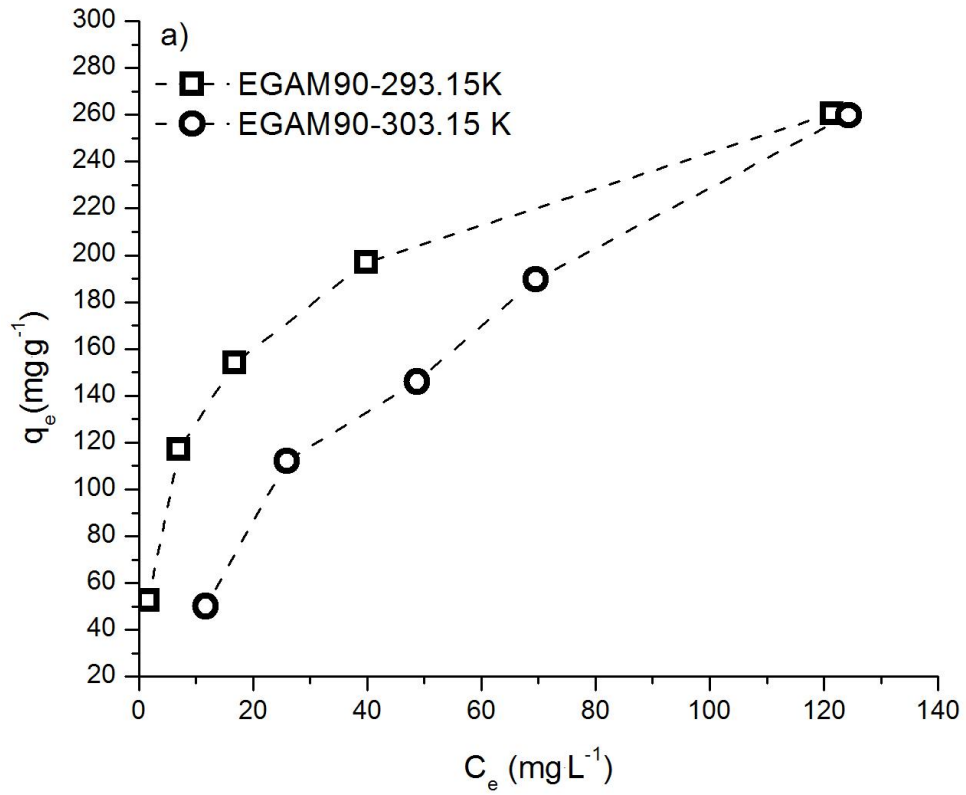
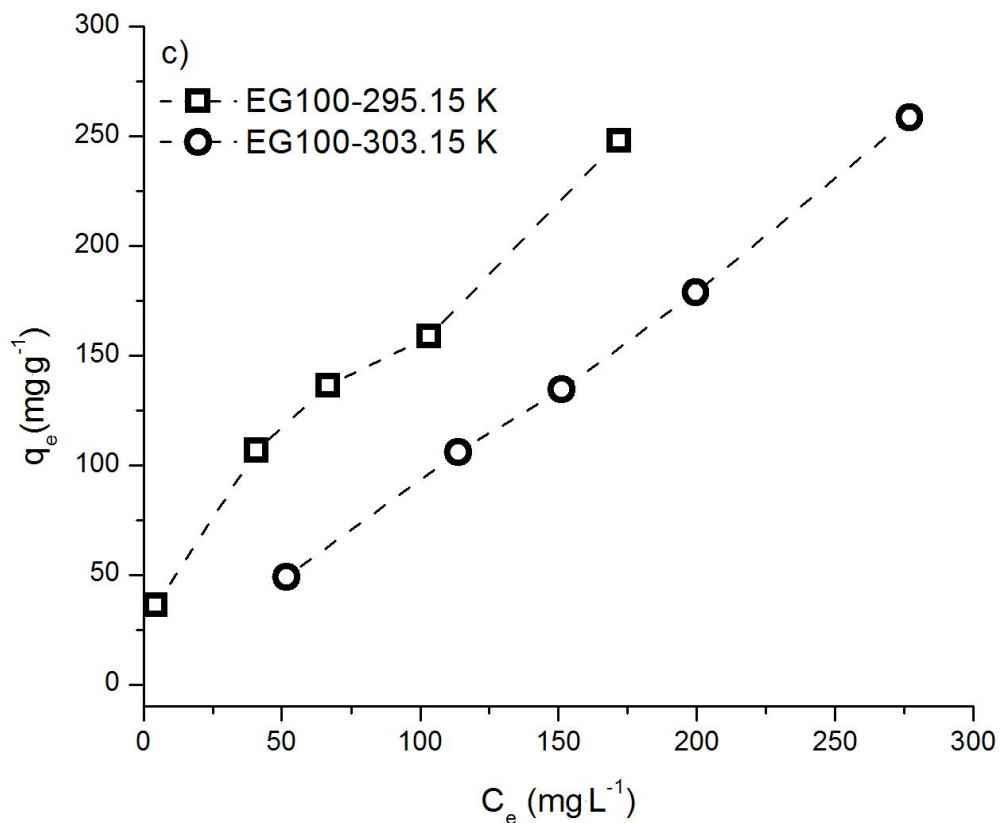


Figura 11. Isothermas de adsorción de 2-clorofenol a 20 y 30 °C a) EGAM90, b) EGAN90 y c) EG100.



Continuación de Figura 11. Isothermas de adsorción de 2-clorofenol a 20 y 30 °C a) EGAM90, b) EGAN90 y c) EG100.

El ajuste de los datos de adsorción se realizó con los modelos de Langmuir y de Freundlich, donde el coeficiente de correlación para ambos modelos es cercano a la unidad. Sin embargo, para los casos de fenol (Figura 12) y 2-clorofenol (Figura 14), el modelo Langmuir sólo se ajusta a bajas concentraciones. A partir de 600 ppm de concentración inicial, se forma una asíntota que no ajusta con los datos experimentales; en tanto que el modelo de Freundlich se ajusta tanto a bajas como a altas concentraciones.

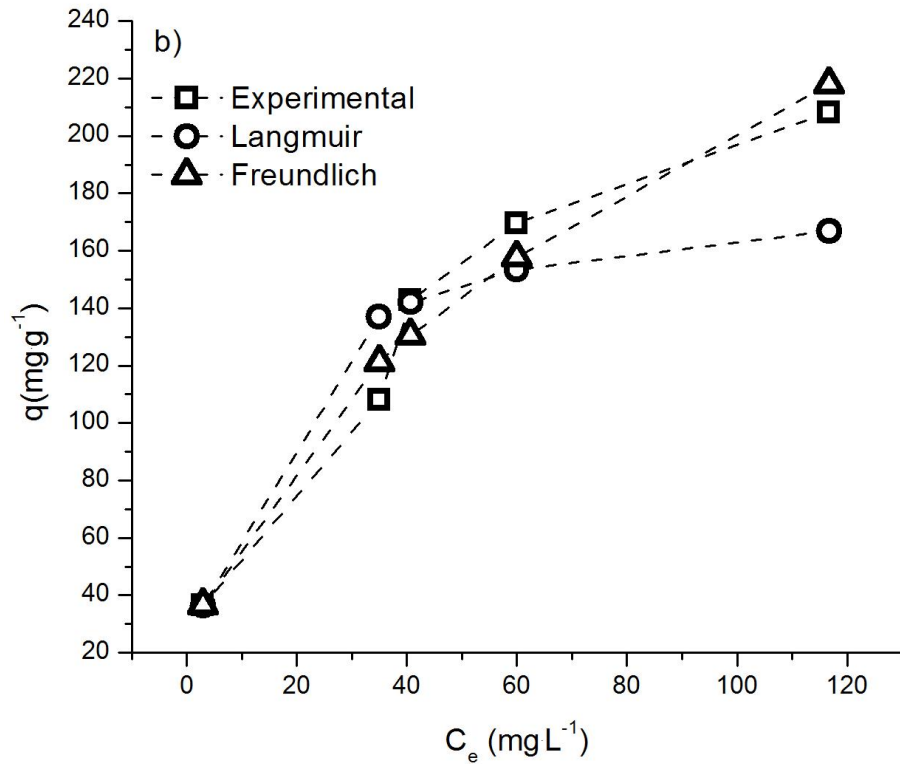
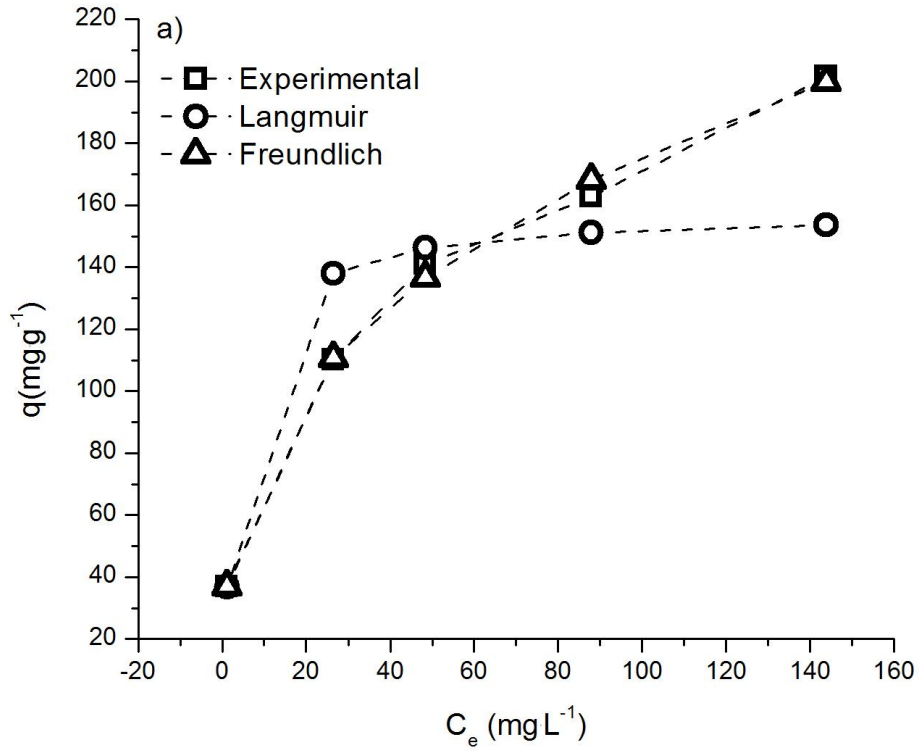


Figura 12 Comportamiento de los modelos de Langmuir y Freundlich en la adsorción de fenol para las muestras a) EGAM80 y b) EGAN80 a 20 °C

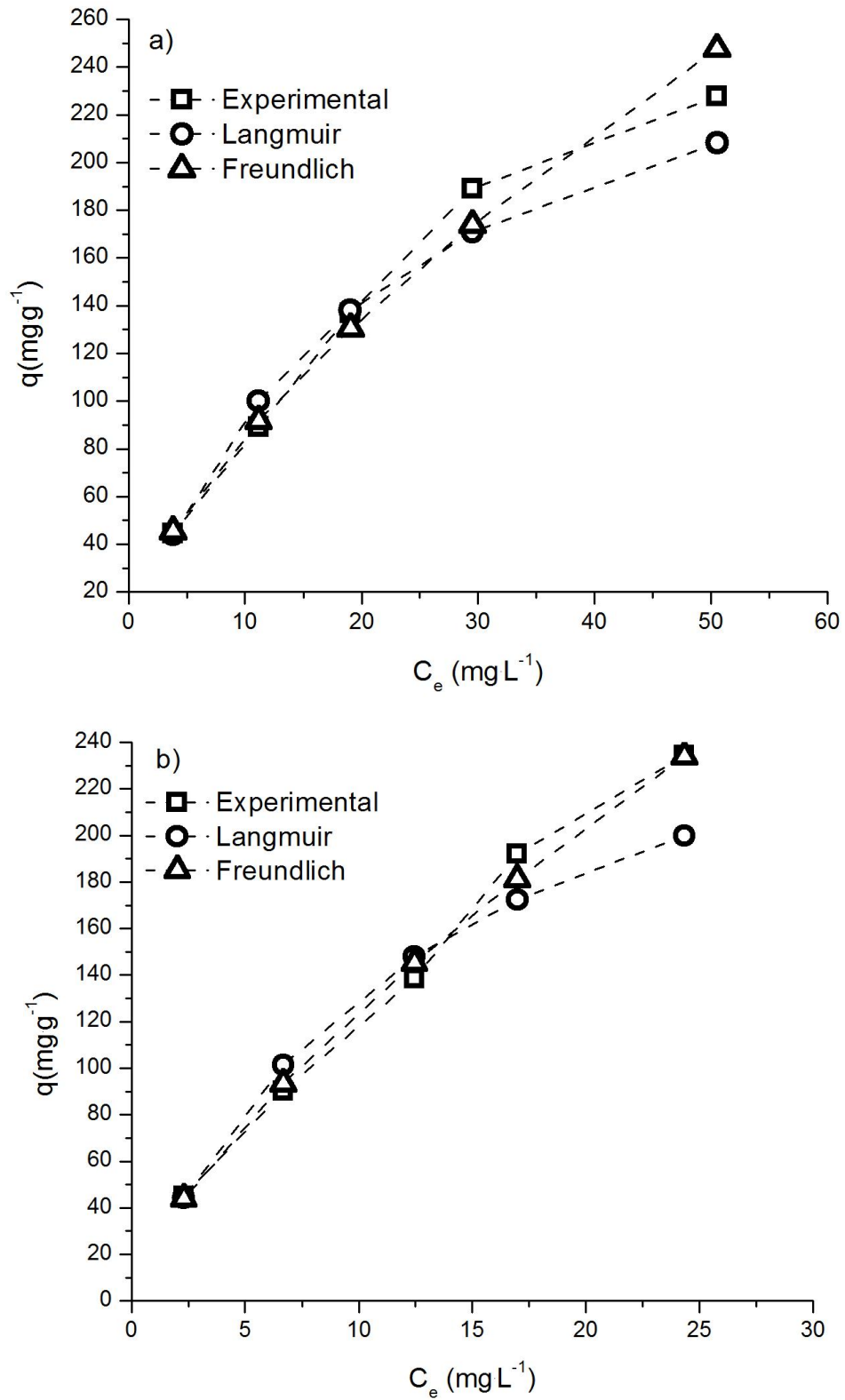


Figura 13 Comportamiento de los modelos de Langmuir y Freundlich en la adsorción de 4-nitrofenol para las muestras a) EGAM80 y b) EGAN90 a 20 °C

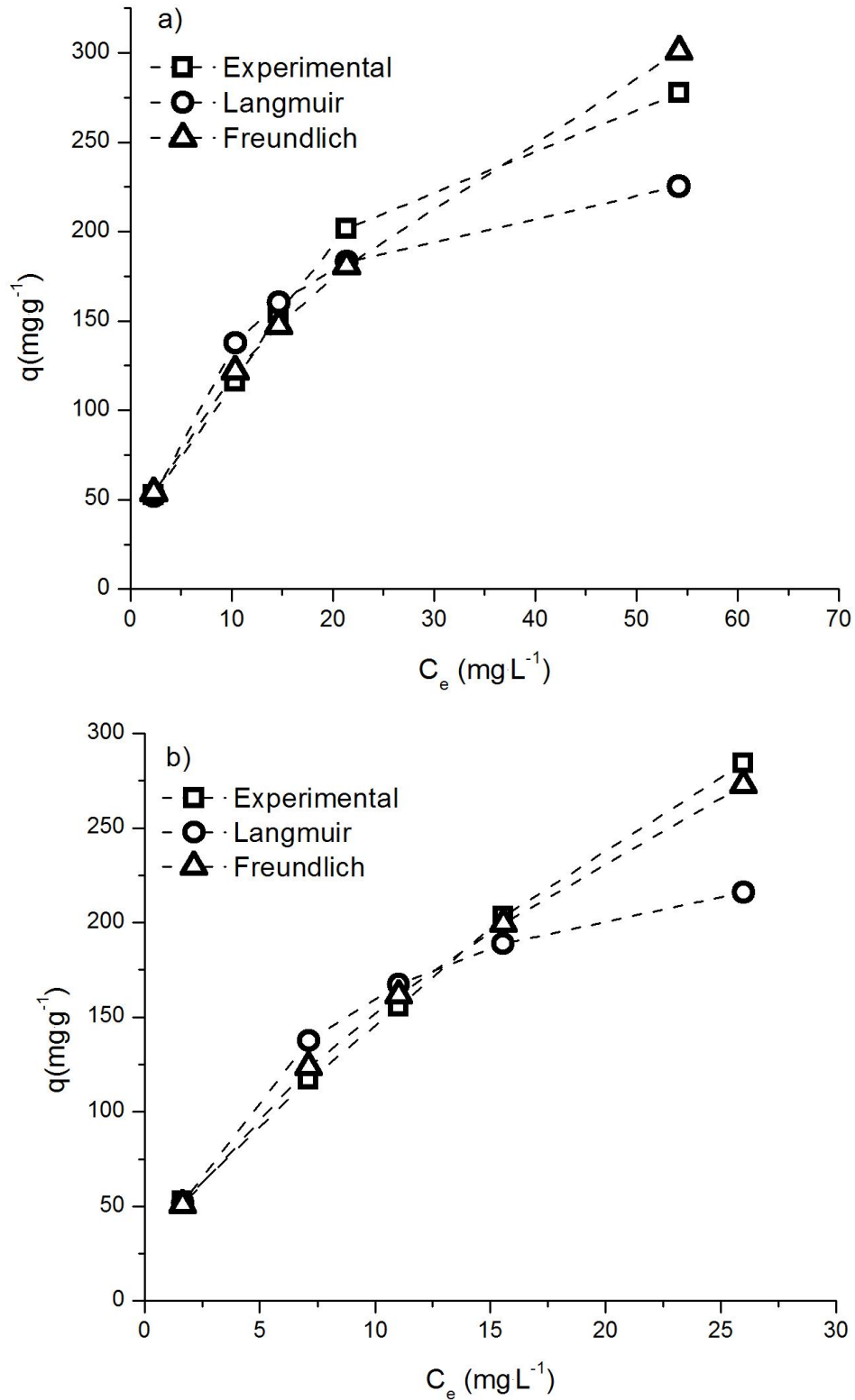


Figura 14 Comportamiento de los modelos de Langmuir y Freundlich en la adsorción de 2-clorofenol para las muestras a) EGAM60 y b) EGAN80 a 20 °C

A partir de las isothermas de adsorción, se calcularon las constantes de equilibrio, los valores se muestran en la Tabla 5. Los coeficientes de correlación no son suficientes para asociar el ajuste de los datos a un modelo. Como se mencionó anteriormente, fue necesario hacer la revisión del ajuste a altas concentraciones iniciales. El parámetro n del modelo de Freundlich es el factor de heterogeneidad de superficie. En la Tabla 5, la intensidad de la adsorción con fenol y 2-clorofenol, reflejada por el parámetro n , varía entre 0.96 para el adsorbente EGAN60 a 295.15 K y 3.09 para EGAM80 a 303.15 K. No obstante, la mayoría de los adsorbentes presentan un valor de n alrededor de 1.3 – 1.5. Este resultado indica que la adsorción se ve favorecida por los adsorbentes, reflejando la afinidad entre adsorbato y adsorbente. Cuando el valor de n es más grande, la isoterma se vuelve no lineal reflejando el comportamiento real de los datos experimentales.

En el caso de 4-nitrofenol como adsorbato, el modelo de Langmuir reproduce mejor los datos experimentales, como lo muestran las isothermas y los coeficientes de correlación (R^2). La carga de saturación calculada en la monocapa (q_s) es superior a los valores reportados sobre adsorbentes comerciales como Amberlite (47 mg g⁻¹)^[16] y el carbón activado granular^[29]. Los valores reportados en la tabla oscilan entre 298.7 y 647.3 mg g⁻¹. Los valores de q_s incrementan conforme aumenta la composición nominal de AN a 295.15 K, reflejando que la adición de grupos polares a la formulación del adsorbente promueve la capacidad de adsorción. La presencia de grupos nitro aumenta la acidez del medio, por lo que la molécula de 4-nitrofenol se encuentra en su estado iónico lo que permite una mayor adsorción en comparación con el fenol.

Tabla 5 Constantes calculadas de los modelos de Langmuir y Freundlich en la adsorción de fenol.

Polímero	Adsorbato	T(K)	K_L (L·mg ⁻¹)	q_s (mg·g ⁻¹)	R^2	K_F (L·mg ⁻¹)	n	R^2
EG100	Fenol	295.15	0.0075	209.5	0.994	6.967	1.88	0.881
		305.15	0.0090	178.8	0.980	3.980	1.56	0.972
EG100	NF	295.15	0.0323	354.5	0.992	17.955	1.52	0.972
		305.15	0.0290	298.7	0.996	20.327	1.89	0.915
EG100	CF	295.15	0.0302	362.1	0.978	14.615	1.37	0.972
		305.15	0.0125	296.5	0.973	6.956	1.44	0.938
EGAN90	Fenol	295.15	0.0596	175.5	0.991	18.700	2.16	0.997
		305.15	0.0010	120.3	0.999	1.269	1.07	0.999
EGAN90	NF	295.15	0.0705	316.4	0.987	24.237	1.41	0.996
		305.15	0.0217	640.3	0.989	18.871	1.31	0.976
EGAN90	CF	295.15	0.0817	327.4	0.987	32.673	1.62	0.980
		305.15	0.0311	488.9	0.979	25.253	1.57	0.947
EGAM90	Fenol	295.15	0.0190	216.4	0.989	7.935	1.58	0.984
		305.15	0.0190	192.5	0.994	8.825	1.77	0.995
EGAM90	NF	295.15	0.0435	390.4	0.994	20.369	1.35	0.988
		305.15	0.0404	327.1	0.976	15.258	1.32	0.988
EGAM90	CF	295.15	0.1873	220.9	0.990	50.131	2.73	0.963
		305.15	0.0104	469.3	0.990	10.528	1.48	0.973

Continuación de Tabla 5. Constantes calculadas de los modelos de Langmuir y Freundlich en la adsorción de fenol.

Polímero	Adsorbato	T(K)	K_L (L·mg ⁻¹)	q_s (mg·g ⁻¹)	R^2	K_F (L·mg ⁻¹)	n	R^2
EGAN80	Fenol	295.15	0.0832	184.0	0.984	21.561	2.06	0.984
		305.15	0.0534	163.8	0.986	16.714	2.19	0.997
EGAN80	NF	295.15	0.0378	488.2	0.997	22.221	1.32	0.983
		305.15	0.0391	395.5	0.968	23.513	1.55	0.914
EGAN80	CF	295.15	0.1403	275.3	0.978	37.315	1.64	0.995
		305.15	0.1157	249.3	0.987	47.630	1.75	0.914
EGAM80	Fenol	295.15	0.0086	236.9	0.997	4.934	1.52	0.994
		305.15	0.0036	271.0	0.995	1.922	1.29	0.996
EGAM80	NF	295.15	0.0447	300.4	0.990	18.773	1.52	0.990
		305.15	0.0222	435.4	0.972	15.206	1.41	0.941
EGAM80	CF	295.15	0.0734	257.0	0.966	23.277	1.64	0.980
		305.15	0.1023	178.1	0.915	26.811	2.36	0.885
EGAN70	Fenol	295.15	0.0189	224.7	0.998	10.505	1.77	0.977
		305.15	0.0036	408.1	0.997	3.064	1.31	0.982
EGAN70	NF	295.15	0.0196	517.9	0.988	11.739	1.19	0.990
		305.15	0.0317	277.2	0.986	25.127	2.21	0.818
EGAN70	CF	295.15	0.3672	335.0	0.981	24.942	1.43	0.989
		305.15	0.2739	206.0	0.978	54.940	2.93	0.961

Continuación de Tabla 5. Constantes calculadas de los modelos de Langmuir y Freundlich en la adsorción de fenol.

Polímero	Adsorbato	T(K)	K_L (L·mg ⁻¹)	q_s (mg·g ⁻¹)	R^2	K_F (L·mg ⁻¹)	n	R^2
EGAM70	Fenol	295.15	0.1367	170.0	0.980	26.741	2.31	0.989
		305.15	0.0033	388.0	0.994	1.865	1.18	0.989
EGAM70	NF	295.15	0.1052	198.7	0.999	42.022	3.22	0.867
		305.15	0.0428	318.0	0.988	22.840	1.70	0.944
EGAM70	CF	295.15	0.0412	419.9	0.978	31.883	1.82	0.913
		305.15	0.0069	428.9	0.987	4.579	1.25	0.966
EGAN60	Fenol	295.15	0.0003	419.4	0.989	0.912	0.96	0.957
		305.15	0.0079	308.4	0.999	5.321	1.44	0.985
EGAN60	NF	295.15	0.0191	647.3	0.996	13.465	1.14	0.997
		305.15	0.0114	640.0	0.987	10.505	1.25	0.968
EGAN60	CF	295.15	0.4522	192.9	0.928	52.894	2.33	0.913
		305.15	0.0667	295.3	0.995	34.628	2.08	0.938
EGAM60	Fenol	295.15	0.2652	257.6	0.982	35.267	2.86	0.999
		305.15	0.0117	203.9	0.992	5.954	1.62	0.990
EGAM60	NF	295.15	0.0424	394.8	0.983	18.086	1.26	0.980
		305.15	0.0665	255.6	0.990	27.090	1.89	0.946
EGAM60	CF	295.15	0.1040	265.3	0.981	33.896	1.83	0.985
		305.15	0.2302	242.4	0.977	48.022	1.93	0.968

Comparando los adsorbatos utilizados y usando el modelo de Langmuir se observa que q_s es menor para el fenol en comparación con el 4-nitrofenol debido a la densidad de carga positiva de este último. El grupo nitro es fuertemente electronegativo como consecuencia de la carga formal positiva que presenta el átomo de nitrógeno, la presencia del doble enlace nitrógeno-oxígeno permite que el sistema π del anillo aromático pueda conjugarse con él retirando de esta manera densidad electrónica de dicho anillo dando como resultado la aparición de una densidad de carga positiva, sobre todo en las posiciones orto y para.

La presencia de grupos nitro aumenta la acidez del medio, por lo que la molécula de 4-nitrofenol se encuentra en su estado iónico lo que permite una mayor adsorción en comparación con el fenol. Además los valores de q_s son superiores a los reportados para el Amberlite y el carbón activado granular ^[29]. Basándonos en el modelo de Freundlich podemos observar que los valores de n son superiores a la unidad, lo que indica que la adsorción es favorable. La K_L representa la afinidad del adsorbente por el 4-nitrofenol y como puede observarse los valores obtenidos para este coeficiente son del mismo orden de magnitud, lo que significa que las muestras estudiadas presentan la misma afinidad para este compuesto orgánico. Es bien sabido que la capacidad de adsorción del adsorbente está dominada por muchos factores y la interacción adsorbato-adsorbente juega un papel importante. La interacción de los diferentes adsorbatos sobre un mismo adsorbente genera diferentes comportamientos de adsorción debido principalmente al carácter hidrofóbico de sus sustituyentes, así como de la densidad de carga de los adsorbatos.

En las constantes calculadas para 2-clorofenol, podemos observar que los valores de q_s son muy cercanos a los obtenidos para 4-nitrofenol, debido a la presencia de sustituyentes en el anillo aromático. El 2-clorofenol tiene un grupo cloro que le otorga un carácter hidrofóbico y debido a esto es menos soluble en agua que el fenol, además es un compuesto mucho más ácido que el fenol lo que favorece el proceso de adsorción. En la mayoría de los casos K_L y K_F disminuyen con el aumento de la temperatura, además los valores de n demuestran que la adsorción de 2-clorofenol

sobre los adsorbentes es favorable. Los valores de la carga máxima en la monocapa son similares a los reportados para Amberlite y carbón activado ^[33].

El análisis de estos parámetros permitió estimar la factibilidad del proceso de adsorción, así como el efecto de la temperatura sobre los mismos. Los adsorbentes EGAN80 y EGAM 60 presentan las mejores características de adsorción y para entender el comportamiento de los adsorbentes estudiados se calcularon los parámetros termodinámicos frente a los tres adsorbatos. La Tabla 6 resume los parámetros termodinámicos calculados para fenol, 4-nitrofenol y 2-clorofenol respectivamente, en todos los casos se obtuvieron valores negativos de ΔG , ΔH y ΔS . La energía libre de Gibbs permite discernir si un proceso es espontáneo o no. Valores negativos de ΔG implican un proceso espontáneo, mientras que valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de llevar a cabo la adsorción por sí mismo. El calor isostérico de adsorción aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, además permite diferenciar si se trata de un proceso físico (valores por debajo de 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) o químico. Valores negativos de la variación de la entropía implican una disposición más ordenada de las moléculas adsorbidas en la superficie de los adsorbentes.

Tabla 6. Parámetros termodinámicos de adsorción de fenol, 2, 4-nitrofenol y 2-clorofenol en los polímeros adsorbentes a 293.15 y 303.15 K.

Polímero	Adsorbato	T (K)	$-\Delta H$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$-\Delta G$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$-\Delta S$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
EG100	Fenol	295.15	31.21	11.93	65.79
		305.15		11.27	
EG100	4-Nitrofenol	295.15	29.78	3.71	88.93
		305.15		4.77	
EG100	2-Clorofenol	295.15	87.46	3.35	286.92
		305.15		3.62	

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Continuación de Tabla 6. Parámetros termodinámicos de adsorción de fenol, 2, 4-nitrofenol y 2-clorofenol en los polímeros adsorbentes a 293.15 y 303.15 K.

Polímero	Adsorbato	T (K)	$-\Delta H$ (kJ·mol ⁻¹)	$-\Delta G$ (kJ·mol ⁻¹)	$-\Delta S$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
EGAN90	Fenol	295.15	76.80	5.27	244.01
		305.15		2.69	244.46
EGAN90	4-Nitrofenol	295.15	14.58	3.43	38.03
		305.15		3.31	37.16
EGAN90	2-Clorofenol	295.15	25.26	3.95	72.70
		305.15		3.95	70.31
EGAN80	Fenol	295.15	31.89	5.01	91.69
		305.15		5.53	86.98
EGAN80	4-Nitrofenol	295.15	29.78	3.71	88.93
		305.15		4.77	82.49
EGAN80	2-Clorofenol	295.15	37.79	3.21	117.97
		305.15		3.90	111.78
EGAN70	Fenol	295.15	43.83	4.33	134.74
		305.15		3.32	133.62
EGAN70	4-Nitrofenol	295.15	37.40	2.90	117.70
		305.15		5.58	104.99
EGAN70	2-Clorofenol	295.15	103.80	6.58	331.62
		305.15		3.26	331.62
EGAN60	Fenol	295.15	76.42	13.28	215.38
		305.15		11.12	215.38
EGAN60	4-Nitrofenol	295.15	39.41	2.79	124.92
		305.15		3.16	119.56
EGAN60	2-Clorofenol	295.15	53.02	5.68	161.50
		305.15		5.23	157.64
EGAM90	Fenol	295.15	13.08	3.72	31.93
		305.15		3.27	32.35

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Continuación de Tabla 6. Parámetros termodinámicos de adsorción de fenol, 2, 4-nitrofenol y 2-clorofenol en los polímeros adsorbentes a 293.15 y 303.15 K.

Polímero	Adsorbato	T (K)	$-\Delta H$ (kJ·mol ⁻¹)	$-\Delta G$ (kJ·mol ⁻¹)	$-\Delta S$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
EGAM90	4-Nitrofenol	295.15	24.22	3.30	71.36
		305.15		3.32	68.91
EGAM90	2-Clorofenol	295.15	105.99	6.66	338.83
		305.15		3.72	337.36
EGAM80	Fenol	295.15	13.08	3.72	31.93
		305.15		3.27	32.35
EGAM80	4-Nitrofenol	295.15	15.91	3.71	41.64
		305.15		3.57	40.73
EGAM80	2-Clorofenol	295.15	6.93	4.00	9.99
		305.15		5.95	3.21
EGAM70	Fenol	295.15	122.07	5.63	397.17
		305.15		2.98	392.84
EGAM70	4-Nitrofenol	295.15	66.50	5.49	245.58
		305.15		7.94	245.58
EGAM70	2-Clorofenol	295.15	131.35	4.44	432.93
		305.15		3.15	432.93
EGAM60	Fenol	295.15	118.51	6.98	380.44
		305.15		4.10	377.40
EGAM60	4-Nitrofenol	295.15	23.75	3.06	70.58
		305.15		4.77	62.63
EGAM60	2-Clorofenol	295.15	58.69	4.46	181.39
		305.15		4.87	181.39

3.2.2 Cinética de adsorción

Debido a la naturaleza superficial de la adsorción, los adsorbentes utilizados deben ser sólidos porosos que posean una alta área superficial, por lo tanto, el proceso global de adsorción de un soluto en solución acuosa está conformado de diferentes etapas, la primera es conocida como difusión externa del adsorbato, ocurre desde el seno de la solución hasta la superficie externa de las partículas de adsorbente, posteriormente se lleva a cabo la difusión interna, el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido desde la superficie externa del adsorbente hasta los centros activos de adsorción. Finalmente la adsorción de las moléculas sobre la superficie de los poros internos del adsorbente (etapa de adsorción) ^[34]. Desde el punto de vista cinético, la etapa de adsorción es la más rápida de todas, de modo que la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del poro se considera en equilibrio con la concentración del soluto en disolución. De esta manera la etapa limitante que condiciona la velocidad de adsorción es la difusión intrapartícula ^[24]. Se obtuvieron valores de k_i (Ecuación 16) entre 2.2 y 0.96 para los tres adsorbentes lo que indica que la difusión intrapartícula juega un papel importante en el proceso de adsorción, pero no el único paso determinante de la velocidad de adsorción.

Las figuras 15 a 17 muestran las variaciones de la concentración de los adsorbatos en el tiempo para los polímeros EGAN80 y EGAM80 a 20 y 30 °C con objeto de ilustrar el comportamiento cinético de los adsorbentes en la remoción de este adsorbato, no se presenta al polímero EG100 dado que presenta la menor capacidad de adsorción en relación a los otros adsorbentes en estudio. La concentración de fenol disminuye rápidamente en las etapas iniciales del proceso y posteriormente se genera una asíntota en los tiempos finales. Este comportamiento se debe a que en las primeras etapas existe un gran número de sitios disponibles, mientras que después de cierto de contacto, la ocupación de los sitios vacantes es más difícil debido a las fuerzas repulsivas entre las moléculas del soluto en el sólido y las remanentes en la solución. La remoción de fenol se ve favorecida por la adición del monómero funcional en la formulación de los polímeros adsorbentes, es decir, el adsorbente EG100 adsorbe la menor cantidad de fenol comparado con los

copolímeros, sin embargo la capacidad de remoción disminuye con el aumento de la temperatura. Cabe mencionar que para los copolímeros, el equilibrio se alcanza luego de 30 minutos mientras que para el adsorbente base se alcanza después de 150 minutos como se reporta en la sección 3.1.2.

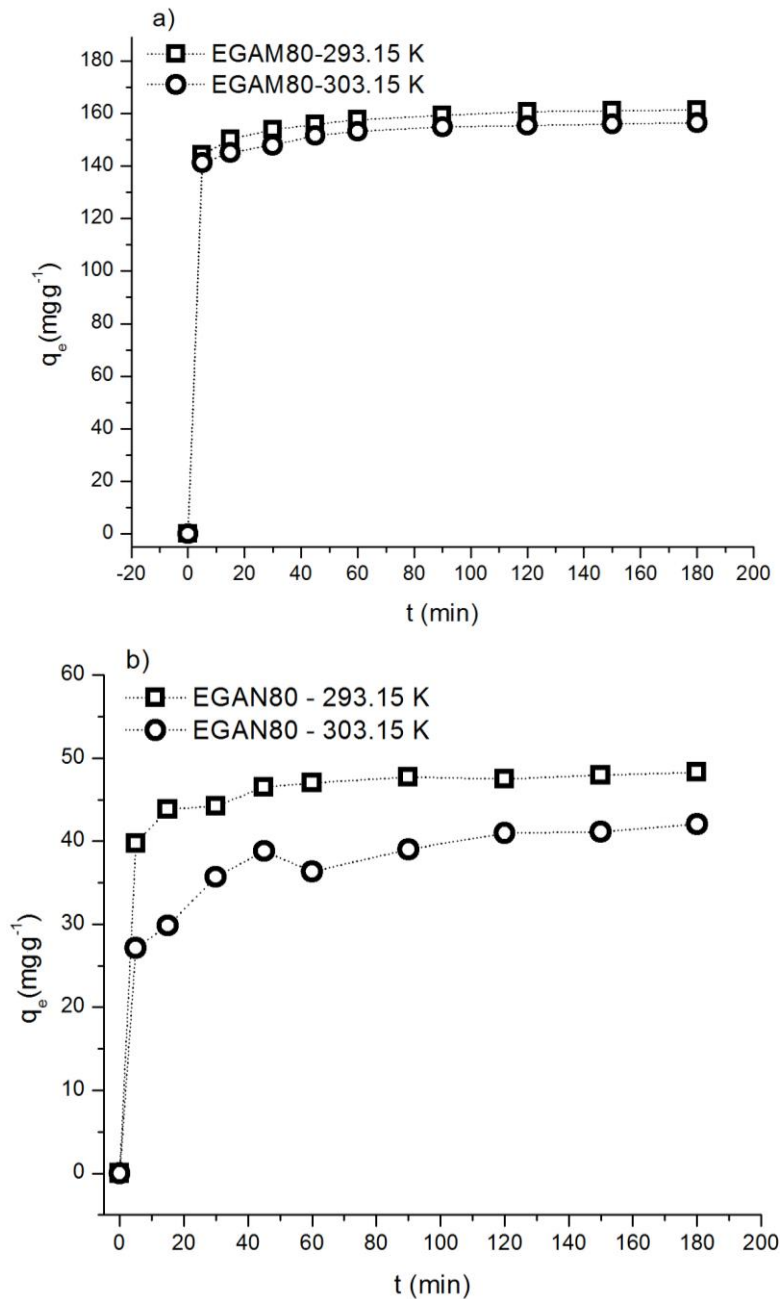


Figura 15 Cinéticas de adsorción de fenol con una concentración inicial de 200 ppm a 293.15 y 303.15 K en los adsorbentes a) EGAM80 y b) EGAN80

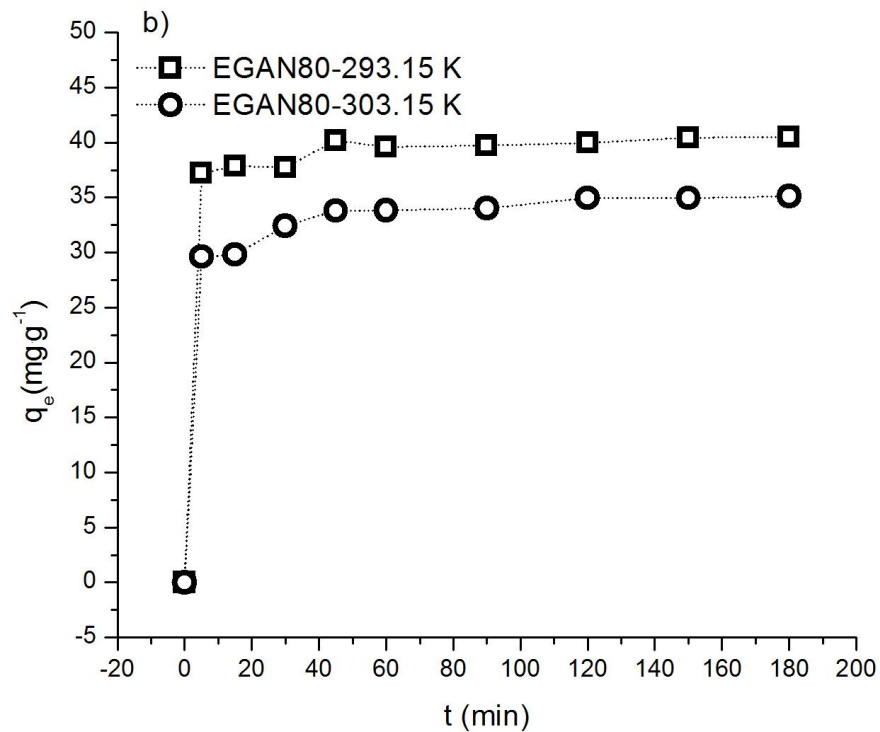
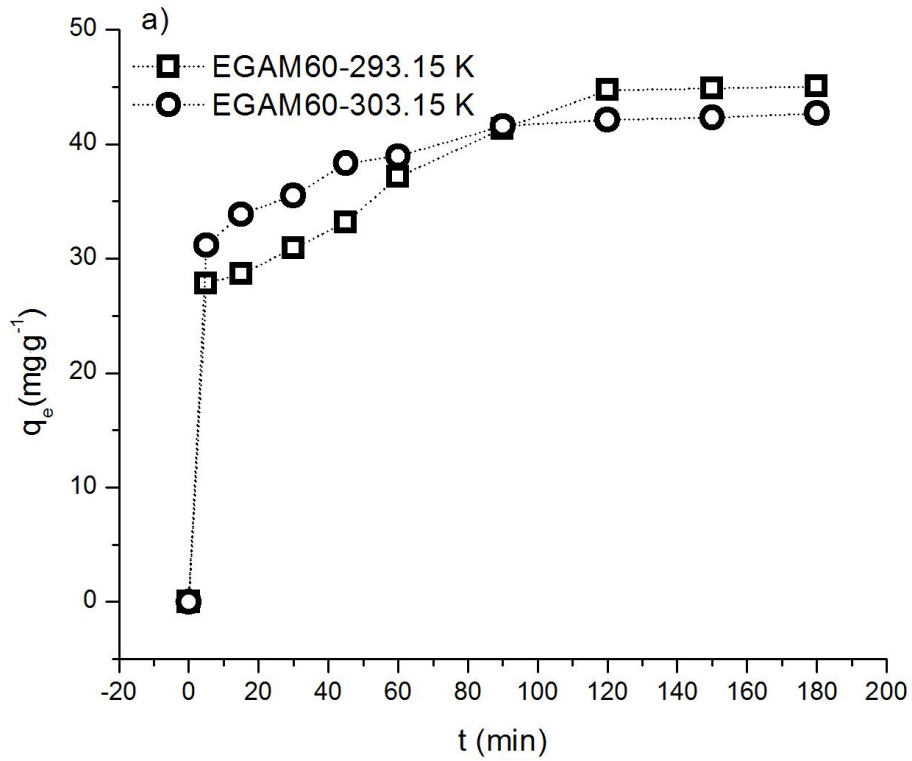


Figura 16 Cinéticas de adsorción de 4-nitrofenol con una concentración inicial de 500 ppm a 293.15 y 303.15 K en los adsorbentes a) EGAM60 y b) EGAN80

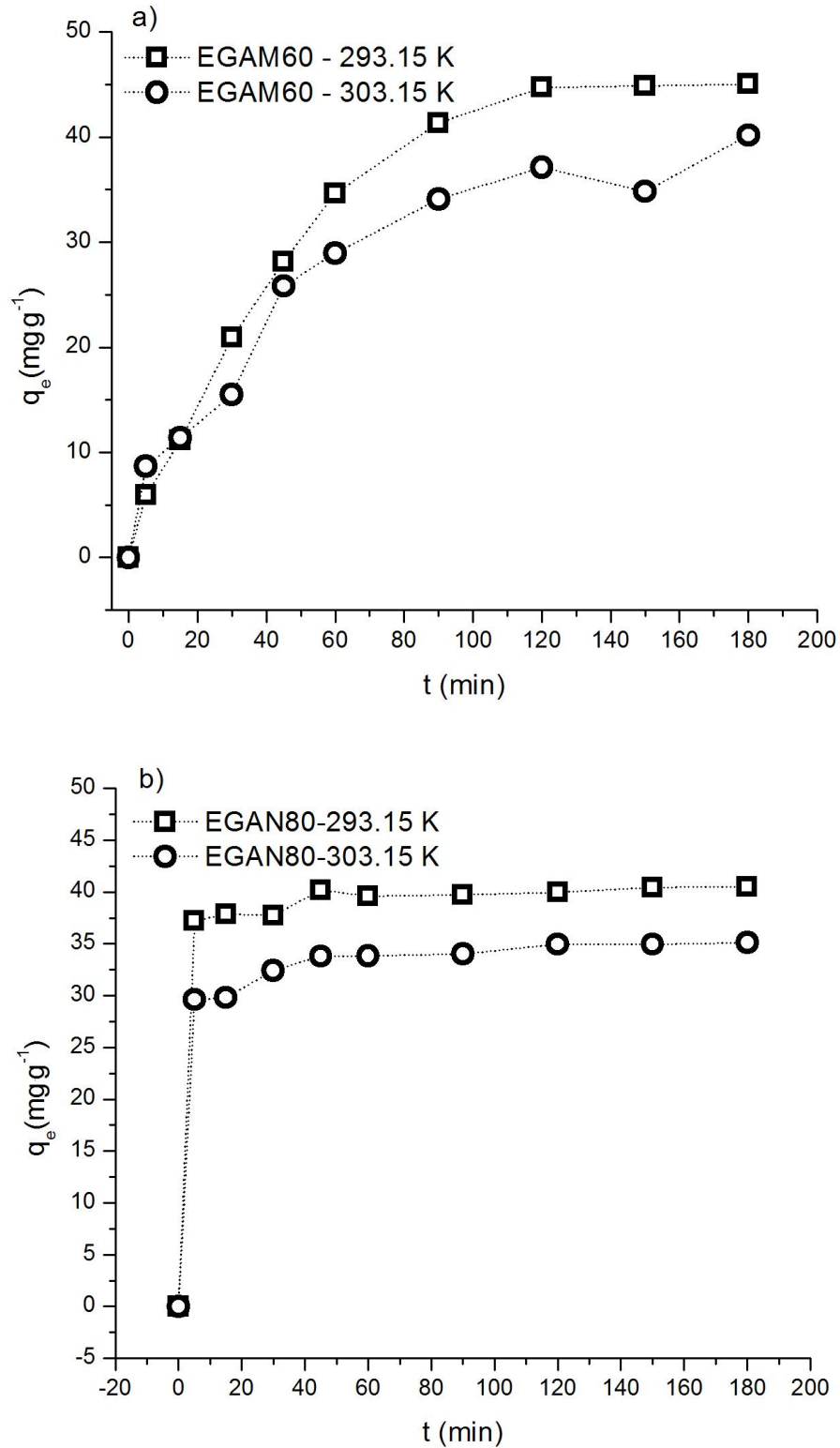


Figura 17 Cinéticas de adsorción de 2- clorofenol con una concentración inicial de 1000 ppm a 293.15 y 303.15 K en los adsorbentes a) EGAM60 y b) EGAN80

La Tabla 7 muestra los parámetros obtenidos del estudio cinético para ambos modelos. Los datos experimentales se ajustan al modelo de pseudo-segundo orden puesto que los coeficientes de correlación son mayores en comparación los del modelo de pseudo-primer orden.

Los resultados muestran que la constante de velocidad de adsorción disminuye con el aumento de la concentración inicial del adsorbato, debido a que el número de sitios activos que están disponibles para la adsorción se ocupan rápidamente en etapas iniciales, haciendo difícil el acceso a las moléculas remanentes en la solución. A bajas concentraciones iniciales de adsorbato, el adsorbato se unirá preferentemente a sitios de alta energía, y progresivamente a los sitios de menor energía a medida que se incrementa la carga de adsorbato sobre el adsorbente. Esto se traduce en velocidades de adsorción más rápidas, como se refleja en los valores de k_2 .

Este análisis sugiere que el modelo de pseudo-segundo orden describe adecuadamente los datos experimentales, lo que puede indicar que este mecanismo es predominante y el paso limitante puede ser la quimisorción.

Tabla 7 Parámetros de los modelos cinéticos para fenol

Polímero	C ₀ (mg·L ⁻¹)	T (K)	Modelo de Pseudo-Primer			Modelo de Pseudo-Segundo Orden			
			Orden			k ₂	q ₂ ^{cal}	R ²	Ea (kJ·mol ⁻¹)
			k ₁	q ₁ ^{cal}	R ²				
EG100	200	293.15	0.0172	9.58	0.768	0.0073	28.78	0.999	-47.35
		303.15	0.0229	15.21	0.950	0.0038	28.83	0.998	
	500	293.15	0.0122	37.30	0.632	0.0016	119.70	0.996	-25.74
		303.15	0.0185	51.00	0.849	0.0011	121.58	0.996	
	1000	293.15	0.0307	65.65	0.937	0.0015	166.78	1.000	-25.12
		303.15	0.0210	66.05	0.819	0.0011	170.67	0.999	
EGAN80	200	293.15	0.0275	7.19	0.795	0.0146	34.60	1.000	-45.50
		303.15	0.0258	11.57	0.867	0.0079	34.05	1.000	
	500	293.15	0.0119	9.29	0.242	0.0109	128.09	1.000	-33.97
		303.15	0.0190	15.26	0.550	0.0069	129.36	1.000	
	1000	293.15	0.0221	26.70	0.588	0.0041	201.34	1.000	1.99
		303.15	0.0163	24.85	0.469	0.0042	200.61	1.000	
EGAN60	200	293.15	0.0143	5.22	0.434	0.0165	36.67	0.999	39.50
		303.15	0.0461	7.51	0.863	0.0281	35.83	1.000	
	500	293.15	0.0080	15.63	0.190	0.0059	125.57	0.998	-3.55
		303.15	0.0090	16.38	0.229	0.0056	125.58	0.998	

Continuación de Tabla 7. Parámetros de los modelos cinéticos para fenol

Polímero	C ₀ (mg·L ⁻¹)	T (K)	Modelo de Pseudo-Primer Orden			Modelo de Pseudo-Segundo Orden			
			Orden			k ₂	q ₂ ^{cal}	R ²	Ea (kJ·mol ⁻¹)
			k ₁	q ₁ ^{cal}	R ²				
EGAM80	1000	293.15	0.0308	22.73	0.708	0.0065	199.22	1.000	9.54
		303.15	0.0172	14.74	0.343	0.0074	198.56	1.000	
	200	293.15	0.0144	9.43	0.681	0.0069	31.69	0.997	-22.87
		303.15	0.0147	12.01	0.769	0.0050	31.37	0.997	
	500	293.15	0.0129	12.45	0.221	0.0056	113.69	0.999	-24.72
		303.15	0.0149	18.78	0.496	0.0040	115.86	0.999	
EGAM60	1000	293.15	0.0316	31.54	0.858	0.0043	162.47	1.000	3.58
		303.15	0.0295	28.35	0.828	0.0045	157.44	1.000	
	200	293.15	0.0173	6.24	0.544	0.0144	36.80	0.999	7.40
		303.15	0.0375	9.61	0.872	0.0159	36.86	1.000	
	500	293.15	0.0110	6.36	0.169	0.0110	121.41	1.000	10.25
		303.15	0.0153	8.32	0.327	0.0126	121.79	1.000	
1000	293.15	0.0111	13.24	0.237	0.0078	165.19	1.000	-27.32	
	303.15	0.0313	26.97	0.770	0.0053	165.70	1.000		

Tabla 8 Parámetros de los modelos cinéticos para 4-nitrofenol

Polímero	C ₀ (mg·L ⁻¹)	T (K)	Modelo de Pseudo-Primer Orden			Modelo de Pseudo-Segundo Orden			
			Orden			k ₂	q ₂ ^{cal}	R ²	Ea (kJ·mol ⁻¹)
			k ₁	q ₁ ^{cal}	R ²				
EG100	200	293.15	0.0263	0.59	0.236	0.2925	45.04	1.000	-560.07
		303.15	0.0236	16.27	0.927	0.0042	36.97	0.999	
	500	293.15	0.0261	4.02	0.403	0.0368	101.58	1.000	-141.69
		303.15	0.0247	18.99	0.761	0.0054	101.77	1.000	
	1000	293.15	0.0176	31.49	0.548	0.0028	230.12	1.000	39.99
		303.15	0.0200	22.42	0.552	0.0049	222.23	1.000	
EGAN80	200	293.15	0.0313	6.76	0.705	0.0187	40.67	1.000	-35.89
		303.15	0.0302	9.65	0.861	0.0115	35.51	1.000	
	500	293.15	0.0287	2.96	0.477	0.0625	102.85	1.000	-155.37
		303.15	0.0355	16.92	0.669	0.0076	102.08	1.000	
	1000	293.15	0.0127	12.41	0.231	0.0096	233.71	1.000	-57.43
		303.15	0.0298	30.78	0.714	0.0044	234.71	1.000	
EGAN60	200	293.15	0.0074	2.96	0.113	0.0327	33.18	0.998	-117.71
		303.15	0.0248	12.11	0.874	0.0067	32.96	0.999	
	500	293.15	0.0272	14.05	0.737	0.0084	100.42	1.000	-27.47
		303.15	0.0203	15.57	0.665	0.0058	96.23	1.000	

Continuación Tabla 8. Parámetros de los modelos cinéticos para 4-nitrofenol

Polímero	C ₀ (mg·L ⁻¹)	T (K)	Modelo de Pseudo-Primer Orden			Modelo de Pseudo-Segundo Orden			
			Orden			k ₂	q ₂ ^{cal}	R ²	Ea (kJ·mol ⁻¹)
			k ₁	q ₁ ^{cal}	R ²				
EGAM80	1000	293.15	0.0384	363.85	0.524	0.0002	284.57	0.940	248.98
		303.15	0.0175	17.24	0.426	0.0061	224.17	1.000	
	200	293.15	0.0368	2.79	0.724	0.0707	44.94	1.000	-118.54
		303.15	0.0247	7.48	0.712	0.0142	44.83	1.000	
	500	293.15	0.0253	4.22	0.494	0.0370	102.29	1.000	-83.92
		303.15	0.0255	10.00	0.638	0.0119	101.01	1.000	
EGAM60	1000	293.15	0.0108	92.97	0.835	0.0004	161.86	0.974	108.93
		303.15	0.0342	47.69	0.901	0.0015	113.58	0.999	
	200	293.15	0.0347	38.68	0.932	0.0016	48.13	0.993	75.65
		303.15	0.0281	18.25	0.938	0.0045	43.74	0.999	
	500	293.15	0.0159	5.57	0.311	0.0273	103.80	1.000	-110.56
		303.15	0.0337	21.79	0.784	0.0061	87.03	1.000	
1000	293.15	0.0226	102.75	0.917	0.0006	199.70	0.997	7.56	
	303.15	0.0338	102.21	0.881	0.00064	124.64	0.990		

Tabla 9 Parámetros de los modelos cinéticos para 2-clorofenol

Polímero	C ₀ (mg·L ⁻¹)	T (K)	Modelo de Pseudo-Primer Orden			Modelo de Pseudo-Segundo Orden			
			k ₁	q ₁ ^{cal}	R ²	k ₂	q ₂ ^{cal}	R ²	Ea (kJ·mol ⁻¹)
EG100	200	293.15	0.0367	4.10	0.724	0.0466	52.86	1.000	-15.89
		303.15	0.0400	5.24	0.747	0.0376	52.65	1.000	
	500	293.15	0.0218	51.29	0.741	0.0011	138.03	0.999	51.98
		303.15	0.0173	34.51	0.586	0.0023	139.47	0.999	
	1000	293.15	0.0080	50.95	0.246	0.0015	274.56	0.996	-1.09
		303.15	0.0367	85.09	0.892	0.0014	286.88	1.000	
EGAN80	200	293.15	0.0260	10.47	0.786	0.0105	48.61	1.000	-140.91
		303.15	0.0075	26.93	0.638	0.0016	48.75	0.963	
	500	293.15	0.0312	37.03	0.825	0.0027	136.32	1.000	-207.71
		303.15	0.0381	193.65	0.821	0.0002	163.28	0.935	
	1000	293.15	0.0207	35.18	0.611	0.0031	286.03	1.000	-45.31
		303.15	0.0250	64.81	0.782	0.0017	286.21	1.000	
EGAN60	200	293.15	0.0223	33.69	0.853	0.0013	50.64	0.989	-95.92
		303.15	0.0295	55.22	0.785	0.0004	60.27	0.931	
	500	293.15	0.0231	57.99	0.874	0.0012	136.68	0.998	10.72
		303.15	0.0253	56.12	0.891	0.0014	133.59	0.999	
	1000	293.15	0.0225	152.69	0.902	0.0004	295.37	0.997	-26.41
		303.15	0.0350	177.46	0.770	0.0003	306.70	0.997	

Continuación Tabla 9. Parámetros de los modelos cinéticos para 2-clorofenol

Polímero	C ₀ (mg·L ⁻¹)	T (K)	Modelo de Pseudo-Primer Orden			Modelo de Pseudo-Segundo Orden			
			k ₁	q ₁ ^{cal}	R ²	k ₂	q ₂ ^{cal}	R ²	Ea (kJ·mol ⁻¹)
EGAM80	200	293.15	0.0458	16.35	0.756	0.0034	49.28	0.996	-146.94
		303.15	0.0362	39.31	0.889	0.0005	56.70	0.922	
	500	293.15	0.0093	28.57	0.344	0.0027	129.01	0.995	-82.60
		303.15	0.0236	67.81	0.835	0.0009	137.71	0.998	
	1000	293.15	0.0286	105.41	0.743	0.0006	181.11	0.991	-54.02
		303.15	0.0119	123.31	0.833	0.0003	212.72	0.983	
EGAM60	200	293.15	0.0388	66.13	0.957	0.0003	60.65	0.980	35.01
		303.15	0.0162	34.00	0.890	0.0005	47.72	0.962	
	500	293.15	0.0195	48.44	0.810	0.0015	132.67	0.999	-29.87
		303.15	0.0217	56.88	0.774	0.0010	130.54	0.998	
	1000	293.15	0.0476	238.90	0.785	0.0002	319.06	0.987	89.19
		303.15	0.0308	92.89	0.739	0.0006	285.32	0.999	

3.3 CARACTERIZACIÓN

Los adsorbentes en estudio fueron analizados mediante espectroscopía de infrarrojo con objeto de corroborar la presencia de los adsorbatos sobre los adsorbentes después de las pruebas de adsorción, así como la ausencia del mismo posterior al lavado de los adsorbentes. En la Figura 18 es posible identificar la banda de vibración asimétrica del grupo metilo cerca de 3000 cm^{-1} , la vibración asimétrica del grupo carbonilo en una banda intensa cerca de 1750 cm^{-1} y la banda de vibración asimétrica del grupo éster cerca de 1100 cm^{-1} correspondientes a la composición del adsorbente. Además se identifica en una región mayor a 3200 cm^{-1} el grupo OH, grupo anclado al anillo aromático. Los grupos nitro conjugados con un anillo aromático absorben en una región cercana a 1640 cm^{-1} .

En la Figura 19 y en la Figura 20 se puede observar la vibración del grupo nitrilo entre 2250 a 2500 cm^{-1} , la de vibración del grupo éster cerca de 1100 cm^{-1} , la banda de vibración asimétrica del grupo metilo cerca de 3000 cm^{-1} . Así mismo se identifica el grupo OH del fenol arriba de 3200 cm^{-1} , dando evidencia de que la remoción del adsorbato es posible, y se da sobre la superficie del adsorbente mediante la interacción con los grupos funcionales hidroxilo del fenol y sus derivados, con el grupo carboxilo de los adsorbentes.

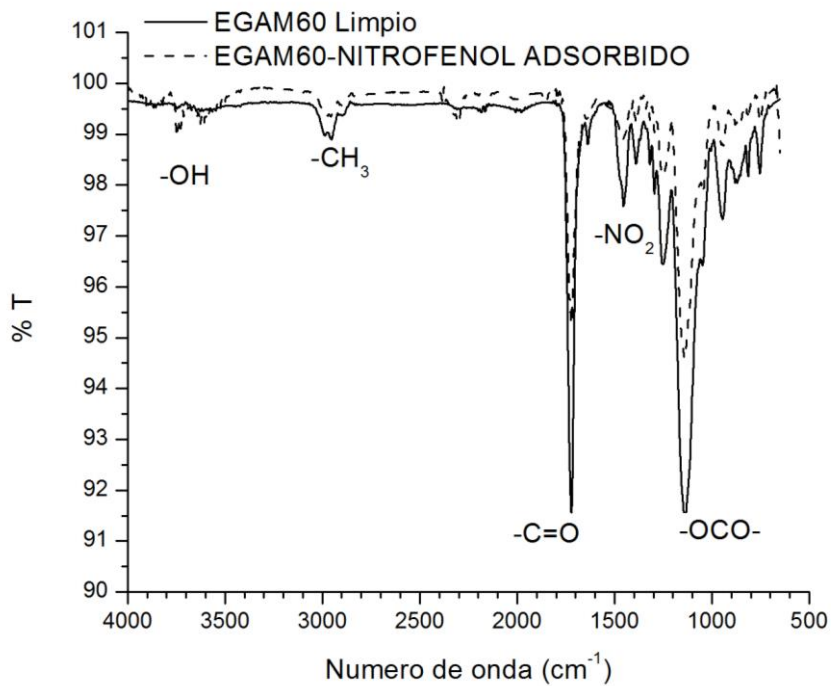


Figura 18. Espectro de FTIR EGAM60 limpio y con 4-nitrofenol adsorbido.

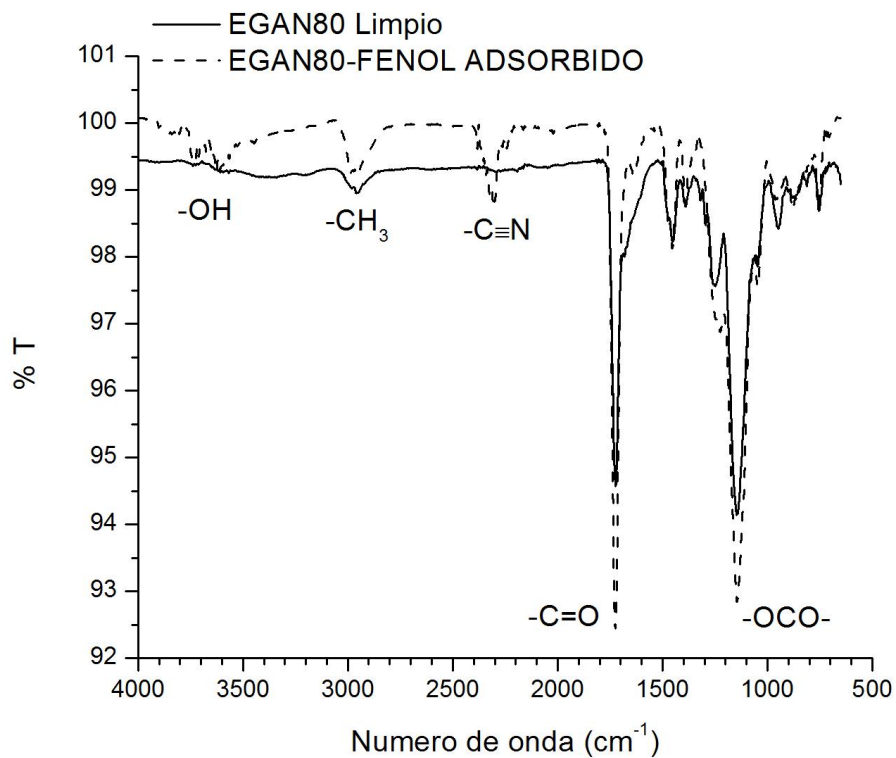


Figura 19 Espectro de FTIR EGAN80 limpio y con fenol adsorbido.

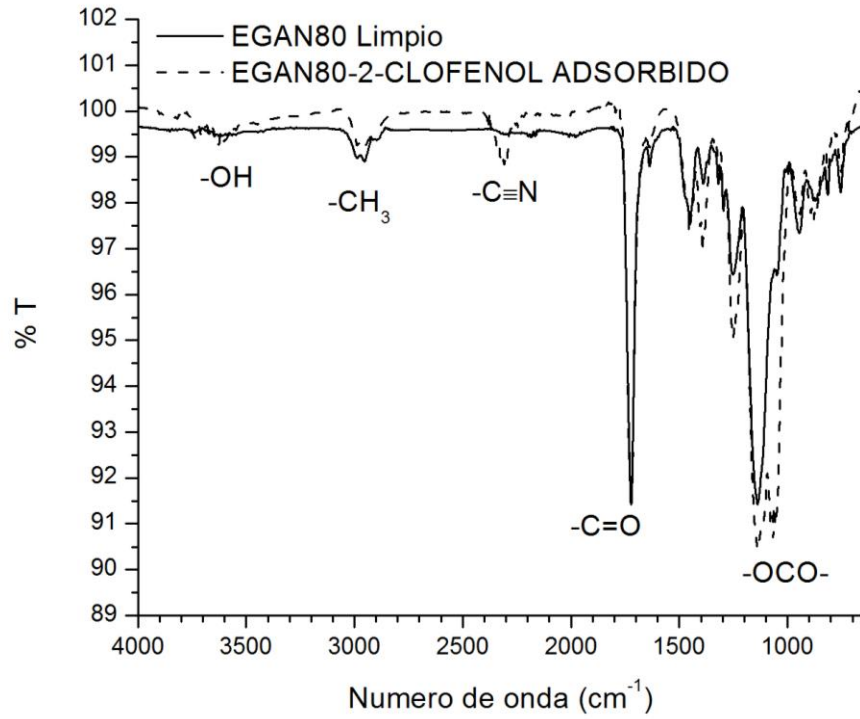


Figura 20. Espectro de FTIR EGAN80 limpio y con fenol adsorbido.

CONCLUSIONES

Se determinaron los parámetros cinéticos de adsorción de fenol, 2-clorofenol y 4-nitrofenol usando dos familias de adsorbentes poliméricos. Las condiciones de evaluación se fijaron a una relación masa de adsorbente / volumen de solución de 0.04, y el tiempo de contacto entre adsorbato y adsorbente de 120 minutos para garantizar el equilibrio de adsorción.

Los estudios sobre la isoterma de adsorción muestran que el modelo de Freundlich puede reproducir los datos experimentales en todo el intervalo de concentraciones, a diferencia del modelo de Langmuir, que sólo ajusta a bajas concentraciones.

Los valores de los parámetros termodinámicos calculados muestran la espontaneidad del proceso de adsorción con los materiales usados como adsorbentes. Es decir, que la composición química de los mismos favorece la adsorción o retención de los adsorbatos en la superficie de los polímeros, siendo la muestra EGAN80 y EGAM60 las que reportan los valores más altos de adsorción para su respectiva familia. Asimismo, los niveles de remoción reportados con los polímeros modificados mediante la adición del monómero funcional, dependen de la concentración inicial de adsorbato, y en el caso de bajas concentraciones iniciales (200 mg.L^{-1}) es superior al 99%, en tanto que en el caso de altas concentraciones iniciales de adsorbato (1000 mg.L^{-1}), superior al 97%.

La cinética de adsorción en todos los casos puede representarse mediante el modelo de segundo orden. Ni el tipo de adsorbato ni la composición del adsorbente modifican el orden cinético. Sin embargo, el tiempo requerido para lograr el equilibrio de adsorción se ve fuertemente influenciado por la composición del adsorbente. Así, el polímero base que no cuenta con la adición de monómero funcional, requiere mayor tiempo para lograr el equilibrio de adsorción.

Los adsorbentes evaluados en este trabajo pueden ser usados en el diseño de procesos de adsorción de las moléculas modelo estudiadas. Los parámetros reportados en este trabajo son la base para el cálculo del equipo necesario y de los

tiempos del proceso de adsorción. De igual manera, es posible deducir a partir de las isothermas de adsorción, el número de etapas teóricas para lograr una remoción dada.

REFERENCIAS

- [1] Koubaissy B., Toufaily J., Jean Daou T., Hafez H., Hamieh T. Adsorption kinetics and equilibrium of phenol drifts on three zeolites, *Cent. Eur. J. Eng.*, 2012, 435-444.
- [2] Fogler H. S., *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, 4^a. Ed., Pearson, 2008, 663.
- [3] Xiaowei Z., Hongjie Y., Ning M., Yunge F., Chunhong W., Ronfu S. Synthesis, characterization and adsorption performance of a novel post-crosslinked adsorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 354, 353-358.
- [4] Zaghouane-Boudiaf H. , Boutahala M., Sahnoun S., Tiar C., Gomri F. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol. *Applied Clay Science*, 2014, 90, 81–87.
- [5] Bódalo A., Gómez L.J., Gómez E., Hidalgo M.A., Murcia D., Gómez M. Eliminación de compuestos fenólicos en aguas residuales (y II) Tratamientos físicos y biológicos, *Ingeniería Química*, 2006, 137-145.
- [6] Wang Y. X., Liu B. S., Zheng C. Preparation and adsorption properties of corncob-derived activated carbon with High Surface Area, *Journal of Chemical & Engineering Data*, DOI: 10.1021/je1002913.
- [7] Galicia A. J. A., Santamaría J. J. D., Rebollar P. G., López B. M. Cinética y equilibrio de adsorción de fenol con polímeros reticulados. *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias* 2013,4, 8, 35-43.
- [8] Jianhan H. Adsorption properties of a microporous and mesoporous hyper-crosslinked polymeric adsorbent functionalized with phenoxy groups for phenol in aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 39, 296-301.
- [9] Long C., Li A., Hu D., Liu Fu., Zhang Q. Description of adsorption equilibrium of PAHs on hypercrosslinked polymeric adsorbent using Polanyi potential theory, *Sci China Ser B-Chem*, 2008, 51, 586-592.
- [10] Hamaidi-Maouche N., Bourouina-Bacha S., Oughlis-Hammache F. Design of experiments for the modeling of the phenol adsorption process, *Journal Chemical Engineering Data*, 2009, 54, 2874-2880.
- [11] Sibrian V. M., and Spivak D. A. Improving the strategy and performance of molecularly imprinted polymers using cross-linking functional monomers, *Journal of Organic Chemical*, 2003,68, 25, 9604-9611.

- [12] Warson H. , Finch C. A. Applications of Synthetic Resin Latices , Fundamental Chemistry of Latices Vol. I, John Wiley & Sons Ltd., 2001, 277.
- [13] Zhen P. G. , Zhi F. Y., Tian L. Y., Siew Y. Q. Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from kiwifruit juice using adsorbent resin. Journal of Food Engineering, 2013, 116, 195–201.
- [14] Foo K.Y., Hameed B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chemical Engineering Journal, 2010, 156, 2–10.
- [15] Akgerman A., Zardkoohi M. Adsorption of phenolic compounds on fly ash. Journal of. Chemical . Engineering, 1996, 41, 185-187.
- [16] Usly H., Demir G. Adsorption of piric acid from aqueous solution by the weakly basic adsorbent Amberlite IRA-67. Journal Chemical Engineering Data, 2010, 55, 3290-3296.
- [17] Molina Thierry P. D., “Cinética y equilibrio de adsorción de fenol en polímeros a base de EGDMA”. Tesis de Licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2009.
- [18] Cheung W.H., Szeto Y.S., McKay G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. Bioresource Technology, 2007, 98, 2897–2904.
- [19] Wade L.G., Química Orgánica, 5ª. Ed., Pearson, 2008, 415-417.
- [20] Thornton M. R., Química Orgánica, 5ª. Ed., Addison-Wesley Iberoamericana, 1990, 981
- [21] "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización" Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Diario Oficial de la Federación, 20 de Junio de 2000.
- [22] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 1999. Reseña Toxicológica de los Clorofenoles (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.
- [23] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). 1992. Reseña Toxicológica de los Nitrofenoles: 2 Nitrofenol y 4-Nitrofenol (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.

- [24] El Qada E. N., Allen S. J., Walker G. M. Kinetic modeling of adsorption of basic dyes onto steam-activated bituminous coal, *Industrial Engineering Chemical*, 2007, 46, 4764-4771.
- [25] Xun Q., Najun L. Facile preparation of acrylic ester-based crosslinked resin and its adsorption of phenol at high concentration, *Journal Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2, 745-751.
- [26] Liu F., Xia, Xia M., Yao S., Li A., Wu H., Chen J. Adsorption equilibria and kinetics for phenol and cresol onto polymeric adsorbents: Effects of adsorbents/adsorbates structure and interface, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152, 715-720.
- [27] Zhang W., Chen J.J., Pan B., Zhang Q., Zhang B., Wang F. Synergistic interactions on phenol adsorption from aqueous solutions by polymeric adsorbents, *Chinese Journal of Polymer Science*, 2005, 23, 441-447.
- [28] Pacurariu C., Mihoc G., Popa A., Muntean S. G., Ianos R. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene)functionalized materials, *Chemical Engineering Journal*, 2013, 222, 218–227.
- [29] Pan B., Du W., Zhang W., Che J. Improved adsorption of 4-Nitrophenol onto novel hyper-cross-linked polymer, *Environmental Science & Technology*, 2007, 41, 5057-5062.
- [30] Ríos V. M., “Síntesis de adsorbentes con grupos polares”. Tesis de Licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2014.
- [31] Xiaowei Z., Yunge F., Guolin W., Chunhong W., Rongfu S. Enhanced adsorption of phenol from water by a novel polar post-crosslinked polymeric adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169, 1022–1028.
- [32] Allen. S. J., Bogdana K., Kircheva Z., Nenkova S. Adsorption of 2-Nitrophenol by Technical Hydrolysis Lignin: Kinetics, Mass Transfer, and Equilibrium Studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44, 2281-2287.
- [33] Ghatbandhea A. S., Jahagirdara H. G., Yenkieb M. K. N., Deosarkarc S. D. 2-Chlorophenol Sorption from Aqueous Solution Using Granular Activated Carbon and Polymeric Adsorbents, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 87, 1362–1366.
- [34] Parfitt G. D., *Adsorption from solution at the solid/liquid interface*, Academic Press, 1983, 122.