



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Química
Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado



Maestría en Ingeniería Química

Tema de tesis:

**“REMOCIÓN DE FENOL MEDIANTE ADSORCIÓN EN PELLETS DE
POLÍMERO EGAN60”**

que presenta:

I. Q Teresa de Jesús Larios Pachuca

Para obtener el grado de:

MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Asesor de tesis:

Dr. José Alberto Galicia Aguilar

CO-asesor de tesis:

Dr. Gamaliel Che Galicia



BUAP

H. Puebla Z., marzo 2021

*Nuestra recompensa se encuentra
en el esfuerzo y no en el resultado.*

*Un esfuerzo total
Es una victoria completa.*

Mahatma Gandhi

A MIS HIJOS...

Yaretzi, Ian y Mayte

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores de Tesis:

Al Dr. José Alberto Galicia Aguilar por brindarme la oportunidad de trabajar en el laboratorio de membranas, por todos sus conocimientos que compartió conmigo, y su valiosa labor como director de este trabajo. Al Dr. Gamaliel Che Galicia por su paciencia y dedicación para que pudiese entender de la mejor manera sus explicaciones, sus enseñanzas enriquecieron mis conocimientos, y su valiosa labor como director de este trabajo.

A mis sinodales de Tesis:

A la Dra. Mayra Ruíz Reyes y la Mtra. Maribel López Badillo, quienes con sus acertados comentarios y sugerencias enriquecieron el contenido y mejoraron la presentación final del trabajo.

A Dios:

Agradezco inmensamente a Dios por permitirme seguir aquí, que pese a todas las circunstancias difíciles nunca me ha abandonado, me ha dado fortaleza, me ha llenado de abundancias y buenas personas a mi lado.

A mis amigos:

A mis queridos amigos que se volvieron parte de mi familia, por escucharme, e impulsarme siempre a seguir adelante, a aquellos que me dieron una palabra de aliento y tomaron de mi mano para apoyarme.

A mi madre y hermana:

Por escucharme cuando más lo necesité, sus palabras siempre de aliento y motivación para poder concluir este trabajo, y lo más importante por su amor infinito.

A mi esposo:

Gracias por tu paciencia mi amor, por acompañarme en mis locuras, por tu apoyo incondicional, por tus consejos, pero sobre todo por tu inmenso amor, sin ti no hubiera podido concluir este trabajo.

A mis hijos:

Yare, Ian y Mayte por ser el principal motor para mí, espero el día de mañana lleguen a disfrutar lo que hacen tanto como yo, confío seamos buenos ejemplos para ustedes papá y yo, los amo inmensamente.

Agradecimientos especiales

A CONACYT

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado durante el periodo 2018-2020 para la maestría en Ingeniería Química.

RESUMEN

Los polímeros a base de Etilenglicol Dimetil Metacrilato (EGDMA) y Acrilonitrilo (AN) son capaces de remover fenol en agua, debido a su carácter polar. Sin embargo, el desarrollo de estos materiales depende de la viabilidad de formación de pellets para su uso en columnas de flujo continuo.

En este trabajo se exploró la formación de pellets con el polímero de EGDMA/AN al 60 molar de composición. Para ello, se mezcló el polímero en forma de polvo con alginato de sodio, variando algunos parámetros clave en la formación de los pellets, como relación polímero/alginato de sodio, concentración de la solución salina (CaCl_2) de formación de los pellets y tiempo de inmersión. La capacidad de remoción de fenol en un sistema por lotes se utilizó como variable de respuesta para evaluar las condiciones de formación de los pellets, sin sacrificar las bondades del material prístino.

Los datos experimentales de concentración en función del tiempo se ajustaron al modelo de pseudo - segundo orden ($R^2 > 0.99$). No obstante, la etapa limitante del proceso de adsorción debe validarse por métodos que consideren variables como el tamaño de partícula.

A su vez, los datos experimentales de adsorción al equilibrio se ajustaron a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. El mejor ajuste se obtuvo con el modelo de Freundlich ($R^2 > 0.98$), cabe destacar que no fue parte de este trabajo determinar la concentración máxima de adsorción.

Finalmente se realizaron experimentos de adsorción en un sistema por lotes utilizando partículas de dos diferentes diámetros (1.69 mm y 2.72 mm) para determinar los fenómenos difusivos. La difusión efectiva calculada fue de $1.54\text{E}^{-07} \text{ cm}^2/\text{min}$ ($R^2 > 0.989$) y $8.75\text{E}^{-08} \text{ cm}^2/\text{min}$ ($R^2 > 0.987$), para un diámetro partícula de 1.69 y 2.72 mm, respectivamente.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	5
ÍNDICE GENERAL.....	6
NOMENCLATURA	9
INTRODUCCIÓN	11
JUSTIFICACIÓN	13
HIPÓTESIS.....	13
OBJETIVO GENERAL	14
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
CAPÍTULO 1	15
ANTECEDENTES.....	15
1.1 Contaminación en agua.....	16
1.2 Fenol.....	17
1.3 Métodos para tratamiento de efluentes.....	18
1.3.1 Tratamiento Biológico.....	18
1.3.2 Tratamiento Químico	19
1.3.3 Tratamiento Físico.....	19
1.4 Adsorción	20
1.4.1 Carbón Activado	21
1.4.2 Arcillas y Adsorbentes minerales.....	22
1.5 Material polimérico adsorbente EGAN60.....	23
1.6 Agentes aglutinantes y procesos para formación de pellets	24
1.7 Regeneración del material adsorbente.....	27
1.8 Coeficiente de Difusión en la adsorción.....	28
CAPÍTULO 2	30
MARCO TEÓRICO	30
2.1 Equilibrio: Isotermas de Adsorción.....	31
2.1.1 Isoterma de Langmuir:	31
2.2.1 Isoterma de Freundlich:.....	32
2.3 Cinética de Adsorción	32

2.3.1 Modelo de pseudo primer orden.....	33
2.3.2 Modelo de pseudo segundo orden	33
CAPÍTULO 3	34
METODOLOGÍA	34
3.1 Materiales.....	35
3.1.1 Síntesis del polímero EGAN60	35
3.2 Caracterización de Polímero EGAN60	36
3.3 Selección del Aglutinante.....	36
3.4 Formación de los pellets.....	38
3.4.1 Materiales	38
3.4.2 Proceso de gelación.....	38
3.5 Determinación de la densidad	39
3.6 Determinación del factor de hinchamiento en agua	39
3.7 Determinación de dureza en el pellet seco	39
3.8 Selección de longitud de onda de mayor absorbancia y determinación de concentración.....	40
3.9 Equilibrio de adsorción	40
3.10 Cinética de adsorción	41
3.11 Experimentos difusivos	41
3.12 Modelo de Difusión Efectiva	42
3.13 Regeneración del material adsorbente EGAN60 y pellets en un sistema por lotes.....	46
CAPÍTULO 4	47
RESULTADOS.....	47
4.1 Síntesis de material adsorbente EGAN60	48
4.3 Propuesta del mecanismo del pellet y caracterización	49
4.4 Formación de Pellet.....	52
4.4.1 Efecto de la concentración de cloruro de calcio en el pellet	53
4.4.2 Efecto del tiempo de inmersión en la solución de cloruro de calcio	54
4.5 Determinación de la concentración de fenol	55
4.6 Equilibrio de adsorción	56
4.7 Isotermas de adsorción.....	57
4.8 Cinética de adsorción	59
4.9 Efecto de la concentración inicial de fenol	62

4.10 Efecto del tamaño de partícula en el coeficiente de difusión efectivo	63
4.11 Regeneración del material adsorbente EGAN 60 y pellets en un sistema por lotes.....	64
4.12 Propuesta mecanismo de interacción entre el pellet y el fenol.....	65
CONCLUSIONES	68
ANEXO 1.....	70
Método de colocación ortogonal	70
Colocación ortogonal para sistemas simétricos.....	72
Solución al sistema de ecuaciones	73
ANEXO 2.....	77
Estimación de Parámetros	77
BIBLIOGRAFÍA.....	79

NOMENCLATURA

A_V	Área superficial de la partícula (cm^{-1})
C_f	Concentración de fenol en la fase fluida (mg/cm^3)
C_{f0}	Concentración de fenol inicial en la fase fluida (mg/cm^3)
C_s	Concentración de fenol en la fase sólida (mg/cm^3)
Def_f	Coefficiente de difusión efectivo (cm^2/s)
k_1	Constante de velocidad específica para la reacción de pseudo-primer orden (min^{-1})
k_2	Constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K_L	Constante de la isoterma lineal (L g^{-1})
K	Constante de la isoterma de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)
m	Masa del material adsorbente (g)
n	Constante de la isoterma de Freundlich
q	Masa de fenol adsorbida por unidad de masa de pellet (mg g^{-1})
q_e	Masa de fenol adsorbida en el equilibrio (mg g^{-1})
q_1^{cal}	Masa de fenol adsorbida para modelo de pseudo-primer orden (mg g^{-1})
q_s	Concentración de fenol en la superficie del pellet (mg g^{-1})
r_p	Distancia en la dirección radial del pellet (cm)
S_f	Factor de hinchamiento ($\text{g agua} / \text{g polímero}$)
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
t	Tiempo (min)
V	Volumen de la solución de fenol (ml)
W_m	Peso del picnómetro (g)

W_{m+s} Peso del picnómetro, la muestra y el disolvente (g)

W_p Masa del material adsorbente (g)

W_s Peso del picnómetro y el disolvente (g)

Símbolos Griegos

ε_b Fracción vacía del sistema por lotes

ε_p Porosidad de la partícula

ρ_0 Densidad de n-hexano (g cm^{-3})

ρ_p Densidad de la partícula

ξ Xi variable adimensional

INTRODUCCIÓN

La eliminación de los contaminantes del agua se ha vuelto un tema de alta importancia debido a que los recursos hídricos son limitados y los lechos acuáticos insuficientes para satisfacer la demanda del consumo humano. El agua es un recurso indispensable e insustituible para la vida. El creciente interés en recuperar los efluentes contaminados está ampliamente justificado dado que sería más fácil remover pequeñas cantidades de contaminantes o un grupo de contaminantes en específico, a juntar efluentes y diseñar procesos de separación para un problema de gran escala.

La separación de contaminantes mediante adsorción usando diferentes materiales como adsorbentes es una opción viable, particularmente cuando se trata de remover un soluto o familia de solutos específicamente. Para tratar grandes volúmenes del contaminante en flujo continuo es necesario conformar materiales con forma geométrica definida para superar las caídas de presión en los equipos de tratamiento de agua, lo que conlleva a la formación de materiales capaces de soportar el flujo y arrastre, manteniendo la habilidad de remover el contaminante.

Para llevar a cabo el proceso de pelletización es de suma importancia conocer la estructura química del adsorbente, así como del material que va a servir como adherente para formar el pellet. Este punto presenta ciertas ventajas para la selección del agente aglutinante, pero solo reduce la lista de los posibles candidatos para su formación. La dificultad radica en el hecho de que puedan interactuar químicamente. En este trabajo se muestra el procedimiento que se siguió para la determinación del agente aglutinante, así como para la formación del pellet para finalizar con la evaluación del material obtenido.

En el capítulo 1 se presenta el estado del arte de la situación actual en tema de contaminación en agua, así como las tecnologías convencionales y avanzadas para el tratamiento de compuestos orgánicos como el fenol centrándonos en la adsorción. Se da una descripción resumida de los diferentes materiales adsorbentes que se están usando hoy en día para la remoción de fenol. Asimismo, se da una explicación breve de las pruebas de caracterización de equilibrio de adsorción, cinética y difusión intrapartícula. Se comenta

acerca de los agentes aglutinantes utilizados para la formación de pellets, así como diversos procedimientos para la formación de los mismos, sumado a esto se discuten diversas metodologías para la regeneración del material adsorbente, así como diversos estudios acerca del coeficiente de difusión.

En el capítulo 2 se detalla el marco teórico acerca de los conceptos que son necesarios para la interpretación de los resultados experimentalmente. En el capítulo 3 se describen las metodologías y procedimientos que se llevaron a cabo para cada una de las pruebas, algunas de ellas tomadas de la bibliografía y otras determinadas experimentalmente. Finalmente, en el capítulo 4 se presenta el análisis de los resultados obtenidos de la caracterización del material adsorbente de fenol, y se presenta una discusión sobre los experimentos de equilibrio, cinéticos y difusivos. Además, se exponen las conclusiones generales de la investigación, así como algunas perspectivas a futuro, éstas basadas en la experiencia y los resultados obtenidos en este trabajo.

JUSTIFICACIÓN

La mejor alternativa para un tratamiento eficaz se selecciona con base en las eficiencias de remoción, la confiabilidad, flexibilidad y costos operativos. Para eliminar un contaminante del agua se deben explotar las diferencias entre el contaminante y el agua. Sólo puede elegirse un proceso cuando se han comprendido las propiedades de los contaminantes y los principios de los procesos unitarios.

Debido a la escasez de datos esenciales sobre el fenómeno de adsorción, el diseño de equipo, de lecho fijo y tanques agitados es necesario conocer los parámetros necesarios para poder realizar un escalamiento y tratar grandes cantidades de agua, es imperativo formar un material en forma de pellet y evitar las caídas de presión que se generan con los materiales adsorbentes en polvo.

HIPÓTESIS

Es posible formar pellets con el polímero EGAN60 mediante el uso de un agente aglutinante como el alginato de sodio, manteniendo la capacidad de adsorción de fenol del polímero prístino.

OBJETIVO GENERAL

Formar pellets con el polímero EGAN60 y evaluar su capacidad de adsorción de fenol en un sistema por lotes.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar suficiente cantidad del polímero EGAN60 de acuerdo con la metodología reportada en la literatura.
2. Seleccionar un agente aglutinante que permita la formación de pellets de geometría homogénea y de características físicas que permitan su uso en la adsorción en fase acuosa.
3. Evaluar la capacidad de adsorción de fenol de los pellets y las condiciones de regeneración de éstos en un sistema por lotes.
4. Estimar los parámetros cinéticos de adsorción de fenol, así como el coeficiente de difusividad efectiva con los pellets.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Contaminación en agua

El agua es parte fundamental para la supervivencia de todas las formas de vida, incluida la humana. Los recursos naturales tienden a escasear con el incremento de la población mundial y las actividades económicas. Se estima que alrededor del 70% del agua dulce se utiliza para la agricultura, el 20% del agua es de consumo industrial y el 10% restante es de uso doméstico. El agua al ser una molécula polar, tiene la capacidad de formar enlaces de hidrógeno con otras moléculas, lo que provoca que se pueda diluir un gran número de sustancias por lo que es considerada el “disolvente universal”[1].

Las fuentes de contaminación son aquellas instalaciones, procesos o actividades que provocan alteraciones en el medio ambiente. Con la posibilidad de localizar el origen de la descarga o emisión, las fuentes de contaminación se clasifican en puntuales y difusas [1]. Las fuentes puntuales son aquellas en que los contaminantes llegan al medio receptor desde un punto de descarga fijo y definido o ubicación geográfica particular, que se puede determinar de forma precisa, como pueden ser los sistemas de tratamientos de residuales, las industrias, escuelas, hospitales, edificios públicos y canales. Por otra parte, las fuentes difusas son aquellas en que los contaminantes llegan a los medios receptores desde zonas amplias y extendidas, geográficamente disgregadas y de difícil identificación, como los escurrimientos agrícolas, mineros, urbanos y la deposición atmosférica [2].

Los ecosistemas por sí solos tienden a retomar el equilibrio; es decir tienen la capacidad de limpiarse si reciben pequeñas dosis de contaminante. El problema radica cuando los contaminantes exceden su capacidad de amortiguamiento. Una clasificación muy general de los tipos de contaminantes es conforme se muestran en la Figura 1 [1], donde se observan los 4 tipos de contaminantes, así como los residuos producidos por cada uno. Es importante mencionar que cada clase de contaminante tiene maneras específicas de introducirse en el medio ambiente y peligros definidos.

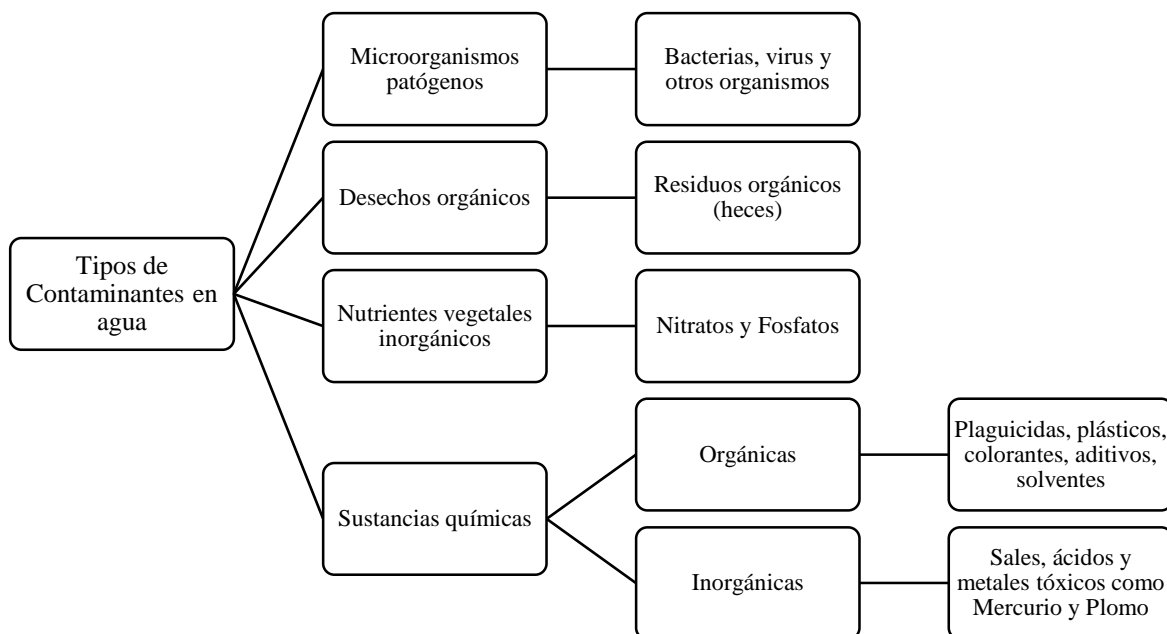


Figura 1. Clasificación de contaminantes

1.2 Fenol

El fenol es un alcohol aromático derivado del benceno, en forma pura es un sólido cristalino de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. Químicamente se caracteriza por la influencia mutua entre el grupo hidroxilo y el anillo aromático, se inflama fácilmente, es corrosivo y sus gases son inflamables. Se utiliza principalmente en la producción de resinas fenólicas, así como en la manufactura de nylon y otras fibras sintéticas. Se emplea esencialmente en la industria química, farmacéutica y clínica como un potente fungicida, bactericida, sanitizante, antiséptico y desinfectante, así como en el proceso de fabricación de ácido acetilsalicílico (aspirina) y en preparaciones médicas como enjuagues bucales y pastillas para el dolor de garganta [3]. La Agencia de protección ambiental (EPA) de los Estados Unidos de América ha definido al fenol con un compuesto contaminante desde 1979 y tiene un límite permisible de 0.1 mg L^{-1} en aguas residuales, por otro lado, la Agencia para sustancias tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR) ha repostado los efectos diversos que presenta la indigestión de fenol en la salud humana, mencionando que puede causar la muerte al ingerir cantidades alrededor de 1 a 32 g. De acuerdo a la NOM-127-SSAA-1994

establece los límites permisibles de calidad y los tratamientos de potabilización del agua para su uso y consumo humano estableciendo para el fenol un límite permisible de 0.001 mg L^{-1} .

Debido a su gran toxicidad y ser un compuesto recalcitrante, se han desarrollado distintos métodos para su remoción del medio acuoso, los cuales se describen a continuación.

1.3 Métodos para tratamiento de efluentes

Generalmente es difícil tratar los efluentes industriales ya que las industrias producen aguas con diversos contaminantes. Las características de las aguas residuales dependen principalmente del tipo de industria, del uso final de la misma y del proceso productivo instalado[4]. Los compuestos orgánicos e inorgánicos procedentes de descargas industriales contienen en su mayoría sustancias que no se eliminan por tratamientos convencionales, si bien por su concentración elevada o por su naturaleza química.

Para que estas aguas puedan volver al medio natural deben seguir una serie de tratamientos que consisten en eliminar sus residuos. Estos tratamientos pueden ser de tipo químico, físico o biológico.

1.3.1 Tratamiento Biológico

El tratamiento biológico consiste en utilizar microorganismos para llevar a cabo la eliminación de componentes no deseados en el agua, aprovechando la actividad metabólica de esos componentes. En la mayor parte de los casos, la materia orgánica constituye la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos para su crecimiento. El contenido de materia orgánica y el tipo de contaminante presente serán claves a la hora de elegir el proceso biológico más conveniente [4]. En este sentido, varias especies de microorganismos han demostrado que pueden utilizar el fenol en condiciones aerobias como única fuente de carbono y energía. Fialová y colaboradores reportaron en 2004 que algunos microorganismos del género *Candida* tienen un potencial de degradación de fenol de hasta 1700 mg/L .

Este tipo de tratamiento es una opción viable para tratar aguas con concentraciones de fenol que varían entre 35 y 400 mg/L [5], tal es el caso de las aguas residuales de industrias químicas, farmacéuticas, papeleras, fundición de hierro etc. Sin embargo, para casos donde

la concentración de fenol puede alcanzar valores de 30000 a 50000 mg/L [6] como es el caso de refinerías, es ineficiente el uso de tratamientos biológicos para el tratamiento de estas aguas debido a que existe inhibición de los microorganismos [7]. Para el tratamiento de este tipo de efluentes con concentraciones de fenol tan elevadas se propone como alternativa los procesos fisicoquímicos.

1.3.2 Tratamiento Químico

Los métodos químicos más utilizados para la remoción de fenol son la coagulación, floculación, coagulación electrocinética y métodos convencionales como oxidación, procesos electroquímicos, etc. Éstos se caracterizan por sus altos costos operativos, además de transportar al contaminante de un medio a otro, generalmente concentrándolos, aumentando el potencial del contaminante.

Actualmente, se ha incrementado el uso de los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), los cuales se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios importantes en la estructura química del contaminante. Los PAOs son procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias, principalmente el radical hidroxilo, el cual posee alta efectividad para la oxidación de diferentes compuestos orgánicos. Aunque este método ha resultado ser eficiente, es una técnica costosa debida al alto consumo de energía eléctrica requerida y el consumo de reactivos químicos. Por esta razón es que, además de buscar degradar por medios biológicos al contaminante, es recomendable la implementación de tratamientos físicos para disminuir los tiempos y costos necesarios para la operación del tratamiento [8].

1.3.3 Tratamiento Físico

Los métodos físicos se han empleado exitosamente para la remoción de fenol. Por ejemplo, la filtración mediante membrana la cual posee altas eficiencias, ya que requiere poco espacio, no es selectiva y es de fácil operación. Sin embargo, presenta ciertos inconvenientes como la vida limitada y los altos costos de reemplazo haciendo que esta metodología se vea limitada. Por otra parte, los procesos de adsorción son un alternativa viable para la remoción de fenol, ya que actualmente se ha considerado como una técnica

bien establecida para la eliminación de contaminantes orgánicos en grandes volúmenes de agua, efluentes de procesos y aguas residuales [9].

En la Tabla 1 se muestra la comparación de técnicas para la remoción de fenol. En esta se puede observar el porcentaje de remoción alcanzado para cada una. Se puede apreciar que el proceso de adsorción es la técnica que presenta un porcentaje mayor de remoción a tiempos cortos en polvo.

Tabla 1. Comparación del porcentaje de remoción en fenol con diversas técnicas

Adsorbato	Método	% Remoción	Referencia
Fenol	Degradación (Presencia de H ₂ O ₂)	77.1%	[10]
Fenol	Degradación y mineralización (Fotocatálisis asistida con H ₂ O ₂)	70 %	[11]
Fenol	Biodegradación (Pseudomonas Putida)	>98 %	[12]
Fenol	Adsorción	99.81%	[13]

1.4 Adsorción

La adsorción es la transferencia de un soluto en un gas o líquido (adsorbato) hacia la superficie de un sólido (adsorbente), donde el soluto es retenido como resultado de atracciones intermoleculares. La adsorción física o también conocida como fisisorción ocurre cuando las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del fluido y la superficie sólida son mayores que las fuerzas de atracción que tienen las moléculas del fluido entre sí. Por otro lado, la adsorción química es cuando el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, las energías de adsorción son elevadas, debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los sitios activos del adsorbente [14].

Los sólidos adsorbentes por lo general se utilizan en forma granular; variando su tamaño desde 12 mm de diámetro hasta 50 μ m [15]. Puesto que los sólidos poseen frecuentemente una capacidad específica para adsorber grandes cantidades de ciertas sustancias, es evidente que la naturaleza química del sólido tiene mucho que ver con sus características de adsorción. La selección del adsorbente es muy importante, los sólidos deben ofrecer una baja caída de presión de acuerdo con sus características, y una alta resistencia para soportar su manejo, además deben ser selectivos en cuanto a su habilidad para adsorber solutos específicos. En consecuencia, es necesario considerar la naturaleza química del sólido para asegurar una operación satisfactoria [16]. Actualmente existen diversos tipos de adsorbentes para la remoción de fenol, los cuales se describen a continuación.

1.4.1 Carbón Activado

El uso del carbón como agente purificador se remonta desde el año 1500 a. C. en Egipto [17]. La primera aplicación industrial del carbón activado fue en 1794 en Inglaterra, utilizándose como agente decolorizante en la industria azucarera, pero no fue hasta 1881 que se empleó el término de adsorción por Kayser quien describió que estos materiales atrapan los gases. Todos los átomos de carbón en la superficie de un cristal son capaces de atraer moléculas que causan olor, o sabor indeseable, la diferencia con el carbón activado se debe a la cantidad de átomos en la superficie disponibles para realizar la adsorción. Las principales fuentes de producción del carbón activado son el coque de petróleo y lignito. El carbón se activa en un rango de temperaturas entre 600 °C y 1000 °C, varían de acuerdo al tipo de activación y es enfriado en una atmósfera inerte, lo anterior hace que el procesamiento de este material sea costoso [18]. Dabrowski describió en el 2001 al carbón activado como un material de perfecta capacidad de adsorción para compuestos de fenol con peso molecular relativamente bajo. Ania y colaboradores reportaron en 2002 una capacidad de remoción de 303 mg/g para carbón activado granular y 226 mg/g para el carbón activado en polvo. Estos resultados asociados a la naturaleza del adsorbato ácida o básica. Sulaymon y Ahmed lograron en el 2008 adsorber 350 mg/g de fenol con carbón activado comercial.

Aunque la capacidad de adsorción es bastante alta, es importante notar el alto costo de regeneración, esto conlleva pérdidas hasta del 10% del material adsorbente y las altas temperaturas que a su vez se necesitan para su activación, sumado a estos inconvenientes se encuentra que posee un reducido intervalo de polaridad que impide la remoción de algunas especies.

1.4.2 Arcillas y Adsorbentes minerales

Diversos minerales naturales abundantes como la arcilla, la zeolita, bentonita, montmorillonita y barro rojo, tienen un alto potencial de adsorción. Un ejemplo es la zeolita; un aluminosilicato cristalino hidratado, el cual recibió especial atención en la década de los 70's debido a su alta selectividad, tamaño de poro y fácil regeneración. Hoy día se han identificado alrededor de 50 especies de zeolitas naturales dentro de éstas la clinoptilolita es la más abundante y usada. Su capacidad adsorbente radica en el intercambio iónico en función del grado de sustitución del silicio por aluminio en su estructura. Estudios realizados por Khalid y colaboradores en 2004 mostraron una mayor capacidad de adsorción en comparación con el carbón activado comercial. Por otra parte, Gupta y colaboradores en el mismo año estudiaron al barro rojo y concluyeron que las cargas superficiales positivas atraen a compuestos fenólicos cargados negativamente. Otro adsorbente de arcilla es la bentonita, una arcilla de montmorillonita que contiene cationes altamente intercambiables como sodio, calcio e hidrógeno, en su mayoría las arcillas contienen numerosos iones intercambiables en la superficie y áreas de superficie microscópica permitiéndoles adsorber cationes, aniones y neutrones. Los grupos funcionales de superficie ácida muestran una mayor afinidad hacia los metales pesados, mientras que los grupos de superficie básicos tienden a unirse a compuestos orgánicos, incluidos los fenoles. Djebbar y colaboradores en 2012 [19] eliminaron hasta el 60% de fenol utilizando arcilla natural con una capacidad máxima de 15 mg/g a pH 5.0 y 23°C.

La desventaja que presenta es la gran sensibilidad a la desactivación por adsorción irreversible o bloqueo estérico de productos secundarios pesados, debido a la mayor polaridad en sus compuestos funcionales [20] sumado a esto presentan una tendencia a

formar un material pegajoso gelatinoso en medio acuoso, que da como resultado grandes cantidades de consumo del adsorbente.

1.5 Material polimérico adsorbente EGAN60

Investigaciones realizadas por Galicia y colaboradores en 2017 [13] confirmaron la premisa del uso de polímeros adsorbentes para la eliminación de contaminantes orgánicos en fase acuosa, como el Etilenglicoldimetilmetacrilato (EGDMA) como agente reticulante y concentración creciente de Acrilonitrilo (AN) promueve el carácter polar del material. En la Figura 2 se puede observar la reacción general de los monómeros (AN) y (EGDMA) para producir el polímero EGAN60. Se destacó que el grado de reticulación afecta la capacidad de adsorción de los adsorbentes poliméricos, ya que está relacionado con las propiedades de hinchamiento y el área de superficie específica. En este sentido el área superficial es un parámetro clave durante el diseño del adsorbente. Los nuevos adsorbentes poliméricos están destinados a aumentar el área superficial variando la concentración del reticulante [21], así como el método de reticulación o el tipo de porógeno a utilizar en la etapa de la síntesis.

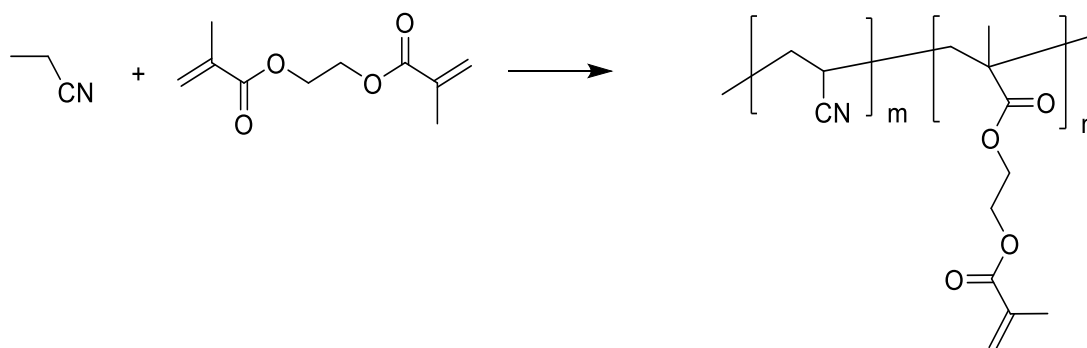


Figura 2. Estructura de polímero EGAN60

En cuanto a la caracterización del polímero se determinó el factor de hinchamiento, el cual para la formulación EGAN60 cuyo valor reportado es de 6.57 ($\text{g}_{\text{agua}} / \text{g}_{\text{polímero}}$) donde se atribuyó principalmente al incremento de la concentración de AN. En este caso el grado de reticulación limita la elasticidad del polímero, debido a los puntos de enlaces, a pesar de que el adsorbente contiene más grupos polares, introducidos por el AN. Con respecto al área superficial específica, la integración del AN causó una modificación notable en la morfología, la cual muestra una apariencia esponjosa con topología heterogénea y alta porosidad, sin embargo, causó un mayor grado de agregación entre las partículas

repercutiendo en la disminución del área superficial específica. Por otra parte, las propiedades térmicas también están relacionadas con la densidad de reticulación, los valores termo gravimétricos indican un valor de 251°C lo cual hace referencia a una alta estabilidad del polímero.

Es importante señalar que la vida útil de un adsorbente determina su uso durante varios ciclos de operación, cuando la capacidad de adsorción decae, el nivel de remoción disminuye con la consecuente disminución de la eficiencia del proceso de separación, por tal razón es importante que el material mantenga un nivel de remoción constante durante varios ciclos de operación. En este sentido, Ramírez en 2017 [22] destaca que el polímero EGAN60 sostiene el nivel de remoción superior al 80% y se mantiene durante los 10 ciclos estudiados. Esta regeneración se llevó a cabo mediante lavados en un equipo Soxhlet usando agua como disolvente, la caracterización mediante FTIR-ATR dio evidencia de la integridad de los grupos funcionales del polímero.

Para el polímero EGAN60 se obtuvo alrededor de 12 mg por cada gramo de adsorbato, este resultado se asocia en gran parte al carácter hidrófilo del adsorbente con el incremento en la concentración de AN, ya que éste es un compuesto polar, debido a la presencia del grupo nitrilo, lo que provoca su afinidad con el grupo OH del fenol favoreciendo el proceso de adsorción.

1.6 Agentes aglutinantes y procesos para formación de pellets

Los agentes aglutinantes son materiales adhesivos que se utilizan en formulaciones de pellets manteniendo la integridad del pellet requerida, éstos en estado pastoso y con consistencia variable, tienen la propiedad de poderse moldear, de adherirse fácilmente a otros materiales, protegerlos, endurecerlos y alcanzar resistencias mecánicas considerables.

Existen diferentes tipos de aglutinantes, los cuales se clasifican de diferentes formas, con base a su fuente:

1. Polímeros naturales: almidón, almidón pregelatinizado, gelatina, acacia, gomas, glucosa, sacarosa, sorbitol.
2. Polímeros sintéticos: PVC, HPMC, celulosa de metilo, etil celulosa.

Con base a su función de aplicación:

1. Aglutinantes de solución: agua, alcohol, gelatina, celulosa, derivados de la celulosa, polivinilo, piroolidona, almidón, sacarosa y polietileno.
2. Aglutinantes secos: celulosa, metil celulosa, polivinilpirolidona y polietilenglicol [23].

El primer criterio cuando se elige un aglutinante es que sea compatible con los otros componentes del material base, en segundo lugar, debe impartir suficiente cohesión a los polvos para permitir un proceso normal (ajustarse a las medidas, lubricación, compresión etc.). Por último, las soluciones de aglutinantes se agregan con mucha precaución, evitando un exceso o una cantidad insuficiente, por esta razón es de vital importancia conocer la concentración adecuada a usar para cada formulación. Los aglutinantes deben cumplir las siguientes funciones: proporcionar un alto nivel de dureza, baja friabilidad, excelente cohesión y compresión [24][25] para evitar que el pellet se rompa.

Estudios realizados por Rupert y colaboradores en 2018 [26] basándose en estudios previos determinaron que los aglutinantes secos son más efectivos de diferentes tipos como químicamente para aplicar, para la formación de tabletas dependen no solo de la composición química, sino también de su estructura física. Las tabletas fueron hechas de aglomerantes los cuales fueron comprimidos a diferentes velocidades de deformación mediante un simulador de tabletas. Los resultados del desplazamiento de la fuerza mostraron viscoelasticidad, plasticidad, fragilidad e indirectamente también abrasividad de los aglutinantes secos. Estos parámetros también pueden influir en las propiedades mecánicas sustancialmente.

Hamdi y colaboradores en 2018 [27] realizaron investigaciones para crear nuevos aglutinantes hidráulicos, para formar polímeros de aluminosilicatos producto de las reacciones de geo polimerización los cuales presentan ventajas, a saber, mayor resistencia mecánica, resistencia al fuego, degradación limitada bajo agentes químicos, y baja contracción. La preparación de los geopolímeros consiste en mezclar la materia prima en polvo con soluciones de hidróxido alcalino (NaOH), utilizando una relación de masa sólido/líquido de 3 a 1 a temperatura ambiente. La mezcla se homogeneizó durante 3 a 5 min,

las muestras de pasta fueron fundidas en moldes cilíndricos de PVC. (diámetro 2.1 cm; altura 4.0 cm) y fueron vibrados por 5 min para eliminar las burbujas de aire atrapadas.

Se demostró que la resistencia a la compresión aumenta con la adición de PG (phosphogypsum) hasta el 8% agente aglutinante empelado. Por otra parte, se determinó que una relación 14 M de NaOH es la mejor concentración dando la máxima compresión. Con lo que se concluye que se lograron mejorar las propiedades mecánicas y microestructurales del geopolímero, gracias al PG en la mezcla.

Por otra parte, para la formación de un pellet no solo impera el hecho de seleccionar una agente aglutinante afín, también debe considerarse el proceso de mecánico o físico mediante el cual se conformará el nuevo material. Dicho material debe presentar suficiente fuerza mecánica cuando se humedece, sin embargo, el exceso de humedad hace que se forme una masa muy pegajosa difícil de manejar. Es decir que no puede ser muy frágil para que durante la formación pueda cortarse o moldearse sin que se desintegre completamente, y debe ser lo suficientemente cohesivo para que, una vez producidos los pellets estos permanezcan íntegros.

De acuerdo con Zoubari y colaboradores en 2018 [28] realizaron una investigación acerca de los sistemas de administración de fármacos, los cuales fueron fabricados en forma de pellets, gránulos o micropartículas; Los pellets son más elegibles para recubrimientos de película debido a su área de superficie específica más pequeña (en comparación con los polvos). El pellet fue preparado mediante extrusión utilizando Celulosa Microcristalina (MCC); éstos presentaban una buena esfericidad, baja friabilidad, alta densidad y superficie lisa. Y por último el balance entre el factor de hinchamiento y las propiedades del pellet son controladas por el tipo de aglutinante y las propiedades mecánicas de la capa son controladas por peso molecular del recubrimiento ya que éstos son de suma importancia para la liberación del fármaco.

Asimismo, Xia y colaboradores en 2018 [29] formaron pellets utilizando un pelletizador en donde el equipo se calibró para posteriormente comprimir el material a una velocidad de 50 mm/min hasta alcanzar la presión determinada 60 MPa durante cierto tiempo (60 s) y finalmente formando los pellets, se le dio un tratamiento térmico mejorando sus

propiedades mecánicas. Para enfatizar, la técnica a emplear para la formación del pellet dependerá de la naturaleza del aglomerado, es decir de la “masa” que se llegue a formar entre el aglutinante y el material de base, así como del uso de aditivos o recubrimientos llegados a emplear posteriores a la pelletización.

Cabe señalar que la selección del aglutinante es la etapa más compleja, como se puede notar en la bibliografía consultada no existe un procedimiento sobre la selección de éste, ya que depende de diversas consideraciones. Por ejemplo, la aplicación deseada, en este sentido va relacionado con qué se requiera enriquecer del material final por ejemplo propiedades mecánicas, químicas o físicas, y sobre todo la interacción química que pueda tener él mismo sobre el material base. Éste es un punto crucial en las investigaciones, ya que se desconoce por completo el tipo de interacciones y sobre todo qué grupos o moléculas son los que imperan en esta afinidad entre aglutinante y material lo cual abre una brecha muy grande en el desarrollo de nuevos materiales.

1.7 Regeneración del material adsorbente

Gran parte del diseño de adsorbentes se encuentran en el paso de regeneración donde se elimina del material de empaque el componente que se había separado. La regeneración del adsorbente es un aspecto vital de los estudios de adsorción en el sentido de que se determina la rentabilidad del adsorbente. La regeneración es necesaria para recuperar la capacidad inicial del adsorbente y para recuperar el adsorbato para su eliminación adecuada para evitar volver a contaminar el medio ambiente [30].

Igberase y colaboradores en 2019 [30] removieron iones de Cu (II) usando un biopolímero reticulado con quitosano modificado el cual fue regenerado. Se encuentra reportado por Lara y colaboradores, que se alcanza una desorción mayor utilizando un eluyente ácido en el primer ciclo de adsorción y desorción la curva de ruptura no se vio afectada con una pérdida del 0% en la masa del material, sin embargo del ciclo dos al cuatro la pérdida de peso fue aumentando en 5, 11 y 22 % en masa, en el quinto ciclo la eficiencia de adsorción se redujo en comparación con los ciclos anteriores hasta un 52% esto se atribuye a las propiedades de degradabilidad del quitosano, la cual impide su aplicación continua.

Liu y colaboradores en 2018 [31] realizaron un estudio con nanotubos de halloysita (HNT) para la remoción de colorantes, donde se utilizó una columna de vidrio con un diámetro interno de 1 cm; la cual se llenó con cuentas híbridas de Alginato con la halliysita, ya que la reutilización de un adsorbente es de importancia crítica en aplicaciones prácticas.

La capacidad de adsorción de las perlas se determinó mediante ciclos repetidos de adsorción – desorción, se eligió etanol al 98% con una relación de volumen de 1:1 como eluyente para recuperar el sitio de adsorción de las perlas, para lo cual se agregaron 20 ml de solución de azul de metileno de 200 mg/l con 0.05 g de las perlas (material adsorbente) y luego se añadió el eluyente como se mencionó previamente.

Los resultados evidencian que después de 10 ciclos de adsorción – desorción, la tasa de eliminación de azul de metileno se mantuvo alrededor del 90%, lo que se concluye que el material puede ser regenerando fácilmente usando etanol a bajas temperaturas y presiones ambientales.

1.8 Coeficiente de Difusión en la adsorción

Para poder realizar el diseño de procesos de adsorción en materiales porosos, es indispensable conocer las etapas de transporte de masa que determinan la velocidad del fenómeno. Este punto conlleva a la determinación de parámetros relacionados con los fenómenos de transporte de masa externos y difusivos en la partícula del material adsorbente. La importancia de la determinación del coeficiente de difusión efectivo radica en el hecho de que aporta información importante para el diseño, control y optimización del proceso.

En este sentido investigaciones realizadas por Naas y colaboradores en 2010 [32] contribuyeron en el análisis del efecto de la difusión intrapartícula para la remoción de fenol a través de gránulos de carbón activado como adsorbente. En donde se esperaba que la adsorción de fenol siguiera los siguientes pasos: transporte de fenol desde la película límite hasta la superficie externa del adsorbente (difusión de película); transferencia del fenol de la superficie a los sitios activos intra-particulares; y adsorción de fenol por los sitios activos de carbón activado. Se han postulado varios modelos, que difieren en su descripción del proceso difusional que ocurre dentro de la partícula. La difusión intrapartícula depende de muchos factores, como la estructura del adsorbente, propiedades físicas del adsorbente y adsorbato,

propiedades químicas del adsorbato, e interacciones del sistema. Investigaciones realizadas por Costa en 2015 [33] en donde se determinó el coeficiente de difusión para fenol y p-nitrofenol se muestra un coeficiente de difusión interna y superficial mayores en el caso del fenol atribuidos a la mayor afinidad que presenta como soluto – disolvente y una menor interacción adsorbato – adsorbente cuyo caso se utilizó carbón activado. Estas diferencias también asociadas al tamaño de la molécula.

Cabe destacar que determinar el coeficiente de difusión mediante el balance general considerando dos fases, es decir la fase sólida (material poroso) y la fase líquida (adsorbato) no es un trabajo sencillo, los trabajos reportados en la bibliografía en su mayoría se realizaron mediante correlaciones y dentro de las más estudiadas se encuentran la de Weber y Morris en 1983. En este trabajo se realiza el cálculo considerando el modelo propuesto por Chen y colaboradores en 2002 [34] en donde se considera a la partícula como una fuente homogénea y engloba los dos mecanismos de difusión en un solo coeficiente de difusión efectivo.

En este sentido trabajos realizados por Castillo y colaboradores en 2014 [35] abordaron la estimación del coeficiente de difusión para la rodamina mediante una zeolita natural, de los estudios realizados se corroboró la presencia de las resistencias de transporte de masa intrapartícula en el interior de las partículas adsorbentes desde valores de $1.39 \text{ E}^{-7} \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ y $4.27 \text{ E}^{-7} \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para diámetros de partículas de 1.0 y 2.5 mm respectivamente. Además, ambas partículas presentaban un coeficiente similar en orden de magnitud e intervalo de confianza ($\pm 2\text{E}^{-7}$), lo que indicó que ambos parámetros son estadísticamente significativos y pueden considerarse el mismo. Estos resultados fueron corroborados mediante BET en donde se demostró que ambos materiales tienen la misma área superficial y diámetro poroso, lo que concluye que la difusión podría disminuir o incluso aumentar con el incremento del tamaño de las partículas.

Toda la información recopilada en esta sección contribuyó de manera enriquecedora en los métodos y parámetros de referencia y fue muy provechosa para dar solución a la hipótesis del trabajo.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Equilibrio: Isotermas de Adsorción

La isoterma es la relación de equilibrio entre la concentración en la fase fluida y la concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada.

En el campo de la remoción de contaminantes específicamente la adsorción son ampliamente usadas las isotermas de adsorción y la determinación del parámetro q , el cual mide la capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y el parámetro c , el cual expresa la cantidad de adsorbato en la solución después de haber llegado al equilibrio en el proceso de adsorción [36].

2.1.1 Isooterma de Langmuir:

Langmuir fue el primero en proponer una teoría coherente de la adsorción en una superficie plana basada en un punto de vista cinético. El modelo teórico fue desarrollado a partir de argumentos cinéticos simples correspondientes a la adsorción de gases y se basa en las siguientes suposiciones [9].

- ✓ Las moléculas se adsorben sobre un número determinado de sitios localizados en posiciones fijas.
- ✓ Cada sitio acepta únicamente una molécula y se acomodan en forma de monocapa
- ✓ Todos los sitios son energéticamente equivalentes
- ✓ No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas
- ✓ Es aplicable tanto para adsorción física como adsorción química

Se describe por medio de expresiones del tipo:

$$q = \frac{q_0 K_L C}{1 + K_L C} \quad \text{Ecuación 1}$$

Al colocarla de manera lineal se tiene:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_0} + \frac{1}{K_L q_0} \frac{1}{C} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde q es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente (mg g^{-1}), K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y la energía de adsorción (L mg^{-1}) y q_0 es la cantidad máxima de adsorbato adsorbido para formar una monocapa en la superficie (mg g^{-1}).

2.2.1 Isoterma de Freundlich:

La ecuación de Freundlich es una de las primeras ecuaciones empíricas usadas para describir los datos de equilibrio. Para que las isotermas de Freundlich sean válidas, debe imperar la adsorción física y se describe por medio de una ecuación exponencial empírica [9].

$$q = KC^{1/n} \quad \text{Ecuación 3}$$

Cuando se expresa en forma logarítmica se convierte en una ecuación lineal con una pendiente $1/n$ y una ordenada al origen $\log K$. En su forma lineal se expresa de la siguiente manera:

$$\log(q) = \log(k) + \frac{1}{n}\log(C) \quad \text{Ecuación 4}$$

donde q es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente (mg g^{-1}), C es la concentración en equilibrio del adsorbato en solución (mg L^{-1}), n es el parámetro que caracteriza la intensidad de adsorción y K es el parámetro relacionado con la capacidad de adsorción ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$).

2.3 Cinética de Adsorción

La cinética de la adsorción describe la velocidad de adsorción del adsorbato, lo cual controla el tiempo de interacción de éste en la interfase sólido-fluido y además su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado. Por tal razón se requiere el conocimiento de las leyes de velocidad que describen el sistema de adsorción, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso [37].

Al considerar soluciones diluidas, el volumen de solución se considera constante durante el proceso, por lo que la carga del adsorbato se estableció mediante un balance de masa como se indica en la Ecuación 5.

$$q = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad \text{Ecuación 5}$$

donde C_0 es la concentración inicial de la solución (mg L^{-1}), C_t es la concentración en un instante de tiempo t (mg L^{-1}), V es el volumen de la solución de fenol (ml) y m es la masa del polímero (g).

2.3.1 Modelo de pseudo primer orden

Para representar los modelos cinéticos de adsorción se emplean dos criterios: la concentración de la solución o la carga en el adsorbente. En el modelo de pseudo primer orden, Lagergren propone la Ecuación 6 para la ley de velocidad.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad \text{Ecuación 6}$$

donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mg g^{-1}), q es la concentración adsorbida en cualquier instante de tiempo t (mg g^{-1}), k_1 es la constante de velocidad específica (min^{-1}).

2.3.2 Modelo de pseudo segundo orden

Este modelo de pseudo segundo orden fue desarrollado por Ho y Mckay, y dado a conocer en 1999, el cual asume que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos y se representa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q es la cantidad absorbida a un tiempo t (mg g^{-1}), q_e es la cantidad absorbida al equilibrio (mg g^{-1}).

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Materiales

Para la síntesis del material adsorbente EGAN60 se utilizaron los siguientes reactivos: Etilenglicol Dimetacrilato (EGDMA, Aldrich 98%), Acrilonitrilo (AN, Aldrich 99%), Bromuro de Cetiltrimetil Amonio (CTAB, Aldrich 99%) Persulfato de Amonio (PSA, AYT 98%), Acetonitrilo (JT. Baker, 98%), Tolueno (Meyer, 98%) y Agua (Desionizada). Para la purificación de los monómeros se utilizó Hidróxido de Sodio (NaOH, JT Baker).

3.1.1 Síntesis del polímero EGAN60

El polímero EGAN60 se sintetizó mediante un procedimiento ya establecido, reportado por Galicia y colaboradores en 2017. En la primera etapa se purificaron los monómeros EGDMA y AN mediante extracción líquido-líquido con una solución 0.5 M de NaOH para eliminar el inhibidor de la polimerización (hidroquinona), se realizaron dos lavados con la solución de NaOH y un lavado con agua (Figura 3a). La síntesis de los polímeros se realizó mediante vía radicales libres en emulsión en un reactor por lotes a 70°C durante 2 horas con agitación mecánica a 150 rpm. Se agregó a un matraz de una boca primero los monómeros 0.06421 moles y 0.04281 moles respectivamente (EGDMA, AN) previamente purificados, posteriormente se agrega 0.0001070 moles del agente emulsificante (CTAB), seguido el Acetonitrilo 0.6779 moles y Tolueno 0.3353 moles los cuales se agregaron en relación 1:1; el agua se agregó 1.0132 moles en relación 2:1 con respecto al número total de porógenos (Acetonitrilo y Tolueno). Para finalizar se agregó el iniciador Persulfato de Amonio 0.0001070 moles. Una vez agregados todos los reactivos se colocó la mezcla en un baño ultrasónico de 30 kHz durante 15 minutos esto con el fin de homogenizar la emulsión. Transcurrido el tiempo de reacción, se observaron partículas esféricas, las cuales se filtraron y se lavaron con agua desionizada (Figura 3b). Finalmente, el polímero se lavó con metanol en su punto de ebullición en un sistema Soxhelt para remover las impurezas durante un tiempo de 8 horas y se llevó al horno a 60°C durante 48 horas (Figura 3 c).

Se determinó el porcentaje de rendimiento considerando la masa teórica para la síntesis y la masa real obtenida y se calcula con la Ecuación 8:

$$y = \frac{\text{masa teórica} - \text{masa real}}{\text{masa real}} \times 100$$

Ecuación 8

Posteriormente se tamizó el polímero seco obtenido usando tres mallas diferentes que fueron malla # 16 (1.19 mm), #50 (0.297 mm) y #100 (0.149 mm), el rango que se tomó para el polímero EGAN60 fue de 0.297 mm a 1.19 mm.

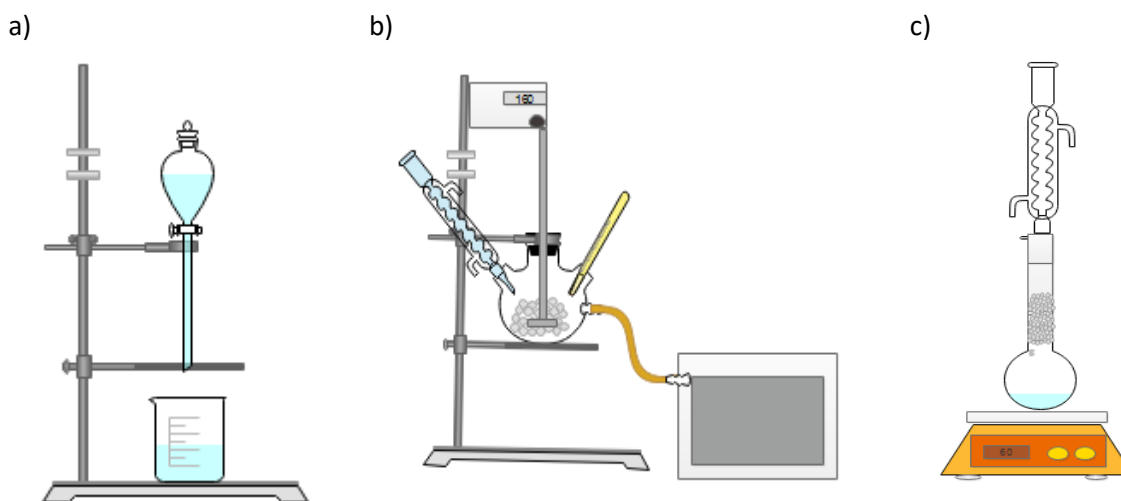


Figura 3. Esquema del montaje experimental usado durante las diferentes etapas de síntesis: a) Purificación del monómero, b) Polimerización y c) Lavado del polímero

3.2 Caracterización de Polímero EGAN60

Se utilizó un espectrómetro de infrarrojo FT-IR Spectrometer Perkin Elmer acoplado con ATR en un intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} . Se analizaron los monómeros para identificar los grupos funcionales y tenerlos como referencia al momento de identificar la presencia de estos grupos en el polímero.

3.3 Selección del Aglutinante

Se realizó una revisión bibliográfica exhaustiva para conocer los aglutinantes más utilizados, así como la relación masa/masa empleados. Los aglutinantes más utilizados en la literatura se reportan en la Tabla 2.

Tabla 2. Aglutinantes comunes para la formación de pellets

Aglutinante	Condiciones para proceso de pelletización
Bentonita	No especificada
PVA	No especificada
Almidón [38]	Se mezclan paja de arroz, celulosa, lignina como aditivo aceite de motor y almidón.
Hidroxipropilcelulosa [39]	Se realiza en una granuladora para 3 gramos de aglutinante
Alginato de Sodio [40]	Se mezclan Alginato de Sodio y HNT en agua destilada y se agitan durante 12 horas, la mezcla se deja caer lentamente en una solución de cloruro de calcio al 2% con una jeringa bajo agitación continua.

De las pruebas que se realizaron con Bentonita y PVA no se formaron pellets, aunque se movieron las condiciones para la formación del pellet (Temperatura, relación masa/masa aglutinante – polímero) no existió adherencia entre el polímero y el agente aglutinante esto se puede atribuir a la nula compatibilidad con el polímero por lo que estos se descartaron.

Sin embargo, se optó por la selección del Alginato de Sodio debido a la buena adherencia que presentó, y al ser un biopolímero presenta grandes propiedades como compatibilidad con el polímero, además tiene diversas aplicaciones al ser empleado para encapsular alimentos, retención y liberación de diversos productos sumado a esto es un material barato (alrededor de \$40.0 pesos) y la técnica de encapsulamiento es fácil y rápida.

3.4 Formación de los pellets

3.4.1 Materiales

Alginato de Sodio grado alimenticio, agua desionizada, polímero (EGAN60), Cloruro de Calcio Anhidro (Aldrich 93%).

3.4.2 Proceso de gelación

Para la formación de los pellets se calentaron 30 ml de agua desionizada a 50°C, se agregaron 1.14 g de polímero EGAN60 y 0.14 g de Alginato de Sodio. La mezcla se mantuvo con agitación magnética durante 15 minutos. Se dejó enfriar a temperatura ambiente manteniendo la agitación magnética. Se preparó una solución de Cloruro de Calcio al 5% peso y mediante goteo con una pipeta Pasteur se dejó caer la mezcla previamente enfriada en la solución de CaCl_2 [41]. Los pellets que se fueron formando se dejaron en la solución de CaCl_2 a diferentes tiempos mientras se mantenía la agitación magnética. (Figura 4).

Transcurrido el tiempo, los pellets formados se escurrieron y se lavaron con agua desionizada, se dejaron secar a temperatura ambiente durante 12 horas para posteriormente secarlos en un horno VICHÍ Modelo HSE-20 a 60°C durante 24 horas.

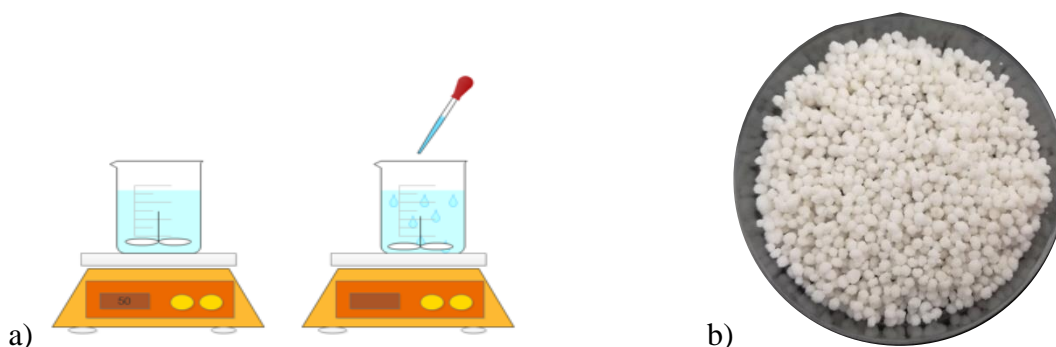


Figura 4. Esquema del proceso seguido para la formación de los pellets: a) montaje utilizado y b) Imagen de los pellets formados

3.5 Determinación de la densidad

La densidad se determinó mediante picnometría a temperatura ambiente usando n-hexano como disolvente. Para determinar la densidad se siguió el siguiente procedimiento: Se registró el peso del material adsorbente en una balanza con 4 dígitos, seguido se determinó el peso del picnómetro más el material para finalizar con el registro del peso del picnómetro, material y disolvente de referencia. El cálculo se realizó mediante la Ecuación 9 :

$$\rho p = \frac{W_m \rho_0}{W_m - (W_{m+s} - W_s)} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde ρp es la densidad de la partícula, W_m es el peso del picnómetro y la muestra (g), W_{m+s} es el peso del picnómetro, la muestra y el disolvente (g), W_s es el peso del picnómetro y el disolvente (g) y ρ_0 es la densidad del disolvente de referencia n-hexano (g cm^{-3}).

3.6 Determinación del factor de hinchamiento en agua

El factor de hinchamiento se determinó en agua destilada, a temperatura ambiente; se colocó el material adsorbente en tres tubos de ensaye, seguido se agregó agua desionizada durante un tiempo prolongado, hasta que el peso húmedo se mantuvo constante, se retiró el exceso de agua y se registró el peso húmedo, después se secó el material a 60°C y se llevó a peso constante. Se determinó el hinchamiento con la Ecuación 10.

$$Sf = \frac{W_w - W_d}{W_d} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde W_w es el peso polímero mojado (g) y W_d es el peso de polímero seco (g).

3.7 Determinación de dureza en el pellet seco

La prueba de dureza se determinó mediante el uso de un Texturizador modelo TA-XT plus C. Se utilizó el método CTF1/P35, el cual consistió en colocar dos pellets de similar tamaño en la base todo propósito y se dejó caer el brazo con una fuerza de 10 kg a una velocidad de 0.1 mm/s a no más de 1mm de la superficie a la altura del pellet.

3.8 Selección de longitud de onda de mayor absorbancia y determinación de concentración

De acuerdo a diversos autores como Biswa , Kalid , Zhang y Huang que estudiaron la remoción de fenol en aguas simuladas o reales de descarga, se identificó que las concentraciones de fenol se encontraban oscilando entre 100 ppm hasta 2000 ppm, así que se determinó trabajar con una solución intermedia de 500 ppm sumado a esto la concentración que se tomó en investigaciones previas para determinar la capacidad de adsorción del EGAN60 fue de 500 ppm, para continuar en la misma línea y poder realizar una comparación con este trabajo se decide utilizar la misma concentración. Se preparó una solución madre de fenol (Mercurio 98%) de 500 ppm. La concentración de la solución se validó mediante espectroscopia UV-VIS en un espectrómetro Lambda 25 1.27 Perkin-Elmer, mediante un barrido en un rango de (200 a 400 nm) para identificar la longitud de onda máxima de absorbancia del fenol. A su vez se prepararon soluciones de fenol a diferentes concentraciones las cuales fueron 5, 10, 15, 20 y 25 ppm, mismas que se leyeron a la longitud de onda determinada anteriormente. Las lecturas de absorbancia en función de la concentración se graficaron para determinar la linealidad de las mediciones.

3.9 Equilibrio de adsorción

Para el equilibrio de adsorción se agregaron 30 ml de una solución de fenol de 500 ppm al sistema utilizando la relación masa $\left(\frac{W_p}{V}\right) = 0.1 \text{ g/mL}$. Esta prueba se realizó en el pellet y el pellet pulverizado para determinar el efecto del material en forma de pellet en la capacidad de adsorción. Se pusieron en contacto el material adsorbente (pellet pulverizado y pellet) con el adsorbato y se dejó por un tiempo prolongado (4 horas) en agitación constante. Para asegurar el equilibrio se dejó una prueba durante 24 horas, posteriormente se tomaron 0.3 ml de muestra, se filtraron y se determinó la concentración mediante Espectroscopia UV-VIS.

3.10 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción se determinó en un sistema por lotes enchaquetado, se mantuvo la temperatura constante con un sistema de baño recirculador de 4 litros Marca AYSPEL a 25°C. Se agregaron 30 ml de una solución de fenol de 500 ppm al sistema; el análisis fue realizado usando una relación de masa del pellet pulverizado de 0.3g (W_p) y un volumen de la solución $(W_p/V) = 0.1 \text{ g/mL}$, donde W_p es la masa del polímero adsorbente (g) y V es el volumen de la solución (ml). Se puso en contacto el material adsorbente (pellet pulverizado) con el adsorbato y se fueron tomando 0.3 ml de la solución en cada intervalo de tiempo, se colocó la alícuota en un vaso precipitado de 10 ml y se añadió un algodón para filtrar la muestra, este paso se repitió 3 veces, seguido de este se tomó la alícuota con una micropipeta y se aforo en un matraz de 10 ml para posteriormente determinar la concentración mediante Espectroscopia UV-VIS.

3.11 Experimentos difusivos

Los experimentos difusivos se determinaron en un sistema por lotes enchaquetado, en donde se mantuvo la temperatura constante con un sistema de baño recirculador de 4 litros Marca AYSPEL a 25°C condiciones ambientes. Se agregaron 30 ml de una solución de fenol de 500 ppm al sistema; el análisis fue realizado usando una relación de masa del pellet de 0.3g (W_p) y un volumen de la solución $(W_p/V) = 0.1 \text{ g/mL}$, donde W_p es la masa del pellet (g) y V es el volumen de la solución (ml).

Se puso en contacto el pellet con el adsorbato y se fueron tomando 0.3 ml de la solución en cada intervalo de tiempo, se colocó la alícuota en un vaso precipitado de 10 ml y se añadió un algodón para filtrar la muestra este paso se repitió 3 veces, seguido de este se tomó la alícuota con una micropipeta y se aforo en un matraz de 10 ml para posteriormente determinar la concentración mediante Espectroscopia UV-VIS. Se formaron dos tamaños diferentes de pellets, se siguió el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2 pero se consideraron dos tamaños de pipeta Pasteur.

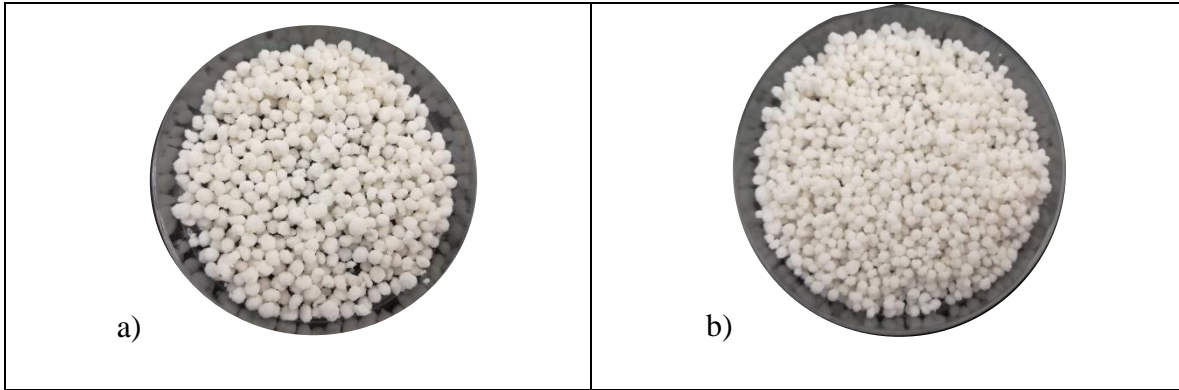


Figura 5. a) pellet D_g : 2.72 mm y b) pellet D_p : 1.69 mm

3.12 Modelo de Difusión Efectiva

Fase sólida: se partió de un balance general de masa en una partícula porosa en donde se tiene:

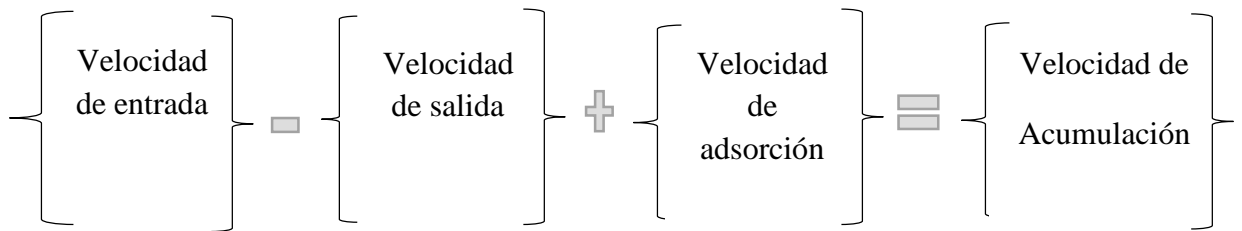


Figura 6. Balance de masa en el pellet

El término de la entrada contempla los fenómenos difusivos y convectivos, sin embargo, se considera que dentro del sólido la convección es despreciable debido a que la velocidad a través de los poros es muy pequeña. Si se aplica el balance de la Figura 6 sobre una envoltura esférica de espesor (Δr), Figura 7, en el interior de una partícula porosa se tiene.

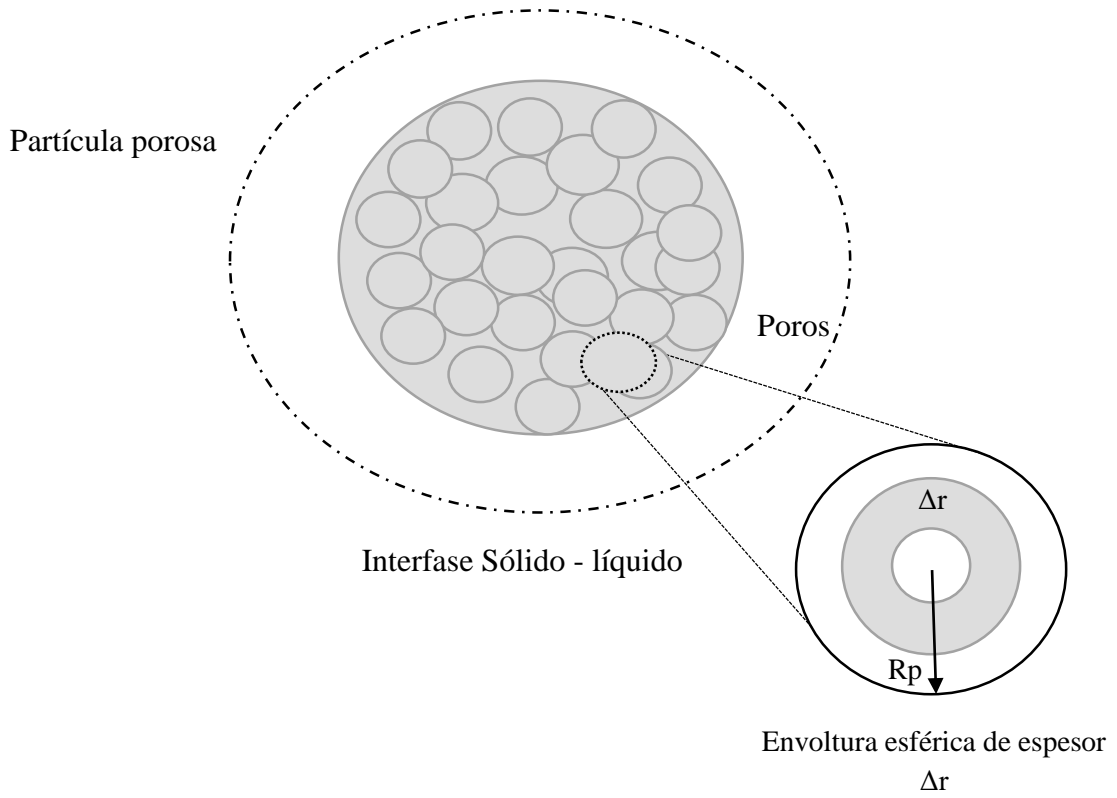


Figura 7. Representación de una partícula esférica porosa

$$\begin{aligned}
 (\varepsilon_p J_{ns} 4\pi r^2)_r - (\varepsilon_p J_{ns} 4\pi r^2)_{r+\Delta r} - 4\pi r^2 \Delta_r R_A \\
 = \frac{\partial C_S}{\partial t} 4\pi r^2 \Delta_r \varepsilon_p
 \end{aligned}
 \tag{Ecuación 11}$$

Dividiendo la Ecuación 11 entre $4\pi \Delta_r r^2$ y tomando el límite cuando $\Delta_r \rightarrow 0$ se tiene:

$$\lim_{\Delta_r \rightarrow 0} \left(-\frac{1}{r^2} \frac{\varepsilon_p J_{ns} r^2_{r+\Delta r} - \varepsilon_p J_{ns} r^2_r}{\Delta_r} \right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_S}{\partial t} + R_A
 \tag{Ecuación 12}$$

Simplificando la Ecuación 12 se expresa de la forma siguiente:

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (\varepsilon_p J_{ns} r^2) = \varepsilon_p \frac{\partial C_S}{\partial t} + R_A
 \tag{Ecuación 13}$$

Reemplazando Fick en Ecuación 13 y aplicando la definición de primera derivada se tiene:

$$J_{ns} = -D_{eff} \frac{\partial C_S}{\partial t}
 \tag{Ecuación 14}$$

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(-\varepsilon_p D_{eff} \frac{\partial C_S}{\partial t} r^2 \right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_S}{\partial t} + R_A
 \tag{Ecuación 15}$$

Reemplazando el valor de $R_A = \rho_p \frac{\partial q_s}{\partial t}$ en Ecuación 15 y reorganizando se tiene:

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(-\varepsilon_p D_{eff} \frac{\partial C_s}{\partial t} r^2 \right) = \varepsilon_p \frac{\partial C_s}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_s}{\partial t} \quad \text{Ecuación 16}$$

Considerando las reglas de derivación se tiene:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_s}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_s}{\partial t} = \frac{2}{r} \left(\varepsilon_p D_{eff} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) + \left(\varepsilon_p D_{eff} \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} \right) \quad \text{Ecuación 17}$$

Factorizando el término de la derecha y reordenando términos se tiene:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_s}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_s}{\partial t} = \varepsilon_p D_{eff} \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \quad \text{Ecuación 18}$$

donde ε_p es la porosidad de la partícula (pellet), D_{eff} es el coeficiente de difusión efectivo (cm^2/s), r es la posición radial dentro de la partícula (cm), ρ_p es la densidad de la partícula en (g/cm). La parte izquierda de la Ecuación 18 engloba la dinámica es decir el cambio de la concentración de fenol con respecto al tiempo. Y el segundo término del lado izquierdo describe la velocidad con la que se adsorbe el fenol en el pellet. Este término está descrito por la cinética de reacción de pseudo segundo orden.

$$\rho_p \frac{dq_s}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad \text{Ecuación 19}$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q es la cantidad absorbida a un tiempo t (mg g^{-1}), q_e es la cantidad absorbida al equilibrio (mg g^{-1}).

Fase líquida:

La ecuación diferencial que describe el cambio de la concentración en la fase fluida con respecto al tiempo esta descrita de la siguiente manera:

$$\frac{dC_f}{dt} = \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) K_L A_V (C_f - C_s) \quad \text{Ecuación 20}$$

donde C_f es la concentración de fenol en la fase fluida (mg/cm^3), C_s es la concentración de fenol en la fase sólida (pellet), K_L es el coeficiente de transferencia de masa interfacial (cm/s), ε_b es la porosidad o fracción vacía del sistema por lotes y A_V es el área superficial de la

partícula. La Ecuación 20 representa el mecanismo de transferencia de masa convectivo interfacial, en donde el fenómeno difusivo fue minimizado debido a la velocidad de agitación.

Cuyas condiciones iniciales del sistema de ecuaciones son:

$$t=0 \quad C_f = C_{f0} \quad \text{Ecuación 21}$$

$$t=0 \quad C_s = 0 \quad \text{Ecuación 22}$$

$$t=0 \quad q_s = 0 \quad \text{Ecuación 23}$$

Cuyas condiciones de frontera son las siguientes:

$$\frac{\partial C_s}{\partial r} = 0 \quad \text{en } r = 0 \quad \text{Ecuación 24}$$

$$-\varepsilon_p Def_f \frac{\partial C_s}{\partial r} = (1 - \varepsilon_b) K_L (C_f - C_s) \quad \text{en } r = R_p \quad \text{Ecuación 25}$$

donde t es el tiempo en (min) y C_s es la concentración de fenol en la fase sólida (pellet). El coeficiente de difusión fue estimado mediante la minimización de la función objetivo de la Ecuación 26 la cual incluye las sumas residuales de cuadrados de la concentración,

$$RSS(\beta) = \sum_{i=1}^{nobs} (C_f - \widehat{C}_f)^2 \xrightarrow{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{nmin}} \quad \text{Ecuación 26}$$

donde β es el vector de parámetros óptimos, $nobs$ es el número de observaciones o datos experimentales, C_f es la concentración de fenol experimental y \widehat{C}_f es la concentración de fenol obtenida mediante el modelo de difusión. La función objetivo se minimizó por el método de Levenberg-Marquadt mientras que la integración numérica de las ecuaciones Ecuación 18 y Ecuación 25 se realizó utilizando 30 puntos de colocación en la coordenada radial y empleando polinomios de Legendre. Las ecuaciones resultantes constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que se resolvieron mediante un método de

Runge Kutta-Fehlberg. Finalmente, la estimación del coeficiente de difusión efectiva se realizó un análisis estadístico utilizando el análisis de correlación binaria, el valor-t y los límites de confianza para el nivel de probabilidad individual de 95% [35]. El desarrollo se presenta en el Anexo 1 y 2.

3.13 Regeneración del material adsorbente EGAN60 y pellets en un sistema por lotes

Para la regeneración del material se colocaron 4 g del material adsorbente (polímero y pellet) en 50 ml de agua [32] con agitación magnética a una temperatura de 90°C durante 2.5 horas. Al término del tiempo establecido el material se dejó enfriar y se enjuagó con agua des ionizada, se dejó secar a temperatura ambiente durante 12 horas para posteriormente secarlos en un horno VICHÍ Modelo HSE-20 a 60°C durante 24 horas.

Seguido de este proceso se volvió a utilizar el material al equilibrio en el cual se colocaron 0.3 g del material en 30 ml de solución de fenol de 500 ppm y se determinó la concentración al equilibrio mediante espectroscopia de UV-VIS. Cabe señalar que se realizó un análisis mediante espectrofotometría de FTIR-ATR para corroborar la presencia de los grupos funcionales entre cada lavado y después de su uso.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Síntesis de material adsorbente EGAN60

En la Tabla 3 se puede observar que el rendimiento es superior al 90%, lo que revela que las condiciones de polimerización utilizadas permiten la formación del copolímero. El rendimiento asegura que la estructura idealizada corresponde en gran medida a la obtenida experimentalmente. Cabe destacar, que no es posible determinar la estructura del polímero mediante técnicas de solución o el peso molecular mediante cromatografía de permeación en gel, dado que la naturaleza de los enlaces entre las cadenas poliméricas es covalente, lo que hace que el material sea insoluble en cualquier disolvente.

Tabla 3. Rendimientos de Polimerización

Síntesis	Rendimiento
Lote (400 g)	92 %

4.2 Caracterización de polímero EGAN 60

En la Figura 8 se observa el espectro de FTIR-ATR del polímero EGAN 60 donde se señalan los grupos funcionales presentes en la estructura de acuerdo a lo reportado en bibliografía [13]. Se aprecian 4 señales características las cuales se resumen en la Tabla 4.

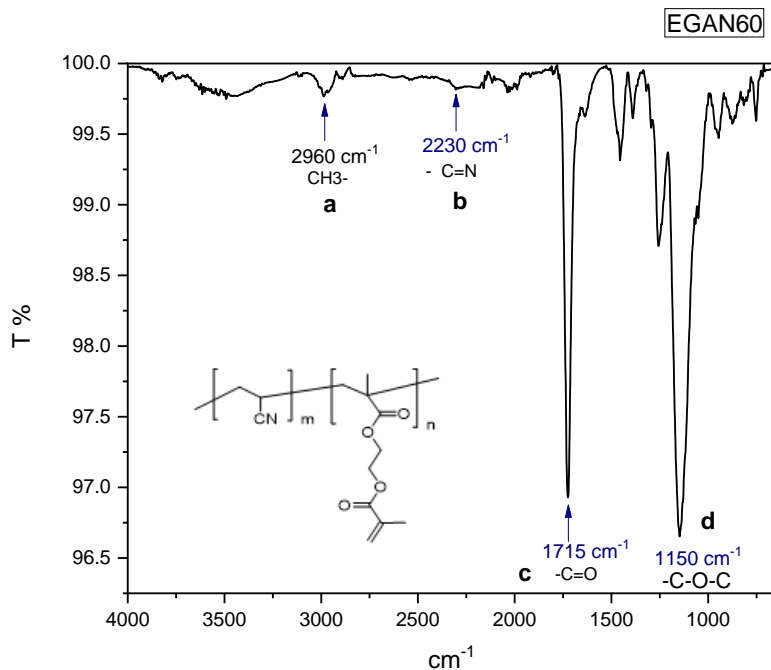


Figura 8. FTIR polímero EGAN60

En la Tabla 4 se muestran los diferentes tipos de vibraciones para el polímero EGAN60, estos resultados coinciden con los reportados por Galicia y colaboradores en 2017 [13].

Tabla 4. Diferentes tipos de vibraciones características de polímero EGAN60

Señal	a	b	c	d
Enlace	CH ₃ -	C ≡ N	-C=O	C-O-C
cm ⁻¹	2960	2230	1715	1150
Tipo de vibración	Estiramiento	Estiramiento	Estiramiento	Estiramiento

4.3 Propuesta del mecanismo del pellet y caracterización

El Alginato de sodio está constituido principalmente por una mezcla compleja de secuencias de bloques de poli (ácido manurónico) (Bloque M), poli (ácido gulorónico) (Bloque G) y bloques MG aleatorios.

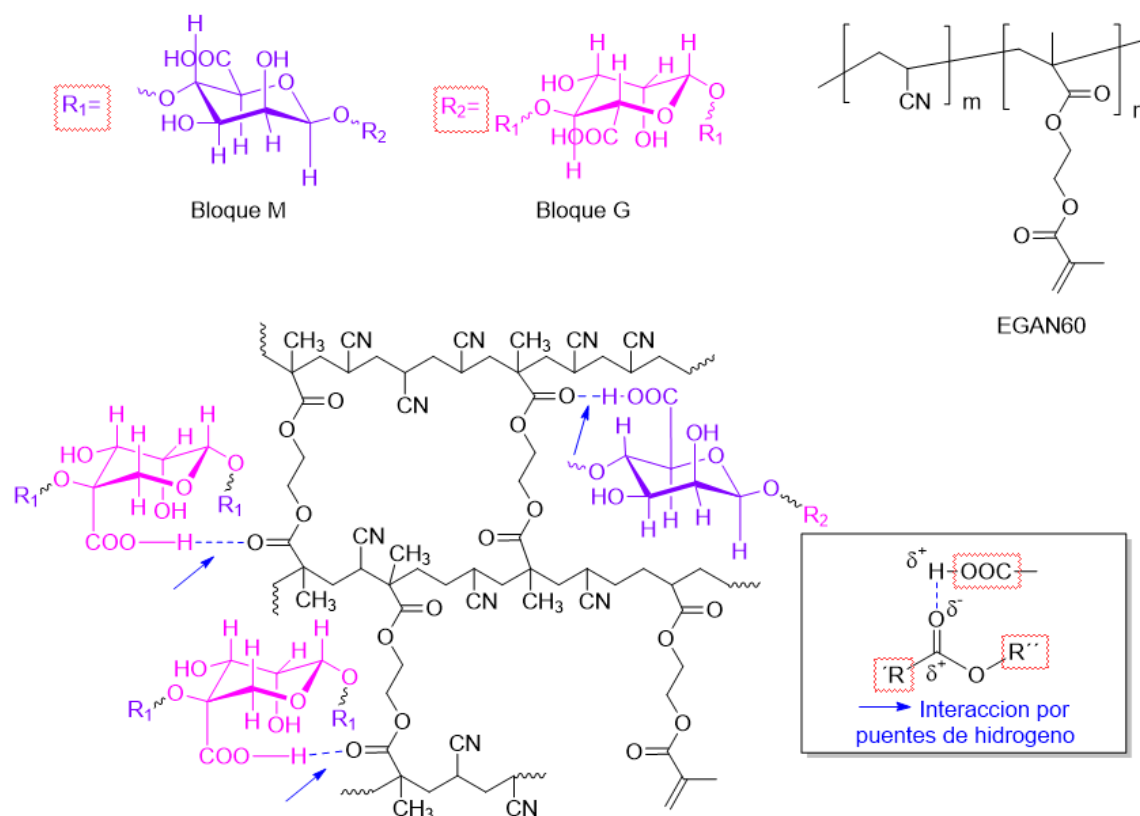


Figura 9 Propuesta de mecanismo de formación del pellet en presencia del polímero EGAN60

El hidrógeno del grupo (-COOH) del ácido carboxílico es un protón lábil presente en las moléculas R1 y R2, el cual interacciona electrostáticamente formando puentes de hidrogeno (líneas punteadas azules) con el oxígeno del grupo carbonilo del éster (-COO-) del EGAN60. Como se observa en la Figura 9.

Para corroborar la propuesta de interacción entre el polímero EGAN60 y el alginato de sodio se muestra la Figura 10 en donde se observa el espectro de FTIR-ATR del polímero EGAN60, el pellet y el alginato de sodio como referencia para identificar los grupos funcionales presentes después de la formación del pellet.

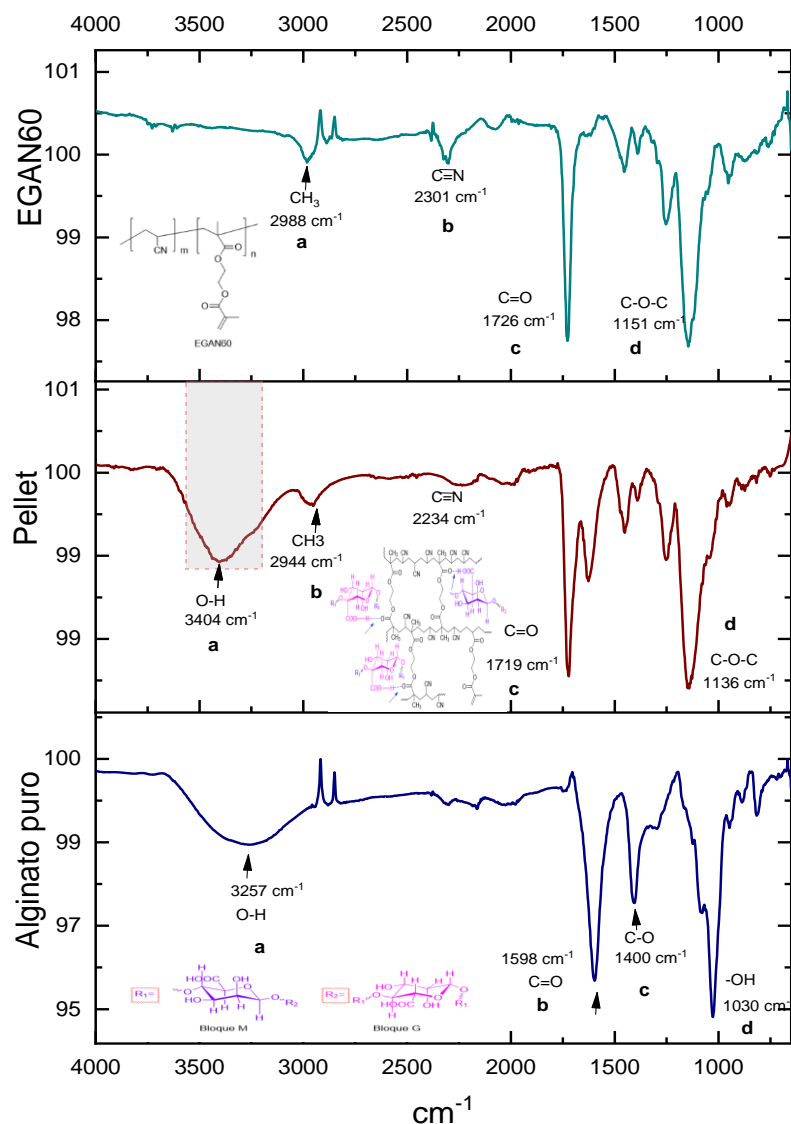


Figura 10. FTIR del polímero EGAN 60, pellet y alginato de sodio

En la Figura 10 se observa la comparación entre los tres espectros, del alginato de sodio, del pellet y del EGAN60. El alginato de sodio (línea azul) presenta la banda característica del enlace del grupo OH^- generalmente muy ancha debido a la asociación de puentes de hidrógeno, en la zona de 3400 cm^{-1} (a), a 1598 cm^{-1} (b) se encuentra la banda de estiramiento del grupo carboxílico característico del ácido carboxílico. En 1400 cm^{-1} (c) se identifica la banda de estiramiento del enlace C-O y finalmente en 1030 cm^{-1} (d) se encuentra la banda de flexión del enlace OH^- .

Con respecto al espectro de FTIR del pellet se observa la banda ancha y alargada característica del enlace OH a 3404 cm^{-1} (**a**). El alargamiento de la banda en comparación con la banda del -OH del alginato de sodio se atribuye al incremento de grupos -OH lo que confirma la interacción mediante puentes de hidrógeno. Cabe destacar que esta vibración no se identifica en el polímero EGAN60, y claramente se debe al alginato de sodio. Estas vibraciones han sido identificadas por otros autores que sintetizan polímeros con estructuras similares, como los reportados por Marín et al., 2015. Posteriormente se encuentra la banda de enlace de tipo estiramiento correspondientes al enlace $\text{CH}_3\text{-}$ a 2944 cm^{-1} (**b**), seguido se encuentra la banda de tipo estiramiento de la vibración del grupo ciano a 2234 cm^{-1} (**c**), la vibración de estiramiento del grupo carbonilo característico del éster C=O a 1717 cm^{-1} y del enlace C-O-C de los grupos éster a 1136 cm^{-1} (**d**). La descripción del EGAN60 se encuentra reportada en el apartado 4.2. En la Tabla 5 se resumen las vibraciones características del pellet, el grupo funcional, número de onda y tipo de vibración.

Tabla 5. Vibraciones características del pellet

Señal	a	b	c	d
Enlace	O-H	- $\text{C}\equiv\text{N}$	- C=O	C-O-C
cm^{-1}	3404	2234	1717	1136
Tipo de vibración	Estiramiento	Estiramiento	Estiramiento	Estiramiento

4.4 Formación de Pellet

En la se muestran las relaciones másicas entre el polímero y aglutinante usadas experimentalmente (propuesta 1) y las reportadas en la bibliografía [42] (propuesta 2). Cabe señalar que, para formar pellets con la solución formado entre polímero, aglutinante y agua, es necesario que ésta tenga una consistencia aguada, de forma que pueda fluir en el tubo de adición, en este caso, una pipeta Pasteur. Por lo anterior, se eligió la propuesta 1, dado que la fluidez de la solución permitía su mejor dosificación.

Tabla 6 se muestran las relaciones másicas entre el polímero y aglutinante usadas experimentalmente (propuesta 1) y las reportadas en la bibliografía [42] (propuesta 2). Cabe señalar que, para formar pellets con la solución formado entre polímero, aglutinante y agua, es necesario que ésta tenga una consistencia aguada, de forma que pueda fluir en el tubo de adición, en este caso, una pipeta Pasteur. Por lo anterior, se eligió la propuesta 1, dado que la fluidez de la solución permitía su mejor dosificación.

Tabla 6. Relación Másica Aglutinante, Agua y Polímero

Materiales	Propuesta 1 experimental % masa	Relación en gramos	Propuesta 2 bibliografía % masa	Relación en gramos
Agua	95.09 %	30.0 g	86.14%	19.9 g
Polímero	4.46%	1.4 g	10.82%	2.5 g
Alginato de Sodio	0.446%	0.14 g	3.03% [43]	0.7 g

4.4.1 Efecto de la concentración de cloruro de calcio en el pellet

Una vez determinada la relación másica, se analizó el efecto de la concentración del cloruro de calcio en la formación de los pellets. Se realizó un diseño de experimentos no estadístico variando la concentración de cloruro de calcio en 5, 10, 15 y 20%. La variable de respuesta fue el porcentaje de remoción de fenol a partir de una solución acuosa de 500 ppm. La carga de adsorbato sobre el adsorbente (q), así como el porcentaje de remoción se resumen en la Tabla 7, donde el porcentaje de remoción es inversamente proporcional a la concentración de cloruro de calcio en la solución. Estudios realizados por Castillo en el 2017 determinaron que la concentración de cloruro de calcio es de suma importancia para la consistencia de los pellets. A mayor concentración de cloruro de calcio las microesferas presentan mayor firmeza. Asimismo, la formación de microesferas está directamente ligada a la concentración del polímero dado que la cantidad de polímero impide la conexión de las cadenas de alginato y consecuentemente disminuye el grado de reticulación. Del diseño de

experimentos se seleccionó la muestra M1 que fue preparada a una menor concentración de cloruro de calcio y reportó una mayor capacidad de adsorción.

Tabla 7. Resultados capacidad de adsorción con variación de concentración de CaCl₂

Muestra	Concentración de CaCl ₂	q (mg/g)	% Remoción
M1	5 %	22.36	37.47%
M2	10%	16.87	31.30%
M3	15%	15.43	29.40%
M4	20%	13.24	23.44%

4.4.2 Efecto del tiempo de inmersión en la solución de cloruro de calcio

De acuerdo a Lencina, en 2003 [44] el tiempo de inmersión en la solución de cloruro de calcio incrementa la dureza en el pellet, por lo que se estudió ese efecto en las propiedades del pellet como la densidad, factor de hinchamiento, la carga de adsorbato sobre el adsorbente y la dureza, estos resultados se muestran en la Tabla 8 en ésta encontramos 4 formulaciones a diferentes tiempos de inmersión (1, 6, 10, 24 horas sumergidas en cloruro de calcio).

La densidad del pellet se incrementa a un mayor tiempo de inmersión. Sin embargo, la densidad con respecto al factor de hinchamiento es inversamente proporcional, a una mayor densidad un menor grado de hinchamiento. Esto refleja que el tiempo de inmersión incrementa el grado de reticulación debido a la formación de un mayor número de puntos de unión en las cadenas poliméricas del alginato de sodio que impiden el estiramiento de éstas durante el hinchamiento. Por otra parte, se evaluó la capacidad de adsorción en una solución de fenol de 500 ppm en donde se determinó que a tiempos cortos aumenta la capacidad de adsorción ya que al incrementar el tiempo de inmersión se van cerrando los sitios disponibles

para la interacción entre adsorbato y adsorbente. Por último, la resistencia del polímero a una fuerza aplicada por compresión es un parámetro importante pero complejo de analizar, dado que depende de factores como la temperatura, el tiempo y velocidad de aplicación de la fuerza principalmente. Los resultados obtenidos muestran que cuando el tiempo de inmersión del pellet en la solución reticulante aumenta, la resistencia a la fuerza de compresión disminuye. Cabe destacar que, en el análisis realizado, la muestra no es sometida a la ruptura. Lo que ocurre, es una compresión hasta una distancia dada entre la base del equipo y el pistón, donde por las características de la muestra se puede presentar la ruptura. Al aumentar el tiempo de inmersión es probable que las cadenas internas del polímero se estén reticulando por difusión del cloruro de calcio al interior de los granos formados. Así, el polímero presenta una mayor resistencia a la fuerza por compresión cuando solo la capa externa se reticula, es decir, bajo tiempo de inmersión y el material es flexible, como lo corrobora el factor de hinchamiento. Conforme el tiempo de inmersión aumenta, hay una mayor cantidad de cadenas poliméricas reticuladas que reducen la elasticidad del pellet. Así, la resistencia a la fuerza por compresión es menor, como de igual manera se observa mediante la reducción del factor de hinchamiento. Esta información se puede observar de manera resumida en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados de Propiedades del pellet

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Hinchamiento (g agua /g polímero)	q (mg/g)	Dureza (kgf)
M1 (1 hora)	0.6447	8.32	25.59	4.7406
M2 (6 horas)	0.6617	8.24	19.87	2.9941
M3 (10 horas)	0.6619	7.04	19.46	1.4773
M4 (24 horas)	0.6623	6.64	16.67	/

4.5 Determinación de la concentración de fenol

En la Figura 11 *a* se muestra el barrido del espectro de UV/vis de 200 nm a 400 nm, donde se identifica que la máxima absorción se encuentra en 270 nm que de acuerdo a la bibliografía corresponde a la longitud de onda característica del fenol. En la Figura 11 *b* se

representa la absorbancia en función de la concentración usada para construir la curva de calibración. El ajuste de los datos reporta un coeficiente de correlación de 0.9998 lo cual indica que las concentraciones usadas (5 – 25 ppm) tienen un comportamiento lineal.

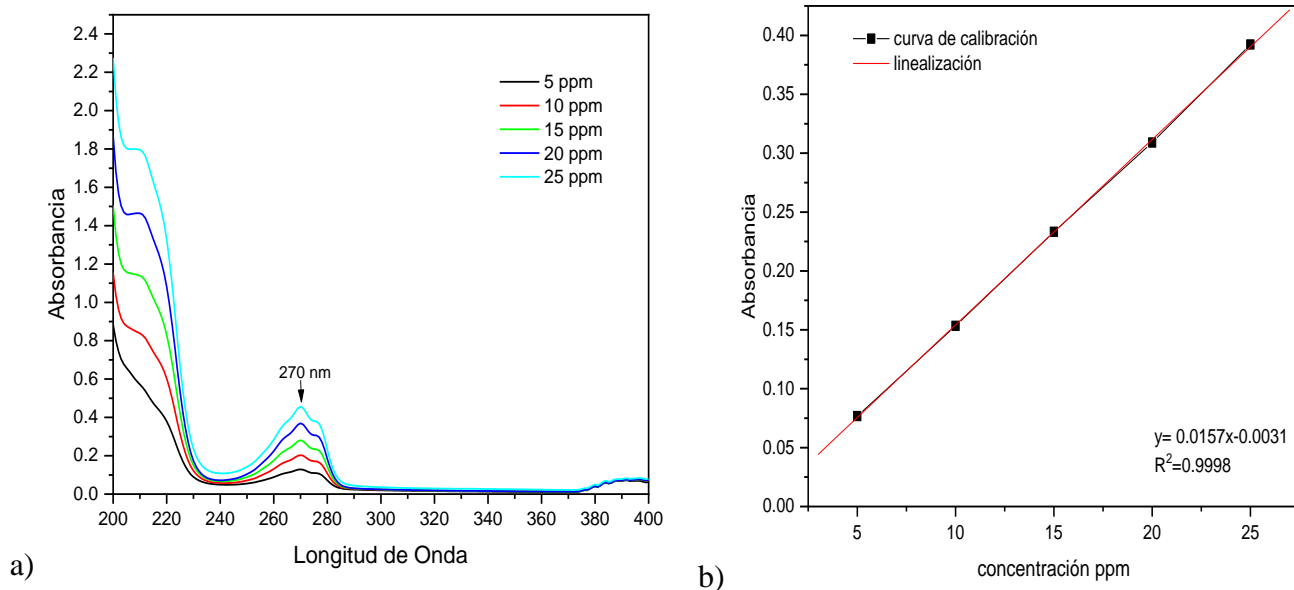


Figura 11. Espectro de absorción UV/vis de la solución de fenol: a) Barrido en todo el espectro de 200 nm a 400 nm y b) Curva de calibración para determinar la concentración de fenol.

4.6 Equilibrio de adsorción

En la Figura 12 se muestran los datos del equilibrio de adsorción en los pellets y pellet pulverizado. En la muestra pulverizada, el valor de la carga al equilibrio siempre es mayor que en el pellet, como se esperaba. Este resultado refleja que existe una resistencia a la transferencia de masa en el pellet, la cual se asocia a la dificultad de difusión del fenol hacia los sitios de adsorción en el pellet.

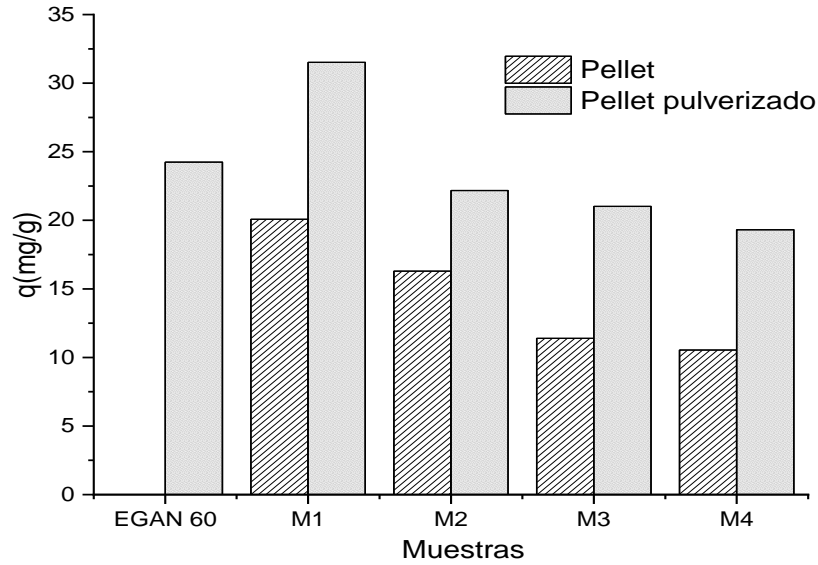


Figura 12. Datos de la carga de adsorbato sobre el adsorbente para los pellets y el pellet pulverizado

4.7 Isotermas de adsorción

En la Figura 13 se presenta la isoterma de fenol con el pellet pulverizado. Se observa que la concentración del adsorbato retenido en el sólido q_e en función de la concentración de la solución en el equilibrio C_e aumenta invariablemente, y que la carga máxima de fenol oscila alrededor de 46 mg/g.

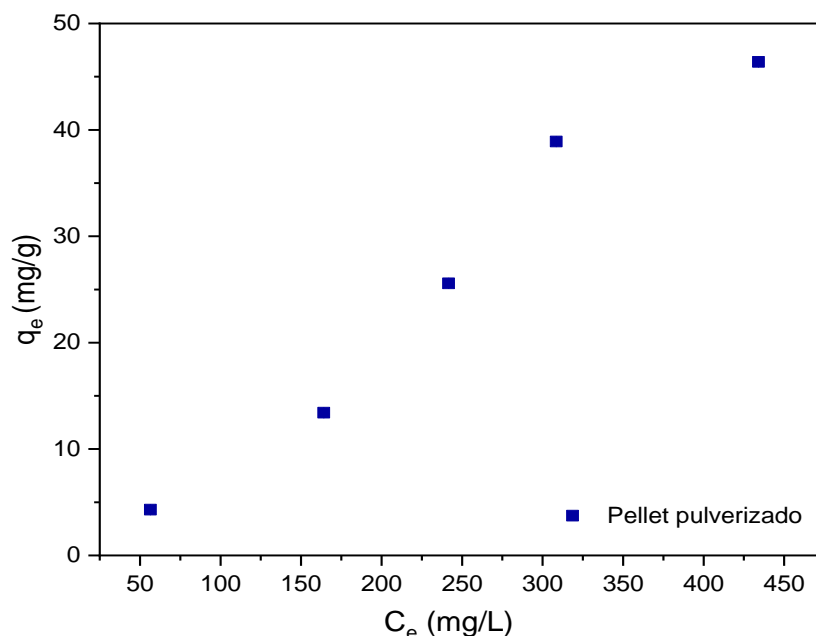


Figura 13. Isotherma en pellet pulverizado a 25°C y masa de 0.3 g

En la Tabla 9 se detallan los parámetros para la isoterma a 25°C, se observa un coeficiente de correlación de 0.6967 para la isoterma de tipo Langmuir, mientras que para la isoterma de Freundlich presenta un factor de correlación de 0.9885. Los parámetros muestran en el caso de K_F una de las constantes se ha utilizado como una medida relativa de la capacidad de adsorción éste puede definirse como el coeficiente de adsorción o distribución y representa la cantidad de fenol adsorbido para unidad de concentración en equilibrio. Por otra parte, n , la otra constante es un parámetro empírico que está asociado con la distribución de los iones de enlace sobre la superficie del adsorbente. En general $n > 1$ ilustra una intensidad alta y cuando $n < 1$ exhibe una intensidad baja. Del valor mostrado de n es mayor a uno lo que refleja que el proceso es favorable.

Tabla 9. Parámetros de isotermas de Freundlich y Langmuir a 25 °C

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	K_L , L.mg ⁻¹	q_e mg. g ⁻¹	R^2	K_F	n_F	R^2
Pellet pulverizado	0.0015	46.3871	0.6997	0.0308	1.2161	0.9885

Los resultados obtenidos de la regresión se presentan en la Figura 14. Se observa que los datos experimentales pueden reproducirse con el modelo de Freundlich en todo el intervalo de concentraciones estudiado. Ya que este modelo supone que la adsorción ocurre en multicapas sin un límite aparente de adsorción máxima, las adsorciones de sitios activos son heterogéneos y se asocia al fenómeno de quimisorción, donde los sitios activos son altamente energéticos debido a las interacciones intermoleculares. Resultados similares han sido reportados para el fenol como Djebbar, en 2012 [19] en fenol y Ming, en 2016[45] para colorantes.

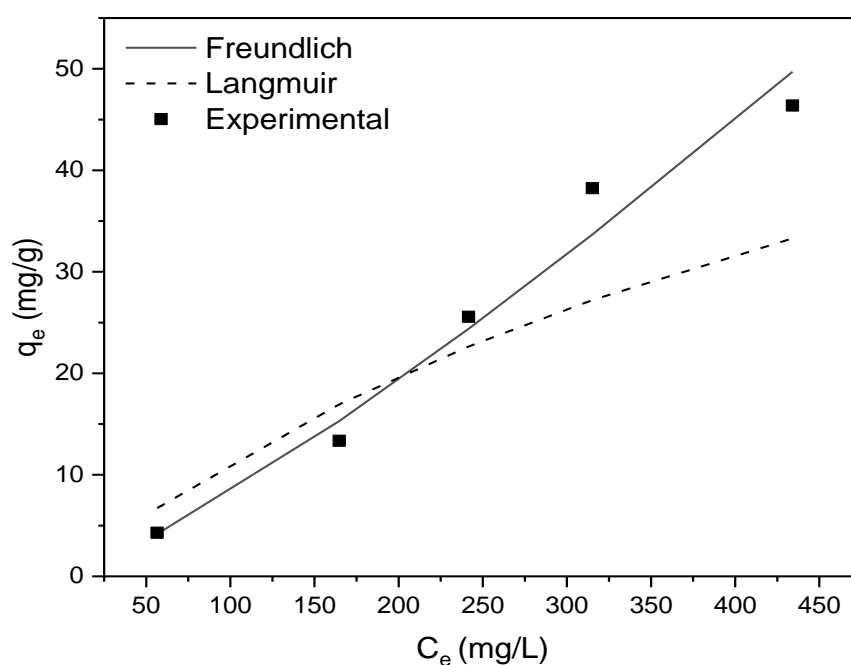


Figura 14. Ajuste de los datos experimentales a las isotermas de Freundlich y Langmuir a 25 °C para pellet pulverizado

4.8 Cinética de adsorción

A partir de la Ecuación 6 del modelo de pseudo primer orden y la Ecuación 7 del modelo de pseudo segundo orden se obtuvieron los valores de las constantes para cada modelo. Los valores se reportan en la Tabla 10. Basados en el coeficiente de correlación, los datos del modelo de primer orden no representan el fenómeno físico que ocurre entre el adsorbato y el adsorbente ya que presentan valores de 0.0309 a 0.4070.

El modelo cinético de pseudo segundo orden, describe los datos completos de la adsorción del fenol. Los coeficientes de correlación están por encima de 0.99 para todas las formulaciones y son superiores a las del modelo de pseudo primer orden. La adsorción corresponde a un mecanismo de quimisorción que es el paso limitante de la velocidad.

Tabla 10 Parámetros de modelos cinéticos en pellet pulverizado

Muestras	Pseudo Primer orden			Pseudo Segundo Orden		
	k_1 L.mg ⁻¹ .min ⁻¹	q_1^{cal} m gg ⁻¹	R^2	k_2 L.mg ⁻¹ .min ⁻¹	q_2^{cal} m gg ⁻¹	R^2
EGAN60	123.4567	0.3473	0.0964	0.0433	24.1545	0.9996
M1	106.3829	1.2561	0.3384	0.0177	31.0559	0.9996
M2	227.2727	0.342	0.0476	0.0413	22.0264	0.9997
M3	384.6153	0.2071	0.0309	0.1249	20.3665	0.9995
M4	72.9927	0.9471	0.4070	0.0270	19.2307	0.9986

En la Figura 15 se muestran las curvas cinéticas del polímero EGAN60 y las formulaciones M1 a M4 pulverizadas. Se puede apreciar que, para las formulaciones de 6, 10 y 24 horas se encuentran por debajo del nivel de remoción del polímero virgen EGAN60. La formulación M1 incrementa su capacidad de adsorción con relación al polímero EGAN60. Este resultado se atribuye a la contribución del agente aglutinante en la remoción de fenol, como lo reportan Pan y colaboradores en 2008 [45] quienes prepararon pellets a partir de un gel de N-isopropilacrilamida y alginato de sodio. Determinaron que, debido a las características hidrofílicas del alginato de sodio, la adsorción del fenol se ve favorecida. Hernández en 2018[46] realizó un nano compuesto de arcilla encapsulada en alginato de sodio y se obtuvieron resultados similares por el uso del alginato de sodio. Asimismo, la cinética de adsorción indica que el proceso es rápido, alcanzando el equilibrio alrededor de los primeros 30 minutos. Una tendencia similar fue reportada por Mallek, en 2018 [47] utilizando corcho granulado como adsorbente.

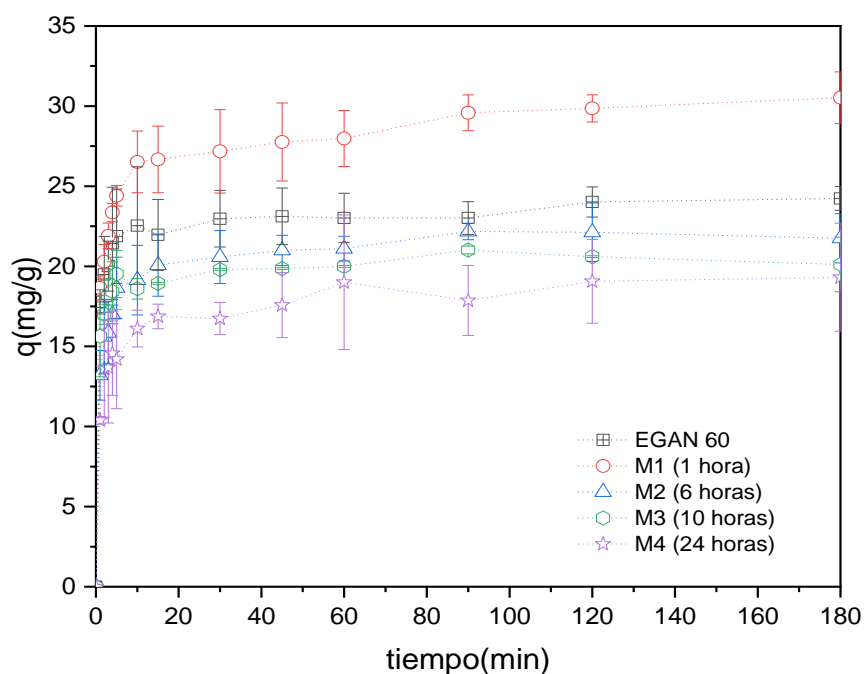


Figura 15. Cinética de adsorción con el polímero EGAN60 en forma de pellet y pellets pulverizados. Las condiciones experimentales fueron 25°C y concentración inicial de 500 ppm fenol

4.9 Efecto de la concentración inicial de fenol

La capacidad de adsorción se estudió a diferentes concentraciones de fenol manteniendo constante la masa del adsorbente. La Figura 16 muestra que la capacidad de adsorción aumenta directamente con el aumento de la concentración inicial de fenol. Esto debido a que la concentración proporciona la fuerza impulsora en el fenómeno de adsorción por obvias razones al aumentar ésta disminuye la resistencia al transporte de masa y existen mayores colisiones entre el adsorbato y adsorbente al igual que en estudios realizados por Che en 2011 [48] en colorantes y Arshadi en 2018 [49] en fosfatos.

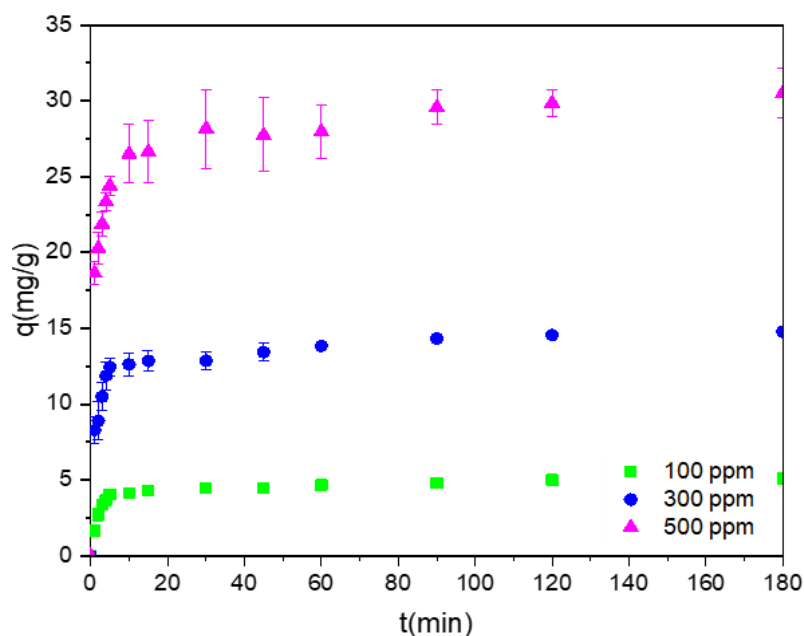


Figura 16. Efecto de la concentración inicial de fenol a 25°C y 0.3 g de adsorbente

Los parámetros cinéticos a las tres concentraciones 100, 300 y 500 ppm se reportan en la Tabla 11. En ésta se observa que la constante cinética decrece con el aumento de la concentración.

Tabla 11. Parámetros de modelo PSO a diferentes concentraciones

Concentración Inicial	K_2 $L.mg^{-1}.min^{-1}$	q_2^{cal} mgg^{-1}	R^2
100	0.0763	5.0813	0.9987
300	0.0359	14.7710	0.9992
500	0.0177	31.0559	0.9996

4.10 Efecto del tamaño de partícula en el coeficiente de difusión efectivo

Para determinar el efecto del tamaño de la partícula en la capacidad de adsorción se varió el tamaño del pellet. Los tamaños de partícula se midieron para diversas muestras y el resultado de la Tabla 12 corresponde a 20 mediciones.

Tabla 12. Pellet con diámetros diferentes

Pellet	Diámetro (mm)	D_{eff} (cm^2/min)	R^2
D_p	1.69	$1.54 \times 10^{-7} \pm 0.67 \times 10^{-7}$	0.989
D_g	2.72	$8.75 \times 10^{-8} \pm 1.12 \times 10^{-8}$	0.987

En la misma Tabla 12 se reportan los valores que se determinaron del coeficiente de difusión efectiva para los diferentes diámetros de partícula utilizados en este estudio.

El orden de magnitud nos muestra que los fenómenos difusivos son limitantes en el interior de la partícula. Los valores determinados para los coeficientes de difusividad efectiva para los diferentes diámetros de pellets son semejantes a los datos reportados en la literatura para diferentes adsorbentes. Liang y colaboradores en 1983 [50] reportaron un coeficiente de difusión superficial de $7.0E^{-8}$ (cm^2/s) para fenol con tamaño de partícula para el carbón activado de 0.30-0.42 mm. Pese a la diferencia entre tipos de adsorbentes, el valor del coeficiente de difusión es muy similar.

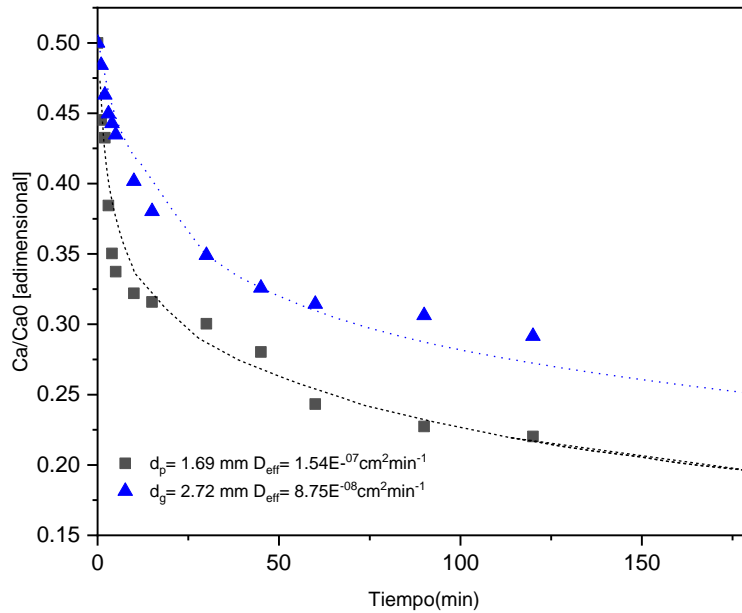


Figura 17. Efecto del diámetro de partícula sobre el decaimiento de la concentración de fenol

En la Figura 17 se puede observar una mayor adsorción de fenol para la partícula pequeña debido a disminución del tamaño de la partícula, resultados que se determinaron previamente. Este comportamiento es el esperado debido a que la velocidad de adsorción del fenol fue controlada por la difusión intra-partícula. Este mismo hallazgo fue reportado por Allen en 1997 [51], quien reporta el mismo comportamiento para colorantes sobre esfagno con tamaños de partícula entre 150-710 micrones.

4.11 Regeneración del material adsorbente EGAN 60 y pellets en un sistema por lotes

La Figura 18 muestra el número de ciclos que se realizó para el polímero EGAN60 en donde se puede evidenciar que en el segundo ciclo la eficiencia disminuye de un 100% a un 98% después del cuarto ciclo de regeneración la eficiencia de regeneración se mantiene constante. De manera análoga, el porcentaje de regeneración del pellet se ilustra en la Figura 19 donde las variaciones entre cada ciclo de regeneración son menores, en comparación con el polímero EGAN60 no-pelletizado.

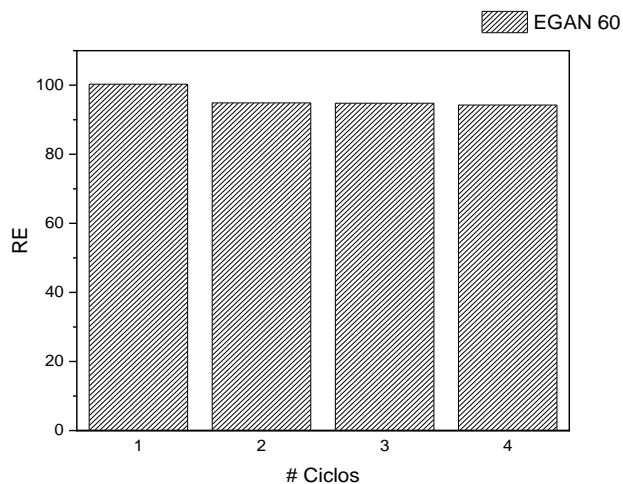


Figura 18. Regeneración de EGAN60.

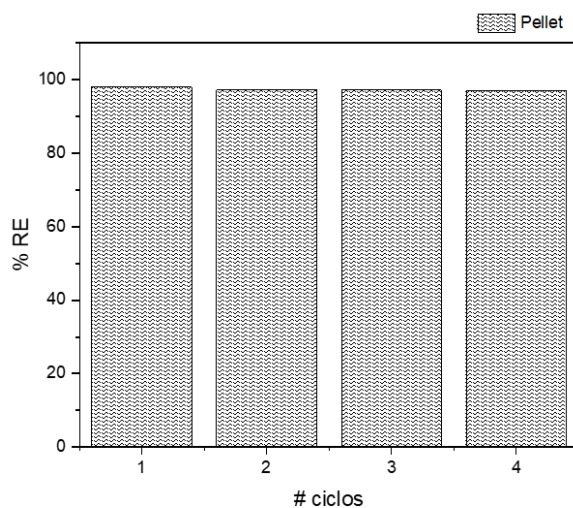


Figura 19. Regeneración de Pellet.

4.12 Propuesta mecanismo de interacción entre el pellet y el fenol

En la Figura 20 se observa la propuesta de interacción entre el pellet con la solución de fenol mediante el proceso de adsorción. En esta se observa que puede ocurrir una transesterificación del éster [52] (-COO-) de la red del copolímero alifático con el fenol formando un nuevo éster aromático (-COO-Ar) marcado en rojo, y liberando etilenglicol como subproducto.

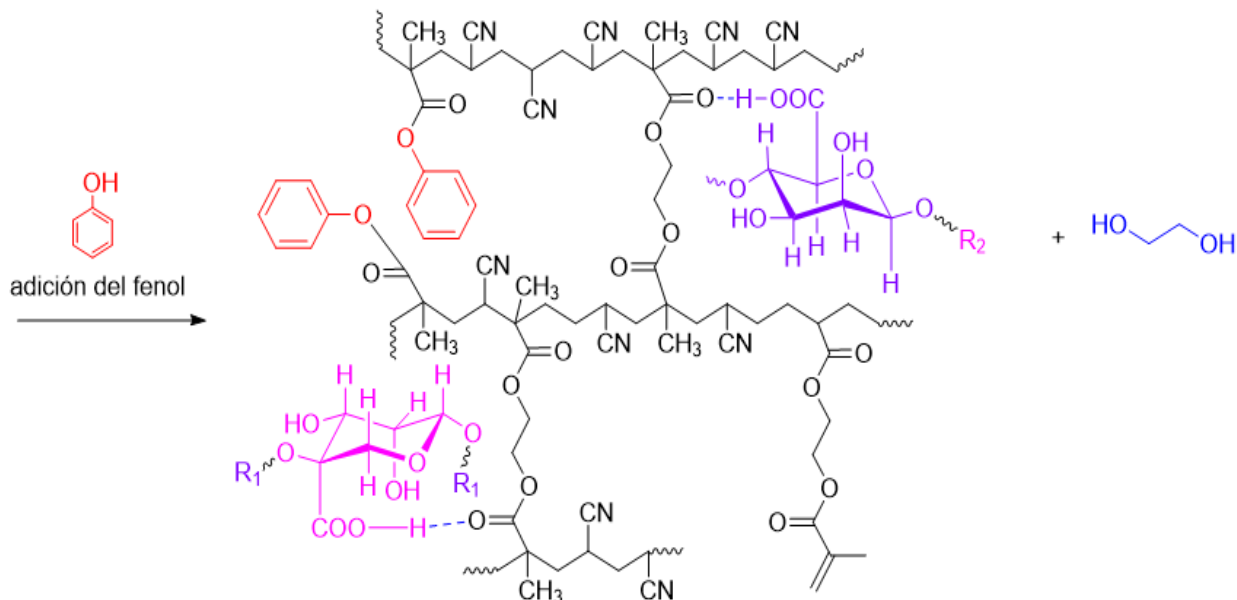


Figura 20. Propuesta de mecanismo de interacción entre el pellet y el fenol

En la Figura 21 se pueden observar los espectros de FTIR -ATR de los pellets que fueron usados y lavados para su uso nuevamente hasta los 3 ciclos de lavados; en éstos no se presenta algún cambio, sin embargo si se observa el espectro para el pellet usado con fenol no se aprecia la banda característica de O-H en el rango de 3300 cm^{-1} debido a que en el proceso la muestra fue sometida a calentamiento y posiblemente a una evaporación de fenol, por tal razón existe una nula presencia del alcohol que se forma como subproducto, además se puede asociar al tamaño de la molécula que se forma, provocando un impedimento estérico y por el rango de la escala no es posible observar la banda. Se observa la banda del enlace -CH₃ asociada al estiramiento a 2968 cm^{-1} (a), seguida de la banda de tipo estiramiento de la vibración del grupo ciano a 2307 cm^{-1} (b), la vibración de estiramiento del grupo carbonilo característico del éster C=O a 1734 cm^{-1} (c) y del enlace C-O-C de los grupos éster a 1145 cm^{-1} (d), finalmente se observa la banda en 700 cm^{-1} (d) se encuentra la banda de flexión del enlace -OH.

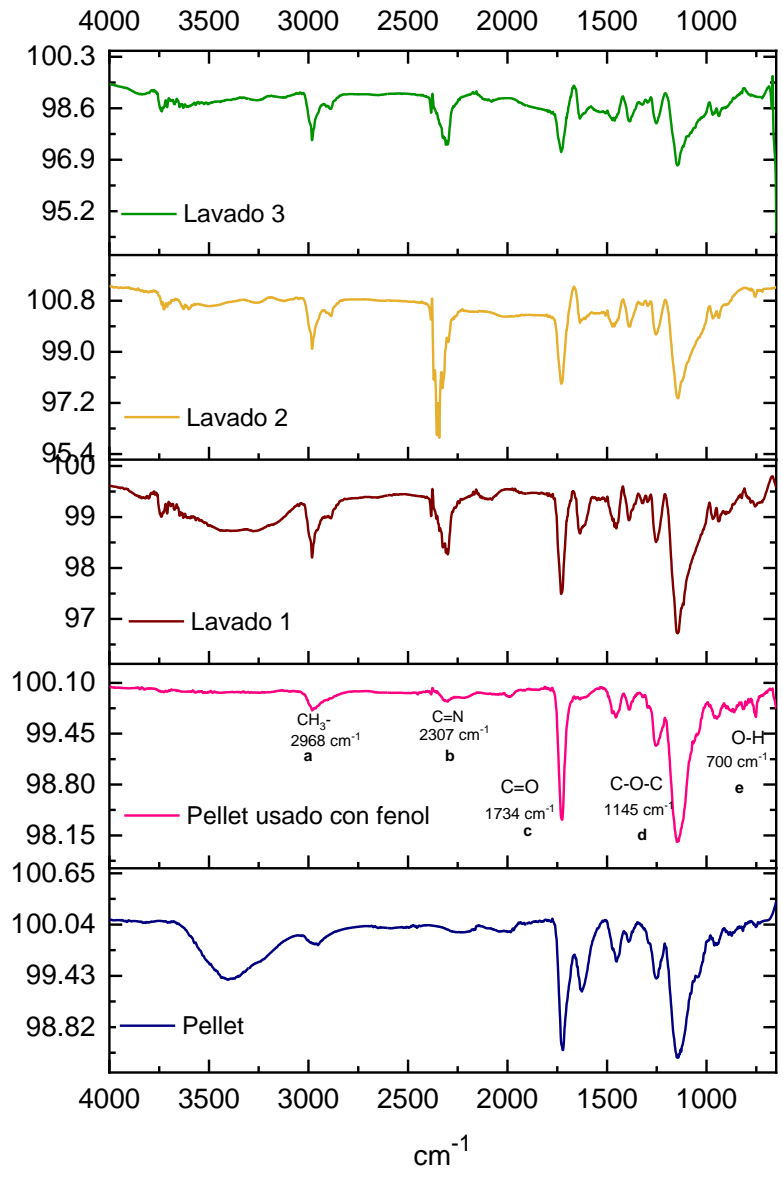


Figura 21. FTIR de etapa de regeneración del pellet

CONCLUSIONES

En el proceso de adsorción de fenol en el pellet se caracterizó en dos etapas. La primera consistió en la síntesis del material adsorbente EGAN60 siguiendo el procedimiento reportado en bibliografía, posteriormente la selección del agente aglutinante y la determinación de las condiciones para la formación de este. De esta primera etapa se puede concluir lo siguiente:

- ✓ Se identificaron los grupos funcionales presentes y se corroboraron con los reportados de acuerdo con la caracterización del material adsorbente EGAN60 mediante FTIR-ATR.
- ✓ Se sintetizaron pellets con una forma definida y homogénea a partir de alginato de sodio y el polímero EGAN60.
- ✓ Se determinó la relación másica apropiada para la formación de los pellets.

En la segunda etapa se llevó a cabo el estudio del material adsorbente conformado como pellet, se realizaron pruebas físicas al material, se llevaron a cabo experimentos de adsorción al equilibrio, cinética de adsorción y se determinaron los parámetros difusivos, así como la capacidad de regeneración del material. Las conclusiones de esta etapa son:

- ✓ Se propusieron cuatro formulaciones a diferentes tiempos de inmersión en la solución de CaCl_2 a los cuales se les determinaron capacidad de adsorción y dureza. Se determinó que el tiempo de inmersión en la solución es un factor predominante respecto a las propiedades del pellet como factor de hinchamiento, dureza y capacidad de adsorción.
- ✓ Se determinó, con base en la capacidad de adsorción, la dureza en el material y el factor de hinchamiento, que la mejor formulación es la de 1 hora dado que aumenta la capacidad de adsorción del material.
- ✓ Los datos cinéticos se ajustaron a un modelo de pseudo-segundo orden.

- ✓ La isoterma de Freundlich es la que describe el proceso de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente.
- ✓ Se determinó el coeficiente de difusión para dos diámetros de partícula. La capacidad de adsorción es mayor para la partícula pequeña.
- ✓ La regeneración del material se mantiene alrededor del 98% para el polímero EGAN60 y para el pellet.

Algunas perspectivas del trabajo se describen a continuación:

- ✓ El siguiente paso sería evaluar la eficiencia del material en una columna a flujo continuo.
- ✓ Evaluar la eficiencia del material de acuerdo con la selectividad del material con otros compuestos fenólicos.
- ✓ Proponer alguna simulación del proceso en columna y comparar los resultados con los valores obtenidos experimentalmente.
- ✓ Realizar la caracterización del pellet para determinar área superficial, TG, porosidad por mencionar algunos.

ANEXO 1

Método de colocación ortogonal

Colocación ortogonal es una técnica atractiva debido a que produce la formulación de soluciones simples, es aplicable a modelos de procesos no lineales y con expansiones de pocos términos reduciendo la necesidad de tiempo de procesamiento en simulación de procesos. El método de colocación ortogonal es una técnica eficiente para resolver ecuaciones diferenciales parciales (EDP) que describen problemas de transporte (transferencia de momento, calor y masa) ajustando una solución prueba en puntos seleccionados. El cual se basa en la aproximación de una función compleja utilizando otras funciones más simples, las funciones de aproximación más comunes son los polinomios, sin embargo, también pueden ser utilizadas funciones trigonométricas, exponenciales y racionales. En este caso la solución se expande en una serie de funciones conocidas con coeficientes desconocidos, como se muestra a continuación:

$$Y(u) = Y_0(u) + \sum_{j=1}^N a_j Y_j(u) \quad \text{Ecuación 27}$$

La solución prueba es de un orden de aproximación N , con parámetros a indeterminados y una combinación lineal de funciones $Y_j(u)$ conocidas. Los parámetros a_j son determinados en N puntos, donde se sabe que la función prueba satisface la ecuación que define el modelo del proceso, las condiciones de frontera e iniciales.

En problemas como la difusión y la reacción en el grano de un catalizador esférico o cilíndrico o la reacción en un reactor de lecho compacto cilíndrico la solución es simétrica alrededor del centro del grano. En este caso es deseable incluir esta simetría en la función de prueba porque se reduce el número de incógnitas.

Colocación ortogonal para sistemas simétricos

Teniendo en cuenta lo anterior se toma en consideración la simetría del sistema, en tal caso se considera únicamente las potencias pares de r y las impares son excluidas. Por lo que, al incluir esta información para la elección de la función, se construyen polinomios que son función de r^2 , por lo que se expresa de la siguiente forma:

$$Y(r^2) = Y(1) + (1 + r^2) \sum_{j=1}^N a_j P_j(r^2) \quad \text{Ecuación 28}$$

Donde N es el número de puntos de colocación internos y los puntos de colocación de las raíces $P_j(r^2) = 0$, como se mencionó antes $P_j(r^2)$ es una familia de polinomios ortogonales que son de tipo Legendre, los cuales por naturaleza satisfacen la condición de ortogonalidad, la cual es presentada mediante la siguiente expresión:

$$\int_0^1 W(r^2) P_K(r^2) P_M(r^2) r^{a-1} dr = 0 \quad \text{Ecuación 29}$$

Donde a toma valores de 1, 2 y 3 para placa plana (coordenadas cartesianas), cilindro y esfera respectivamente, $W(r^2)$ es la función de peso específica para cada polinomio la cual está definida como:

$$W(r^2) = (r^2)^\beta (1 - r^2)^\alpha \quad \text{Ecuación 30}$$

Para la cual $P_N(r^2) = P_N^{\alpha, \beta}(r^2)$ en donde α y β son parámetros característicos de los polinomios. En donde $Y(r^2)$ puede ser simplificada a la forma:

$$Y(r^2) = \sum_{j=1}^N b_j P_{j-1}(r^2) \quad \text{Ecuación 31}$$

La cual se puede expresar mediante la siguiente expresión:

$$Y(r^2) = \sum_{j=1}^{N+1} d_j X^{2j-2} \quad \text{Ecuación 32}$$

A partir de esta ecuación se puede determinar la primera y segunda derivada de la ecuación $Y(r^2)$, reordenando estas expresiones de forma matricial la función de Y queda de la siguiente manera:

$$\frac{dY}{dr} = \sum_{j=1}^{N+1} A_{i,j} Y_j \quad \text{Ecuación 33}$$

$$\frac{d^2Y}{dr^2} = \sum_{j=1}^{N+1} B_{i,j} Y_j \quad \text{Ecuación 34}$$

En donde A y B son calculadas mediante el programa reportado por Villadsen y Michelsen. Lo que nos permite aproximar a una ecuación diferencial en un sistema de ecuaciones algebraicas lineales (o no lineales) cuyas incógnitas serán las soluciones en cada punto de colocación.

Solución al sistema de ecuaciones

Se parte del modelo de difusión en la partícula Ecuación 18 para la fase sólida se tiene:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_s}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_s}{\partial t} = \varepsilon_p \text{Def}f \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \quad \text{Ecuación 35}$$

La cual es una ecuación diferencial parcial (EDP) teniendo como variables independientes al tiempo y la posición radial dentro de la partícula.

Y se conoce el modelo para la fase fluida, donde está dada por la Ecuación 20, la cual es una ecuación diferencial ordinaria (EDO) teniendo solo una variable independiente que es el tiempo.

$$\frac{dC_f}{dt} = \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\right) K_L A_V (C_s - C_f) \quad \text{Ecuación 36}$$

Para la solución del sistema de ecuaciones el primer paso es aplicar el método de colocación ortogonal para transformar la EDP en EDO discretizando la ecuación al dimensionalizar la variable independiente “r”.

$$\xi = \frac{r}{R_p} \quad \text{Ecuación 37}$$

Adimensionalizando la Ecuación 18 se tiene la siguiente expresión:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_s}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{Def f}{R_p^2} \left(\frac{2}{\xi} \frac{\partial C_s}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 C_s}{\partial \xi^2} \right) - \rho_p \frac{\partial q_s}{\partial t} \quad \text{Ecuación 38}$$

Aplicando colocación ortogonal de residuos ponderados en donde se tiene la siguiente ecuación:

$$Y(u) = Y_0(u) + \sum_{j=1}^N a_j Y_j(u) \quad \text{Ecuación 39}$$

De acuerdo al sistema que es una partícula porosa se utiliza un polinomio simétrico de acuerdo a la Ecuación 28.

$$Y(r^2) = Y(1) + (1 + r^2) \sum_{j=1}^N a_j P_j(r^2) \quad \text{Ecuación 40}$$

De acuerdo a la forma de a toma el valor de 2 y la ecuación peso queda de la siguiente forma:

$$W(r^2) = (r^2)^\beta (1 - r^2)^\alpha \quad \text{Ecuación 41}$$

Donde α y β son parámetros característicos de los polinomios, para nuestro caso α y β ambos valores son 0.

Expresado en forma matricial se tiene la siguiente expresión:

$$Y(r^2) = \sum_{j=1}^{N+1} d_j X^{2j-2} \quad \text{Ecuación 42}$$

A partir de esta ecuación se puede determinar la primera y segunda derivada tenemos:

$$\frac{dY}{dr} = \sum_{j=1}^{N+1} A_{i,j} Y_j \quad \text{Ecuación 43}$$

$$\frac{d^2Y}{dr^2} = \sum_{j=1}^{N+1} B_{i,j} Y_j \quad \text{Ecuación 44}$$

Retomando el sistema de ecuaciones y haciendo sustitución de la primera y segunda derivada y tomando en cuenta las condiciones de frontera se tiene las siguientes expresiones:

$$\varepsilon_p \frac{dC_s}{dt} = \varepsilon_p \frac{Def f}{R_p^2} \left(\frac{2}{\xi} \sum_{j=1}^{N+1} A_{ij} C_{nsj} + \sum_{j=1}^{N+1} B_{ij} C_{nsj} \right) - \rho_p \frac{\partial q_s}{\partial t} \quad \text{Ecuación 45}$$

$$\text{C.I} \quad \frac{\partial C_{ns}}{\partial \xi} = 0 \quad \xi = 0 \quad \sum_{j=1}^{N+1} A_{ij} C_{nsj} = 0 \quad \text{Ecuación 46}$$

$$\text{C.F} \quad -\frac{Def f}{R^2} \sum_{j=1}^{N+1} A_{ij} C_{nsj} = (1 - \varepsilon_b) K_L (C_{ns} - C_n) \quad \text{Ecuación 47}$$

Una vez teniendo el sistema de ecuaciones ordinarias se resolvió mediante Runge - Kutta de orden 4, para tener una máxima aproximación para obtener la solución del sistema de ecuaciones. Con esta aproximación se determinó la concentración en el sólido y en el fluido y para la determinación del coeficiente de difusión se establece una función objetivo la cual se minimizó mediante la sumatoria de los cuadrados teniendo los valores teóricos y los valores experimentales mediante la siguiente expresión:

$$\sum (C_{nexp} - C_{nteórico})^2$$

Ecuación 48

ANEXO 2

Estimación de

Parámetros

La estimación de parámetros es el procedimiento utilizado para conocer las características de un parámetro poblacional, a partir del conocimiento de la muestra. Con una muestra aleatoria, de tamaño n , podemos efectuar una estimación de un valor de un parámetro de la población tomando como referencia un intervalo de confianza en donde sabemos que está un parámetro, con un nivel de confianza específico y el error de estimación admisible.

En este sentido el método de Levenberg-Marquardt (MLM) es un método iterativo para resolver problemas no lineales de estimación de parámetros mediante mínimo cuadrados. Dado un conjunto de *mpares* de datos empíricos (x_i, y_i) de variables independientes y dependientes, encuentre los parámetros β de la curva del modelo $f(x, \beta)$ de modo que la suma de los cuadrados de las desviaciones $S(\beta)$ se minimice:

$$\hat{\beta} \in \operatorname{argmin}_{\beta} S(\beta) \equiv \operatorname{argmin}_{\beta} \sum_{i=1}^m [y_i - f(x_i, \beta)]^2 \quad \text{Ecuación 49}$$

Para realizar el proceso iterativo y comenzar con la minimización se debe proporcionar una estimación inicial del vector de parámetros β . En cada paso de iteración, el vector parámetro β se reemplaza por una nueva estimación $\beta + \delta$. Para determinar δ , la función $f(x_i, \beta + \delta)$ se aproxima por su Linealización:

$$f(x_i, \beta + \delta) \approx f(x_i, \beta) + J_i \delta_i \quad \text{Ecuación 50}$$

Donde J_i , es la matriz de Jacobianos de la respuesta y j con respecto al parámetro β .

$$J_i = \frac{\partial f(x_i, \beta)}{\partial \beta} \quad \text{Ecuación 51}$$

El resultado obtenido se compara con el valor obtenido experimentalmente, la elección de la probabilidad es de 95% por lo que $\alpha = 0.05$. Otra prueba estadística práctica está dada por el intervalo de confianza de los parámetros estimados. Este intervalo delimita el rango en el cual el valor óptimo de β se encuentra en un nivel de probabilidad seleccionado de $1 - \alpha$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Aurora, “La contaminación del Agua,” *Agosto 25*, 2015. [Online]. Available: <http://ecolisima.com/la-contaminacion-del-agua/>. [Accessed: 08-Jan-2020].
- [2] ECU-RED, “Contaminación de las aguas.” [Online]. Available: https://www.ecured.cu/Contaminación_de_las_aguas#Clasificaci.C3.B3n_de_la_contaminaci.C3.B3n. [Accessed: 07-Jan-2020].
- [3] “Todo sobre el Fenol | QuimiNet.com.” [Online]. Available: <https://www.quiminet.com/articulos/todo-sobre-el-fenol-22466.htm>. [Accessed: 26-May-2019].
- [4] D. Prato, “Tratamiento de aguas residuales industriales fenólicas sintéticas mediante procesos avanzados de oxidación,” *Univ. Iberoam.*, p. 148, 2007.
- [5] J. Chen, W. H. Rulkens, and H. Bruning, “Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters,” *Water Sci. Technol.*, vol. 35, no. 4, pp. 231–238, 1997, doi: 10.1016/S0273-1223(97)00030-9.
- [6] P. Olguin-Lora, L. Puig-Grajales, and E. Razo-Flores, “Inhibition of the acetoclastic methanogenic activity by phenol and alkyl phenols,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 24, no. 8, pp. 999–1006, 2003, doi: 10.1080/09593330309385638.
- [7] G. Buitrón, M. E. Schoeb, and J. Moreno, “Automated sequencing batch bioreactor under extreme peaks of 4-chlorophenol,” *Water Sci. Technol.*, vol. 47, no. 10, pp. 175–181, 2003, doi: 10.2166/wst.2003.0568.
- [8] S. P. Parra, “Coupling of Photocatalytic and Biological Processes As a Contribution To the Detoxification of Water : Catalytic and Technological Aspects,” vol. 2470, pp. 1–170, 2001.
- [9] O. Hamdaoui and E. Naffrechoux, “Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, pp. 381–394, 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.021.
- [10] Q. Wang, H. Li, J. H. Yang, Q. Sun, Q. Li, and J. Yang, “Iron phthalocyanine-graphene donor-acceptor hybrids for visible-light-assisted degradation of phenol in the presence of H₂O₂,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 192, pp. 182–192, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.03.047.
- [11] Y. Liu, Y. Zhu, J. Xu, X. Bai, R. Zong, and Y. Zhu, “Degradation and mineralization mechanism of phenol by BiPO₄ photocatalysis assisted with H₂O₂,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142–143, pp. 561–567, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.05.049.

- [12] G. González, G. Herrera, M. T. García, and M. Peña, “Biodegradation of phenolic industrial wastewater in a fluidized bed bioreactor with immobilized cells of *Pseudomonas putida*,” *Bioresour. Technol.*, vol. 80, no. 2, pp. 137–142, 2001, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00076-1.
- [13] J. A. Galicia-Aguilar, J. D. Santamaría-Juárez, M. López-Badillo, M. Sánchez-Cantú, and J. L. Varela-Caselis, “Synthesis and characterization of AN / EGDMA-based adsorbents for phenol adsorption,” *React. Funct. Polym.*, vol. 117, no. May, pp. 112–119, 2017, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2017.06.007.
- [14] R. E. Treybal, *Operaciones de Transferencia de Masa*, 2da Edición. 2008.
- [15] P. Wankat, “Ingeniería de procesos de separación,” *Ing. procesos Sep.*, no. 1, pp. 41–53, 2008.
- [16] A. S. Faust, W. A. Leonard, C. Curtis, and M. Louis, *Principio de Operaciones Unitarias*, Segunda. 2006.
- [17] H.-J. Walther, “Carbon Adsorption Handbook. Edited by P. N. Cheremisinoff and F. Ellerbusch. Second Printing. USA, Michigan, Collingwood. Ann Arbor Science Publishers, 1980, 1054 S., 393 Abb. ISBN 0-250-40236-X,” *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, vol. 11, no. 1, pp. 22–22, 1983, doi: 10.1002/aheh.19830110106.
- [18] G. Issabayeva, S. Y. Hang, M. C. Wong, and M. K. Aroua, “A review on the adsorption of phenols from wastewater onto diverse groups of adsorbents,” 2017.
- [19] M. Djebbar, F. Djafri, M. Bouchekara, and A. Djafri, “Adsorption of phenol on natural clay,” *Appl. Water Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 77–86, 2012, doi: 10.1007/s13201-012-0031-8.
- [20] G. Perot and M. Guisnet, “Advantages and disadvantages of zeolites as catalysts in organic chemistry,” *J. Mol. Catal.*, vol. 61, no. 2, pp. 173–196, Aug. 1990, doi: 10.1016/0304-5102(90)85154-A.
- [21] A. W. Trochimczuk, M. Streat, and B. N. Kolarz, “Highly polar polymeric sorbents,” *React. Funct. Polym.*, vol. 46, no. 3, pp. 259–271, Jan. 2001, doi: 10.1016/S1381-5148(00)00056-0.
- [22] Ramírez Rendón Enrique Jafet, “Determinación de la curva de ruptura de adsorción de fenol con polímeros a base de EGDMS,” BUAP, 2017.
- [23] P. Shailendra and A. Shikha, “Natural Binding Agents in Tablet Formulation,” *Int. J. Pharm. Biol. Arch.*, vol. 3, no. 3, pp. 466–473, 2012, doi: ISSN 0976 – 3333.
- [24] V. C. M. Guadalupe, C. V. Cintya, and B. de la C. Patricia, “Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales,” vol. 16, pp. 55–73, 2016.
- [25] L. V. Cristóbal, “Terminología Básica Utilizada en polímeros.”

- [26] O.-R. Arndt and P. Kleinebudde, "Influence of binder properties on dry granules and tablets," *Powder Technol.*, vol. 337, pp. 68–77, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2017.04.054.
- [27] N. Hamdi, M. I. Ben, and Ezzeddine Srasra, "Production of geopolymer binders using clay minerals and industrial wastes," *Comptes rendus - Chim.*, no. xxxx, 2018, doi: 10.1016/j.crci.2018.11.010.
- [28] G. Zoubari, R. Ali, and A. Dashevskiy, "Water-soluble and -insoluble polymers as binders for pellet preparation by extrusion / spheronization," *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 49, no. October 2018, pp. 1–5, 2019, doi: 10.1016/j.jddst.2018.10.030.
- [29] M. Liu, X. Li, Y. Du, and R. Han, "Adsorption of methyl blue from solution using walnut shell and reuse in a secondary adsorption for Congo red," *Bioresour. Technol. Reports*, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.BITEB.2018.11.006.
- [30] E. Igberase and P. O. Osifo, "Mathematical modelling and simulation of packed bed column for the efficient adsorption of Cu(II) ions using modified bio-polymeric material," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 3, p. 103129, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103129.
- [31] X. Liu *et al.*, "Insight into the impact of interaction between attapulgite and graphene oxide on the adsorption of U(VI)," *Chem. Eng. J.*, vol. 343, pp. 217–224, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.02.113.
- [32] M. H. El-Naas, S. Al-Zuhair, and M. A. Alhajja, "Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon," *Chem. Eng. J.*, vol. 162, no. 3, pp. 997–1005, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.07.007.
- [33] J. Teixeira, L. Horta-romarís, M. Abad, P. Costa, and S. Lanceros-méndez, "Piezoresistive response of extruded polyaniline / (styrene-butadiene-styrene) polymer blends for force and deformation sensors," *Mater. Des.*, vol. 141, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2017.12.011.
- [34] W. D. Chen, X. Y. Dong, and Y. Sun, "Analysis of diffusion models for protein adsorption to porous anion-exchange adsorbent," *J. Chromatogr. A*, vol. 962, no. 1–2, pp. 29–40, 2002, doi: 10.1016/S0021-9673(02)00466-1.
- [35] C. O. Castillo-Araiza, G. Che-Galicia, A. Dutta, G. Guzmán-González, C. Martínez-Vera, and R. S. Ruíz-Martínez, "Effect of diffusion on the conceptual design of a fixed-bed adsorber," *Fuel*, vol. 149, pp. 100–108, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.09.023.
- [36] N. A. Lazo José, "Síntesis Y Caracterización De Arcillas Organofílicas Y Su Aplicación Como Adsorbentes Del Fenol," *Rev. la Soc. Química del Perú*, vol. 74, no. 1, pp. 3–19, 2008.
- [37] Y. . Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochem.*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, Jul. 1999, doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.

- [38] X. Xia, H. Xiao, Z. Yang, X. Xie, and J. Bhimani, "Pelletization Characteristics of the Hydrothermal Pretreated Rice Straw with Added Binders," *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 43, no. 9, pp. 4811–4820, 2018, doi: 10.1007/s13369-018-3131-4.
- [39] Z. Radeva, E. Lukas, and S. Aman, "Influence of the pelletizing process parameters on the breakage behaviour of the received alumina oxide pellets," *Granul. Matter*, vol. 20, no. 2, p. 23, May 2018, doi: 10.1007/s10035-018-0790-5.
- [40] L. Liu, Y. Wan, Y. Xie, R. Zhai, B. Zhang, and J. Liu, "The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads," *Chem. Eng. J.*, vol. 187, pp. 210–216, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.01.136.
- [41] L. Wang, Y. Hou, X. Zhong, J. Hu, F. Shi, and H. Mi, "Preparation and catalytic performance of alginate-based Schiff Base," *Carbohydr. Polym.*, vol. 208, no. November 2018, pp. 42–49, 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.12.062.
- [42] B. Gendensuren and E. Oh, "Dual-crosslinked network binder of alginate with polyacrylamide for silicon / graphite anodes of lithium ion battery," *J. Power Sources*, vol. 384, no. January, pp. 379–386, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.009.
- [43] Taylor D.W, "Functionalized polymers and their applications," *J. Linguist. Anthropol.*, vol. 1, no. 2, p. 60, 1991, doi: 10.1525/jlin.1991.1.2.240.
- [44] M. (Universidad N. del S. Soledad Lencina, "Síntesis y caracterización de Hidrogeles De alginato y N-isopropilacrilamida para aplicaciones biomédicas," pp. 11–14, 2013.
- [45] Z. W. Ming, C. J. Long, P. B. Cai, Z. Q. Xing, and B. Zhang, "Synergistic adsorption of phenol from aqueous solution onto polymeric adsorbents," *J. Hazard. Mater.*, vol. 128, no. 2–3, pp. 123–129, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.036.
- [46] K. A. Hernández-hernández *et al.*, "Applied Clay Science Preparation of nanocomposites for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions," *Appl. Clay Sci.*, vol. 157, no. January, pp. 212–217, 2018, doi: 10.1016/j.clay.2018.01.020.
- [47] M. Mallek, M. Chtourou, M. Portillo, H. Monclús, K. Walha, and V. Salvadó, "Granulated cork as biosorbent for the removal of phenol derivatives and emerging contaminants," *J. Environ. Manage.*, vol. 223, no. May, pp. 576–585, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.06.069.
- [48] G. Che-Galicia, "Remoción de un colorante de los efluentes de la industria textil mediante adsorción en una zeolita natural," UAM, 2011.
- [49] M. Arshadi, M. K. Abdolmaleki, H. Eskandarloo, M. Azizi, and A. Abbaspourrad, "Synthesis of Highly Monodispersed, Stable, and Spherical NZVI of 20–30 nm on Filter Paper for the Removal of Phosphate from Wastewater: Batch and Column Study," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, pp. 11662–11676, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b01885.

- [50] W. J. Weber and S. Liang, "A dual particle-diffusion model for porous adsorbents in fixed beds," *Environ. Prog.*, vol. 2, no. 3, pp. 167–175, 1983, doi: 10.1002/ep.670020308.
- [51] S. J. Allen, L. J. Whitten, M. Murray, O. Duggan, and P. Brown, "The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 68, no. 4, pp. 442–452, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<442::AID-JCTB643>3.0.CO;2-2.
- [52] P. Liu, M. Derchi, and E. J. M. Hensen, "Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over MgAl mixed oxide catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 467, pp. 124–131, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.07.020.