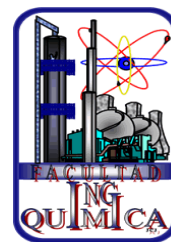




Benemérita Universidad Autónoma de Puebla



Facultad de Ingeniería Química

“REMOCIÓN DE FENOL EN FASE ACUOSA CON PERLAS A
BASE DE ALGINATO DE SODIO Y POLÍMERO
ADSORBENTE EGAN80”

Tesis para obtener el grado de:

Ingeniero Químico

Presenta:

Fernando Joaquín Ramírez Osorio

Director de tesis:

Dr. José Alberto Galicia Aguilar

Co director de tesis:

M. I. Q. Anahí González López

Puebla, Pue. Diciembre del 2025



BUAP

Oficio No. FIQ/AC/181/2025
Asunto: Registro de Tema de Tesis.

C. FERNANDO JOAQUÍN RAMÍREZ OSORIO
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN
INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Química cuyo título es el siguiente:

"REMOCIÓN DE FENOL EN FASE ACUOSA CON PERLAS A BASE DE ALGINATO DE SODIO Y POLÍMERO ADSORBENTE EGAN80"

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: Dr. José Alberto Galicia Aguilar.

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO**

Atentamente
"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"
H. Puebla de Z., a 15 de Octubre de 2025

Grande

Dr. Rubén Jonatan Aranda García
Secretario Académico



C.c.p. Director de Tesis: Dr. José Alberto Galicia Aguilar.
C.c.p. Archivo.

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C. P. 72590
(222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251

Agradecimientos

A la Facultad de Ingeniería Química, por el espacio académico que brindó a mi formación profesional y por sentar las bases necesarias para la consolidación de este proyecto.

Al Dr. José Alberto Galicia Aguilar, por la confianza brindada, por su acompañamiento y su disposición para guiar cada etapa de esta investigación. Su experiencia y criterio académico fueron invaluable para fortalecer la calidad del trabajo final.

A la M. I. Q. Anahí González López, por sus consejos y aportaciones puntuales, por su apoyo constante y disposición en todas las etapas del desarrollo de este trabajo.

A la Dra. Maribel López Badillo, por el tiempo dedicado a la revisión y análisis, por sus observaciones y sugerencias que contribuyeron de manera significativa del documento final.

Al Dr. Adan Luna Flores, por su tiempo dedicado a la revisión y análisis, por su retroalimentación proporcionada que permitió fortalecer el contenido de esta investigación.

A la VIEP, por la beca otorgada para la culminación de este trabajo.

Dedicatorias

A mi padre, Joaquín, quien me ha brindado su apoyo incondicional a pesar de la distancia. Su manera de afrontar los retos fue una referencia permanente durante el desarrollo de este trabajo, el cual es un resultado de su acompañamiento y de las enseñanzas compartidas a lo largo del camino.

A mi madre, Rosario, por su apoyo incondicional, su paciencia, durante todo este camino académico, por su motivación fundamental para continuar avanzando día con día, por transmitirme paz y tranquilidad en los momentos de mayor exigencia.

A mis hermanos, Josseline, Jimena, Oliver, Jostin, Jacob, Gisselle y Valeria, quienes son los pilares de mi vida y son la razón para superarme día con día, por cada momento vivido y por todo el apoyo. Este logro también les pertenece por formar parte esencial de este proceso.

A Marian, cuya presencia constante, apoyo, ánimo, cariño y comprensión fueron fundamentales durante el desarrollo de mi trayecto académico, por su paciencia y acompañamiento que me motivaron a seguir con mayor claridad y constancia.

A mis amigos, Alejandra, Oscar y Edith, con quienes desde el inicio de la licenciatura compartí clases, prácticas, proyectos y experiencias que formaron parte de cada proceso de aprendizaje, los retos superados en conjunto fortalecieron e hicieron más llevadero este camino académico.

Índice

Planteamiento del problema	6
Justificación.....	7
Objetivo	8
Objetivos específicos	8
Hipótesis	9
Antecedentes	10
1. Marco teórico	12
1.1 Contaminación en el agua	12
1.2 Fenol y efectos en el ambiente	13
1.3 Adsorción de contaminantes	14
1.4 Polímeros reticulados	14
1.5 Método de gelificación iónica	15
1.5.1 Agente aglutinante	16
1.5.2 Alginato de sodio como agente aglutinante	16
1.6 Capacidad de adsorción	17
1.7 Cinética de adsorción.....	18
1.7.1 Modelo de pseudo primer orden (PPO).....	18
1.7.2 Modelo de pseudo-segundo orden (PSO)	18
1.8 Isotermas de adsorción.....	19
1.9 Coeficiente de difusión	19
2. Metodología experimental	22
2.1.1 Reactivos.....	22
2.1.2 Método de gelificación	22
2.1.3 Cálculo del factor de hinchamiento	23
2.1.4 Determinación de la densidad de las perlas	23
2.2 Identificación de grupos funcionales mediante espectroscopía FTIR-ATR.....	23
2.3 Capacidad de adsorción	23

2.3.1 Cinética de adsorción	24
2.4 Caracterización térmica mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)	24
2.5 Isotermas de adsorción.....	24
2.6 Efecto de la morfología en la capacidad de adsorción	24
2.6.1 Efecto de la morfología en la cinética de adsorción	25
2.7 Determinación del coeficiente de difusión.....	25
2.8 Regeneración del material adsorbente	26
3. Resultados	27
3.1 Formación de perlas adsorbentes a base de EGAN80.....	27
3.1.1 Factor de hinchamiento.....	28
3.1.2 Densidad de perlas	28
3.2 Caracterización mediante FTIR-ATR	29
3.3 Adsorción de fenol	30
3.3.1 Cinética de adsorción	31
3.4 Caracterización térmica, calorimetría diferencial de barrido, DSC	34
3.5 Isotermas de adsorción.....	35
3.6 Efecto morfológico en la adsorción de fenol.....	36
3.6.1 Cinética de adsorción	37
3.7 Coeficiente de difusión	40
3.8 Capacidad de regeneración del adsorbente	42
Conclusiones	43
Referencias.....	44

Planteamiento del problema

El fenol es identificado en los efluentes industriales, provenientes principalmente de los sectores petroquímicos, textiles, procesadores de carbón, productores de resinas fenólicas, de plantas de coquización, entre otros (Saputera et al., 2021). Su presencia en ecosistemas acuáticos representa un alto riesgo debido a su toxicidad, persistencia y facilidad de acumulación en organismos vivos. Aún a bajas concentraciones, es tóxico para la salud humana. En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021 (SS, 2021) establece un límite máximo permisible de 0.002 ppm de fenol en el agua destinada al uso humano.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales no remueven en su totalidad el fenol y los complejos formados por reacciones con otros elementos. De tal forma que no se garantiza que la concentración de fenol en el agua tratada cumpla con los niveles máximos permisibles. Ante ello, es necesario desarrollar materiales que permitan remover el fenol de las aguas desechadas de distintos procesos industriales, con el fin de evitar su acumulación y posibles reacciones con otros contaminantes.

La adsorción es una operación unitaria utilizada para la remoción de contaminantes orgánicos de medios acuosos. Mediante adsorción es posible eliminar moléculas específicas en un amplio rango de concentraciones gracias a su principio de funcionamiento, en el cual el soluto de interés se concentra en la superficie de un material adsorbente. La adsorción es un proceso de separación de bajo costo y de simplicidad operativa. El adsorbente debe cumplir con características de especificidad en la adsorción, capacidad de regeneración y alta eficiencia en la remoción de un soluto. Los polímeros adsorbentes representan una alternativa viable para su uso en operaciones de adsorción. Para su uso en equipos de flujo continuo, es necesario conformarlos con una geometría tal que reduzca la caída de presión. Para conformar el adsorbente con una geometría apropiada, es posible usar un aglutinante que permita unir el material particulado en una geometría de mayor tamaño, por ejemplo, en forma de perla. No obstante, una vez formadas las perlas, es necesario determinar su capacidad de remoción del soluto para evaluar su efectividad en el proceso de separación.

Justificación

En el proceso de remoción de fenol mediante adsorción en un sistema de flujo continuo, es importante considerar las variables de diseño de la columna. Entre ellas, el material de empaque es fundamental para evitar las grandes caídas de presión en la columna. En efecto, el material adsorbente es la pieza central del proceso de separación y entorno a él se ajustan variables como concentración inicial, temperatura, presión de operación, caudal alimentado, principalmente. Por ello, en la etapa de síntesis y preparación del material adsorbente, es necesario buscar la geometría y tamaño que permitan reducir las caídas de presión en la columna. Los adsorbentes se preparan en forma de polvos, y sobre éstos se realizan diferentes modificaciones químicas, como la adición de grupos funcionales o la modificación de las cargas de superficie. Una vez aseguradas las características adsorbentes, es necesario conformar el polvo como un pellet o una geometría de mayor tamaño al polvo.

Al formar perlas adsorbentes, es necesario determinar su capacidad de adsorción para evaluar que los grupos funcionales responsables de la adsorción estén disponibles para entrar en contacto con los adsorbatos.

Así, en este estudio se propone la conformación de perlas adsorbentes a base de etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) y acrilonitrilo (AN), usando diferentes cantidades de alginato de sodio como agente aglutinante. El adsorbente fue previamente sintetizado en el laboratorio de Membranas y Materiales Poliméricos de la facultad, y consiste en un polvo de composición nominal 80% mol de EGDMA y 20 % mol AN (EGAN80). Las perlas formadas serán evaluadas mediante estudios de adsorción de fenol para evaluar la viabilidad del uso de las perlas como adsorbentes.

Objetivo

Determinar la relación masa de alginato de sodio – polímero adsorbente EGAN80 en la formación de perlas, que permitan realizar la remoción de fenol sin sacrificar los sitios activos del polímero prístino.

Objetivos específicos

- Formar perlas con diferentes relaciones másicas entre el alginato de sodio y el adsorbente EGAN80.
- Caracterizar las perlas adsorbentes mediante espectroscopia FTIR y cuantificar su densidad, factor de hinchamiento y diámetro.
- Evaluar la capacidad de adsorción de fenol en un sistema por lotes de las perlas formadas para seleccionar la formulación con el valor más alto de carga adsorbida (q).
- Determinar las transiciones térmicas del adsorbente prístino EGAN80 y de las perlas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Construir isothermas de adsorción de fenol utilizando la mejor formulación de perla.
- Determinar la capacidad de regeneración de perlas adsorbentes mediante su reutilización en experimentos sucesivos de adsorción.

Hipótesis

Al formar perlas del polímero adsorbente EGAN80 con alginato de sodio, es importante asegurarse que los sitios activos del polímero prístino sigan estando disponibles para la adsorción. La concentración de alginato de sodio es un factor clave para formar perlas de alta consistencia macroscópica. El equilibrio másico entre la concentración de alginato de sodio y la cantidad de polímero adsorbente EGAN80 garantiza que los sitios activos provistos por los grupos funcionales sigan estando disponibles para la adsorción del adsorbato.

Antecedentes

Los adsorbentes poliméricos utilizados para la remoción de compuestos orgánicos en fase acuosa han cobrado alta relevancia por su capacidad de remoción asociada a la presencia de diferentes grupos funcionales. En 2017, Galicia y colaboradores realizaron la reticulación de AN con EGDMA en diferentes relaciones molares, lo que permitió obtener el polímero EGAN80. El monómero de EGDMA tiene como función principal unir cadenas poliméricas para formar una red tridimensional. Por su parte, el monómero de AN aporta grupos funcionales nitrilo que incrementan la polaridad del copolímero formado. La geometría y el tamaño de partícula del polímero obtenido EGAN80 corresponden a esferas de aproximadamente $0.5\ \mu$ (Galicia Aguilar et al., 2017).

En la formación de perlas mediante gelificación iónica, se ha utilizado ampliamente el alginato de sodio para obtener geles estables mediante un procedimiento en el que se introduce una solución de alginato de sodio en un baño de cationes divalentes. Zhao y colaboradores realizaron la formación de perlas en donde utilizando alginato de sodio y cationes divalentes Ba^{2+} encapsularon ferrihidrita relacionando el proceso de gelificación a la obtención de diámetros reproducibles del orden $2.3 \pm 0.08\text{ mm}$ en perlas de alginato puro y $2.8 \pm 0.10\text{ mm}$ para las perlas híbridas de ferrihidrita, evidenciando una consistencia geométrica bajo condiciones experimentales controladas sin comprometer el proceso con una variación significativa del tamaño de las perlas (Zhao et al., 2017).

La obtención de perlas con diámetros semejantes resulta relevante para estudios que buscan evaluar difusión o adsorción dentro de la estructura de la perla adsorbente, ya que la uniformidad dimensional reduce las variaciones asociadas a la geometría y permite comparar el comportamiento de distintos materiales poliméricos con composiciones distintas de alginato de sodio o polímero EGAN80, Cortés-Camargo y colaboradores determinaron que para el estudio de difusión de perlas adsorbentes a base de alginato puro se obtienen coeficientes de difusión del orden $10^{-11}(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$ bajo mecanismos controlados basados en la ley de Fick, destacando que la estructura de la matriz y el grado de hidratación influyen directamente en el movimiento del soluto dentro de la perla (Cortés-Camargo et al., 2023). De este modo, el coeficiente de difusión permite evaluar cómo la

presencia de un polímero modificado afecta la accesibilidad de los sitios activos internos y los tiempos de adsorción.

En 2022, Che y colaboradores formaron perlas a base de alginato de sodio (SA) con el polímero EGDMA-AN mediante una técnica de gelificación, demostrando que las perlas formadas exhiben una mejor capacidad de adsorción de fenol que el polímero EGDMA-AN sin alginato. Se realizó la evaluación de mecanismos cinéticos y de difusión por medio de ajustes a modelos cinéticos y de isoterma, así como un análisis de reusabilidad; se obtuvieron valores de coeficientes de difusión efectivos del orden 10^{-7} y 10^{-8} $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$. Las perlas adsorbentes se caracterizaron utilizando espectroscopía FTIR. Identificaron las bandas de vibración características de los grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) asociadas a los grupos éster del EGDMA y una vibración asociada al estiramiento del enlace éter $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ del EGDMA (Che-Galicia et al., 2022).

En cuanto a la cinética de adsorción, Gholizadeh y colaboradores determinaron que la remoción de compuestos fenólicos sigue una cinética de pseudo segundo orden independientemente del material utilizado. Los adsorbatos estudiados fueron fenol, 2-clorofenol y 4-clorofenol mediante 3 adsorbentes: borra de café residual activada, *chlorella indica* y carbón activado granular (Gholizadeh et al., 2013).

1. Marco teórico

1.1 Contaminación en el agua

La contaminación se identifica cuando la naturaleza del agua y de sus componentes se ve afectada por condiciones externas (García Rodríguez, 2009) o por factores que se presentan a lo largo de su recorrido natural en ríos, mares, lagos, etc. Ya sea que sufra cambios químicos, como la presencia de sustancias disueltas, o afectaciones físicas que alteran su densidad, color, pH, entre otras. El agua, al ser el “disolvente universal”, hace que todo tipo de compuestos se disuelvan en ella, generando una mezcla compleja difícil de separar para devolver al agua a su estado natural.

En lugares con alta actividad ganadera, se suelen generar grandes cantidades de agua contaminada, con presencia de materia orgánica, con altas concentraciones de nutrientes como nitrógeno y fósforo (García Rodríguez, 2009). Estos compuestos tienen una mayor facilidad de ser removidos, dado su origen natural. Los compuestos que provienen del sector petrolero, como grasas, aceites, gases, cianuros, fenoles, principalmente, son más difíciles de remover debido a su complejo mecanismo de degradación en el ambiente.

Con objeto de limpiar y purificar el agua, existen las llamadas PTAR (plantas de tratamiento de aguas residuales). En estas se realiza el tratamiento del agua a través de etapas, las cuales son: primaria, secundaria y terciaria. En la primera se remueven residuos voluminosos por medio de rejillas que impiden el paso de sólidos de gran tamaño. Posteriormente se eliminan arenas, sólidos suspendidos, grasas flotantes y otros similares. La segunda etapa del tratamiento se enfoca en eliminar la materia orgánica en estado coloidal y en descomponer los materiales biológicos. En la última etapa (terciaria), se eliminan los compuestos que presentan mayor complejidad y que incluso a la vista no se detectan. Los contaminantes a nivel molecular, como es el caso del fenol y derivados o patógenos a distintas concentraciones. Estos compuestos no se pueden eliminar por separaciones mecánicas convencionales como la sedimentación o centrifugación. Muchos de estos compuestos son altamente tóxicos y nocivos para la salud, y en el marco normativo se tienen estándares rigurosos de calidad para mantener a bajas concentraciones en el agua, principalmente la destinada para consumo humano. Los procesos de separación, como la destilación, los métodos de filtración complejos, como el uso de

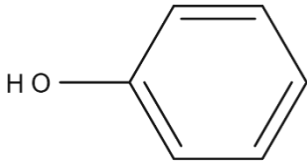
membranas, y la adsorción, son empleados con frecuencia en estas etapas. Uno de los compuestos disueltos en agua que son removidos mediante adsorción es el fenol, el cual es tóxico, reacciona con metales y otros químicos para formar compuestos aún más tóxicos y difíciles de degradar.

1.2 Fenol y efectos en el ambiente

El fenol es un compuesto químico utilizado comúnmente en la industria; su uso abarca desde la fabricación de productos de uso cotidiano como detergentes y productos plásticos hasta el uso en la desinfección de zonas destinadas a actividades biomédicas. Es un material incoloro, lo que hace difícil de percibir cuando está disuelto en agua. Produce afectaciones graves a la salud humana como quemaduras químicas al contacto directo y despigmentación de la piel. Debido a que su uso es abundante en los distintos sectores industriales, la cantidad presente en efluentes es elevada (Ahmaruzzaman et al., 2024).

El fenol, por sus diferentes formas de afectar a los seres vivos, tiene regulaciones sobre su presencia en el aire. Por normativa, debe cumplir con estándares y niveles de concentración específicos en zonas de trabajo donde las personas realicen jornadas laborales prolongadas. La remoción de fenol en las PTAR no establece un porcentaje específico (Ahmaruzzaman et al., 2024). Esto se debe a que las tecnologías requeridas para su remoción presentan una mayor complejidad en su proceso. En la Tabla 1 se resumen algunas características importantes del fenol.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del fenol

Nombre	Fenol
Fórmula química	C ₆ H ₅ OH
Estructura química	
CAS	108-95-2

Solubilidad en agua ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	83
Masa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	94.11
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	182

1.3 Adsorción de contaminantes

La adsorción es una técnica en la que se transporta la masa de un soluto (líquido o gaseoso) (Wang et al., 2020) a la superficie de un adsorbente mediante fuerzas intermoleculares, llamadas fuerzas de Van der Waals. Los adsorbentes pueden ser de naturaleza diferente y se busca que tengan la capacidad de remover contaminantes específicos adhiriéndolos a su superficie y que estos materiales puedan ser reutilizados en periodos largos de operación.

La adsorción puede ser física o química; la física es reversible debido a la naturaleza de los enlaces formados entre adsorbato y adsorbente, mientras que la química es irreversible, dado que los enlaces formados entre el adsorbato y el adsorbente son de alta energía, frecuentemente comparable a la energía de una reacción química.

La adsorción presenta facilidad de operación y la posibilidad de regenerar el material adsorbente. Se emplean diferentes materiales adsorbentes, como arcillas, zeolitas, carbón activado y polímeros altamente reticulados. A pesar de que el carbón activado es el adsorbente más utilizado debido a su alta área superficial y afinidad con diferentes contaminantes orgánicos y metales pesados, como el plomo, el cobre y el cobalto, entre otros (Qiu et al., 2022), su regeneración posterior al proceso de adsorción requiere altas temperaturas, lo que se traduce en una alta demanda energética.

1.4 Polímeros reticulados

Un polímero reticulado presenta puntos de unión entre sus cadenas poliméricas, lo que modifica sus propiedades térmicas, químicas y físicas. La naturaleza de los puntos de unión entre sus cadenas poliméricas puede ser covalente o iónica. En el caso de uniones iónicas o físicas, los puntos de unión se deshacen al aplicar una fuerza o temperatura. Por su parte, los puntos de unión covalentes no pueden deshacerse; esto solo se logra destruyendo el material. Los polímeros reticulados químicamente forman redes

tridimensionales capaces de retener en su estructura el líquido que los rodea, provocando el hinchamiento de la red. En el caso de polímeros con grupos funcionales hidrófilos, retienen agua. Los polímeros reticulados se pueden sintetizar mediante polimerización por radicales libres (Galicía Aguilar et al., 2017). Este método de síntesis es ampliamente utilizado para polimerizar monómeros con grupos vinílicos. Debido a la unión entre cadenas poliméricas, durante la polimerización se presenta un cambio de fase, dado que los productos de la polimerización son sólidos insolubles.

El método de polimerización es fundamental para formar materiales con la geometría deseada. En el caso de materiales destinados para ser usados como adsorbentes, es deseable contar con una alta área de exposición de los grupos funcionales que componen los monómeros de síntesis. Con el objeto de formar partículas esféricas se recurre a la polimerización en suspensión, en emulsión u otras variantes de estas.

Los polímeros en forma de polvo suelen evaluarse como adsorbentes en sistemas tipo batch o por lotes. La evaluación suele ser exitosa, ya que permite determinar las constantes del proceso de adsorción. Para separar grandes volúmenes de fluidos, el proceso de adsorción debe realizarse en columnas de flujo continuo, que suelen estar empacadas con material adsorbente. Los materiales para empacar un lecho generan grandes caídas de presión en función de su tamaño; por ello, se prefieren los materiales en forma de pellets o perlas, con objeto de evitar este problema.

Para conformar los polímeros adsorbentes en forma de pellets es posible utilizar un método de gelificación.

1.5 Método de gelificación iónica

Es un método que permite la polimerización de biopolímeros, entre otros, mediante un intercambio iónico. Se basa en el intercambio de cationes, como Ca^{2+} , H^+ y Cu^{2+} , con polímeros aniónicos, como el alginato de sodio (Hu et al., 2021). Este método se realiza en medio acuoso y a temperatura ambiente.

El método de gelificación iónica permite encapsular sustancias compatibles para modificar su forma y superficie. Para llevar a cabo la gelificación iónica, se deben considerar factores que influyen en la conformación de las perlas, como la concentración

de la solución gelificante, la concentración del gel, la velocidad y la forma de adición a la solución gelificante.

1.5.1 Agente aglutinante

Un agente aglutinante es una sustancia que al mezclarse con un material adsorbente para formar estructuras más densas que faciliten su manipulación en la forma deseada; estas estructuras incluyen perlas, granulados y pastillas, entre otros. Generalmente se conoce como un componente funcional inactivo o con grupos químicos activos que modifiquen la estabilidad y la afinidad química.

El agente aglutinante, al modificar el área superficial mediante la presencia de poros, otorga una mayor resistencia a la transferencia de masa. Puede ser funcionalizado con aminas o epóxidos y, al entrar en contacto con el polímero activo, permite la reticulación covalente. El agente aglutinante aporta ventajas significativas en el proceso de adsorción, tanto en la obtención de una estructura deseada como en la facilidad de manejo y recuperación del material tras su uso.

Teniendo polímeros reticulados, el uso de un agente aglutinante tiene la capacidad de promover la capacidad de adsorción, por ello, tomar en cuenta los diferentes factores para una remoción adecuada del fenol puede ser clave para el estudio de adsorción, ya que en la literatura se ha reportado que el alginato o el quitosano muestran resultados favorables incluso en la remoción de metales pesados (Haripriyan et al., 2022). En este trabajo se emplea alginato de sodio como aglutinante para la formación de perlas adsorbentes para la remoción de compuestos fenólicos.

1.5.2 Alginato de sodio como agente aglutinante

El alginato es un polisacárido aniónico natural y renovable. Tiene la capacidad de formar estructuras esféricas al reaccionar con el ion calcio, lo que permite el proceso de gelificación.

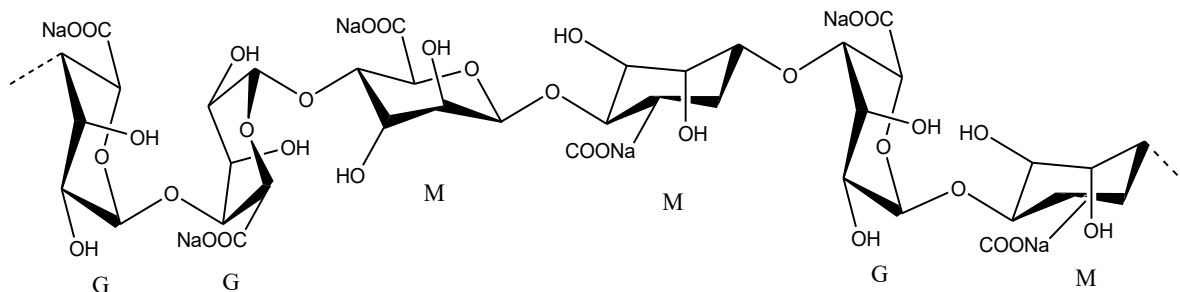


Figura 1. Estructura química del alginato de sodio.

Para el proceso de gelificación con el ion calcio se tienen dos métodos a seguir, el primero es conocido como la gelificación externa, el cual se basa en el goteo de una solución de alginato en una solución de CaCl_2 obteniendo perlas densas, por otra parte existe la gelificación interna, (Zhang et al. 2021) un proceso en el cual se prepara una solución de alginato y en ella se gotea de manera controlada la solución de CaCl_2 , sin embargo, este proceso no genera perlas adecuadas para la adsorción de fenol en sistemas por lotes, ya que se genera una gelificación más homogénea y con menor capacidad de desorción.

Una vez conocidos los materiales adsorbentes, su composición y el proceso de formación, se requieren estudios cinéticos para evaluar las variables y determinar si se produce una remoción efectiva; estos estudios se acompañan de experimentos para determinar y construir isotermas de equilibrio y modelos cinéticos.

1.6 Capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción (q) permite cuantificar la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente. Se expresa con la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde C_0 y C_e son la concentración inicial y la concentración al equilibrio, respectivamente, V es el volumen de la solución y m la masa del adsorbente. Este parámetro integra información sobre la cantidad de adsorbato sobre el material adsorbente.

1.7 Cinética de adsorción

La cinética en un proceso de adsorción es fundamental para describir la velocidad a la cual se lleva a cabo el proceso. En el caso de sistemas en fase líquida, generalmente se usan los modelos matemáticos de pseudo primer orden (PPO) y el de pseudo segundo orden (PSO).

1.7.1 Modelo de pseudo primer orden (PPO)

Se presenta cuando la cantidad adsorbida es directamente proporcional a la capacidad máxima de adsorción (Revellame et al., 2020). Este modelo propuesto por Sten Lagergren en 1898 se emplea comúnmente en sistemas líquido-sólido (Benjelloun et al., 2021) y describe la cinética de adsorción para materiales adsorbentes mediante una ecuación diferencial (Ecuación 2).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde q_t corresponde a la adsorción al tiempo t , q_e la adsorción al equilibrio, ambas en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, k_1 es la constante de velocidad en min^{-1} . La forma linealizada de la ecuación es la siguiente:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \text{Ecuación 3}$$

1.7.2 Modelo de pseudo-segundo orden (PSO)

La ecuación en su forma diferencial del modelo es:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde k_2 es la constante de velocidad, expresada en $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (Ho, McKay, 1999). La ecuación linealizada (Ecuación 5) permite realizar el cálculo de la constante y de la adsorción máxima sobre el adsorbato.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ecuación 5}$$

1.8 Isotermas de adsorción

Una isoterma se encarga de estudiar la cantidad de soluto por unidad de masa del material adsorbente en función de la concentración al equilibrio. Las isotermas permiten cuantificar la capacidad de adsorción y deducir mecanismos como la energía de adsorción. Los dos modelos de isotermas mayormente utilizados en la literatura son Langmuir y Freundlich. El modelo de Langmuir engloba las variables de capacidad máxima de monocapa (q_m), la constante de afinidad (K_L), la capacidad máxima de equilibrio (q_e) y la concentración del soluto al equilibrio (C_e), variables que se consideran suponiendo que la adsorción ocurre en monocapa. La ecuación 6 es la forma linealizada del modelo de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{Ecuación 6}$$

El modelo de Freundlich engloba las variables: la constante de capacidad de adsorción (K_F), la concentración de soluto en equilibrio (C_e) y la heterogeneidad energética de la superficie del adsorbente (n). Los valores de n varían entre 0 y 1, si se obtiene un valor menor a 1, indica la existencia de un proceso de quimisorción, donde n^{-1} mayor a 1 indica una adsorción cooperativa. Este modelo puede aplicarse no solo a la formación de una monocapa, sino también a la de una multicapa. Esta isoterma se aplica a sistemas heterogéneos (Foo et al., 2010). La forma lineal del modelo de Freundlich se muestra en la ecuación 7:

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad \text{Ecuación 7}$$

1.9 Coeficiente de difusión

El cálculo del coeficiente de difusión se basó en la segunda ley de Fick; esta ley describe la difusión intrapartícula en materiales adsorbentes en forma de esfera; partiendo de la ecuación 8:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde C es la concentración en mol·m³, t el tiempo en segundos y el coeficiente de difusión (D) en m²·s⁻¹. La Ecuación 8 asume que el transporte se debe a la difusión, que no hay reacciones químicas dentro de la perla, que el coeficiente de difusión es constante y que el sólido tiene una geometría fija (esfera). Partiendo del cálculo del número de Fourier:

$$Fo = \frac{D_e t}{r^2} \quad \text{Ecuación 9}$$

$$F(t) = \frac{q_t}{q_e} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde R es el radio de la perla en metros. La Ecuación 10 relaciona la fracción adsorbida en el tiempo (t) con la adsorción al equilibrio. Para tiempos prolongados o valores de Fourier mayores que 0.1, se puede realizar la aproximación del primer término (Ecuación 11):

$$1 - F(t) = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_{ef} \pi^2 t}{r^2}\right) \quad \text{Ecuación 11}$$

Posteriormente, al tomar el logaritmo natural, se obtiene la forma lineal (Ecuación 12):

$$\ln(1 - F(t)) = \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) - \frac{D_{ef} \pi^2}{r^2} t \quad \text{Ecuación 12}$$

Finalmente, de la pendiente de la recta se calcula el coeficiente de difusión efectiva (D_{ef}). Este método puede aplicarse bajo los supuestos de una partícula esférica, tiempos de contacto prolongados entre partícula adsorbente – adsorbato, y una relación carga adsorbida y carga adsorbida al equilibrio (q·q_e⁻¹) mayor a 0.85, donde la resistencia a la transferencia de masa está dominada por la difusión intrapartícula a temperatura constante

(Rong, Vadgama, 2006). El valor del coeficiente de difusión indica que, cuanto mayor sea, el soluto penetrará más rápidamente en la perla, lo que se traduce en una cinética de adsorción potencialmente más rápida.

2. Metodología experimental

Para la formación de perlas adsorbentes se utilizó como base el polímero EGAN80 sintetizado previamente en el “Laboratorio de Membranas y Materiales Poliméricos” de la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. La formulación del polímero adsorbente EGAN80 se basa en 80% mol de EGDMA y 20% mol de AN. El producto de la polimerización es un polvo con un tamaño de partícula inferior a 150 μm .

2.1 Formación de perlas adsorbentes

2.1.1 Reactivos

Alginato de sodio, agua desionizada, polímero EGAN80, cloruro de calcio anhidro (Aldrich 93%), fenol (J. T. Baker, 98%).

2.1.2 Método de gelificación

Las perlas se formaron al agregar 1 g de polímero EGAN80 a 30 ml de una solución acuosa de alginato de sodio. Se prepararon diferentes soluciones de alginato en las que el agente aglutinante se agregó en proporciones equivalentes al 10%, 30% y 50% del peso del polímero, es decir, 0.1, 0.3 y 0.5 g, respectivamente. La mezcla se calentó a 50 °C para disolver el alginato y se mantuvo en agitación magnética hasta lograr la homogeneidad entre el alginato de sodio y el agua desionizada. La composición nominal de cada muestra se resume en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición nominal de las perlas preparadas.

Nomenclatura	EGAN80 (g)	Alginato de sodio (g)
EGAN80/AN-10	1	0.1
EGAN80/AN-30	1	0.3
EGAN80/AN-50	1	0.5

La mezcla homogeneizada se goteó en 250 ml de solución 0.5 M de CaCl_2 , donde se formaron las perlas, las cuales se mantuvieron en la solución durante 1 h con agitación

magnética moderada, evitando su aglomeración. Posteriormente, las perlas se lavaron con agua y se secaron en un horno a 60 °C.

2.1.3 Cálculo del factor de hinchamiento

El factor de hinchamiento se determinó a partir de 0.01 g de perlas secas de cada formulación. Se colocó la muestra en exceso de agua desionizada y se mantuvieron las partículas sumergidas durante tiempo prolongado, típicamente durante 24 h. Se verificó el peso constante con mediciones en intervalos de una hora hasta obtener un peso húmedo constante. Se removió el exceso de agua y se secaron las perlas a 60 °C durante 24 h. El cálculo del factor de hinchamiento se realizó mediante la Ecuación 13.

$$F_H = \frac{P_h - P_s}{P_s} \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde P_h y P_s son el peso de las perlas húmedas y secas (g), respectivamente.

2.1.4 Determinación de la densidad de las perlas

La densidad de las perlas de cada formulación se determinó usando una balanza analítica Mettler Toledo, modelo XS105 dual range. Se colocó cada formulación en un soporte y fueron sumergidas en etanol como medio de referencia. La medición se realizó por triplicado para cada formulación.

2.2 Identificación de grupos funcionales mediante espectroscopía FTIR-ATR.

Se utilizó un espectroscopio de infrarrojo FTIR Spectrometer Perkin Elmer equipado con ATR, en un intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} .

2.3 Capacidad de adsorción

Para evaluar la capacidad de adsorción, se colocó 1 g de las formulaciones EGAN80/AN-10, EGAN80/AN-30 y EGAN80/AN-50 en 50 mL de una solución de fenol a 70 ppm. El experimento se realizó a 20 °C durante 3 h. La concentración de las muestras se cuantificó por espectrofotometría UV-Vis en un equipo Lambda 25 1.27 Perkin Elmer, con una precisión de 1×10^{-4} . Se realizó un barrido en un intervalo de 200 a 800 nm para determinar

la longitud de onda de absorción del fenol, en la que el pico se ubica en 270 nm. La cuantificación se realizó con una curva de calibración en un intervalo de 2.5 a 55 ppm.

2.3.1 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción se llevó a cabo en un sistema por lotes, a 20 °C. Se estableció una relación masa de polímero sobre volumen de solución ($\text{Mp} \cdot \text{Vs}^{-1}$) de 0.02 en 50 ml de solución de fenol a 70 ppm. El material adsorbente de cada formulación EGAN80/AN-10, EGAN80/AN-30 y EGAN80/AN-50 se colocó con la solución de fenol bajo agitación magnética constante y se tomaron alícuotas a distintos tiempos en un intervalo de 3 a 180 min. Las concentraciones de soluto se cuantificaron mediante espectrofotometría UV-Vis. Esta experimentación se realizó por duplicado.

2.4 Caracterización térmica mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se utilizó un equipo Mettler Toledo DSC-one. La muestra se colocó en un crisol de aluminio electrolítico; el programa de temperatura se programó de 30 a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹. Las mediciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

2.5 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se construyeron a distintas concentraciones iniciales de fenol: 400, 600, 800, 1000, 1200 y 1400 ppm, a una temperatura constante de 20 °C. Se utilizó una relación $\text{Mp} \cdot \text{Vs}^{-1}$ de 0.04 en 10 ml de una solución acuosa de fenol. El tiempo de contacto entre el adsorbato (fenol) y el material adsorbente (EGAN80/AN-30) fue de 5 h para garantizar el equilibrio. Estos experimentos se realizaron por duplicado.

2.6 Efecto de la morfología en la capacidad de adsorción

Las perlas adsorbentes de la formulación EGAN80/AN-30 se trituraron para que los sitios activos al interior de las perlas quedaran expuestos y en contacto directo con el soluto, y así evaluar la capacidad de adsorción sin limitaciones de transporte. Las partículas trituradas se tamizaron y se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 0.85 mm. Se

colocó 1 g de perlas trituradas en 50 ml de solución acuosa de fenol a 70 ppm. La temperatura de operación fue de 20 °C. Se utilizó agitación magnética y se mantuvo durante 3 h para asegurar el equilibrio. Al finalizar, se tomó una alícuota y se cuantificó mediante espectrofotometría UV-Vis. Esta experimentación se realizó por duplicado.

2.6.1 Efecto de la morfología en la cinética de adsorción

Se colocó 1 g de perlas trituradas y tamizadas, con tamaño de partícula promedio de 0.85 mm, de la formulación EGAN80/AN-30 en 50 ml de solución acuosa de fenol a 70 ppm. La cinética de adsorción se llevó a cabo en un sistema por lotes enchaquetado a 20 °C. La relación masa-volumen $M_p \cdot V_s^{-1}$ utilizada fue de 0.02. Se tomaron alícuotas en distintos tiempos, en un intervalo de 3 a 180 min. Cada muestra se cuantificó mediante espectroscopía UV-Vis. La experimentación se realizó por duplicado.

2.7 Determinación del coeficiente de difusión

La experimentación para el cálculo de la constante difusiva se llevó a cabo en un sistema por lotes enchaquetado, a una temperatura de 20 °C mediante un baño de recirculador de 4 L, marca AYSPEL. Se colocó 0.1 g de perlas secas de la formulación EGAN80/AN-30 dentro de una celda de acero inoxidable con malla y varilla, para evitar daños en la superficie de las perlas durante la agitación. El volumen de la solución de fenol fue de 150 ml, a una concentración de 600 ppm. La celda inició su agitación a 400 rpm mediante un roto motor marca Caframo, modelo 2002. El tiempo de inmersión de las perlas fue de 5 h; se tomaron alícuotas cada hora y se cuantificaron sus concentraciones mediante espectrofotometría UV-Vis. Esta experimentación se realizó por triplicado. Se calculó el coeficiente de difusión con la Ecuación 12 y el tiempo característico de difusión con la Ecuación 14.

$$t_d \approx \frac{r^2}{D_{ef}} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde r es el radio de perla en m y D_{ef} es el coeficiente de difusión efectiva en $m^2 s^{-1}$.

2.8 Regeneración del material adsorbente

Posterior a los experimentos de adsorción, las perlas se regeneraron mediante la desorción del adsorbato en metanol. La desorción se llevó a cabo a 50 °C, con agitación magnética, durante 2 horas. Las perlas se secaron a 60 °C durante 24 h; una vez secas, se utilizaron para realizar el duplicado y el triplicado de los experimentos de adsorción.

3. Resultados

3.1 Formación de perlas adsorbentes a base de EGAN80

Luego de la precipitación del gel de alginato de sodio se formaron perlas esféricas de diferentes composiciones, a saber, EGAN80/AN-10, EGAN80/AN-30 y EGAN80/AN-50. Al retirar el excedente de la solución de cloruro de calcio 0.5 M y secarse, se obtuvo una masa aproximada de 1.4 g de perlas adsorbentes por cada formulación. La Figura 2 muestra el aspecto del polímero prístino en polvo, de las perlas formadas y de las perlas secas.



Figura 2. Aspecto de los adsorbentes: a) polímero prístino EGAN80, b) perlas hinchadas y c) perlas secas.

El diámetro promedio de perla se midió usando una muestra de 50 partículas y el software ImageJ; los valores obtenidos se reportan en la Tabla 3. Los valores reportados no muestran una tendencia en función del contenido de alginato, pero permiten establecer que el tamaño de las partículas oscila 2.4 mm en promedio.

Tabla 3. Diámetro de perla de las formulaciones EGAN80/AN.

Formulación	Diámetro (mm)
EGAN80/AN-10	2.57
EGAN80/AN-30	2.26
EGAN80/AN-50	2.49

3.1.1 Factor de hinchamiento

El factor de hinchamiento se determinó dejando las perlas en un exceso de agua a un tiempo de 24 horas para garantizar el equilibrio de hinchamiento. En la Tabla 4 se reportan los valores obtenidos, los cuales varían con la composición nominal de alginato de sodio. El hinchamiento muestra la siguiente tendencia: $F_{H10} > F_{H30} > F_{H50}$. Al usar una pequeña cantidad de alginato de sodio, la perla tiene la menor densidad de reticulación y conforme aumenta la concentración de alginato, la densidad crece impidiendo la absorción de agua. Resultados similares han sido reportados por otros autores y se asocian a una mayor cantidad de grupos ácido gulurónico (Davidovich et al., 2010).

Tabla 4. Factor de hinchamiento de las perlas EGAN80/AN.

Formulación	FH ($g_{agua} \cdot g_{ads}^{-1}$)
EGAN80/AN-10	3.86
EGAN80/AN-30	3.15
EGAN80/AN-50	2.24

3.1.2 Densidad de perlas

Con objeto de asociar el contenido de alginato de sodio a las propiedades físicas de las perlas, se determinó la densidad. En la Tabla 5 se reportan los valores obtenidos, donde al aumentar la concentración de alginato de sodio en la formulación de la perla, aumenta la densidad. Este resultado asociado al valor del factor de hinchamiento indica la densificación de la estructura de la perla, por contar con más masa de polímero.

Tabla 5. Densidad de las 3 formulaciones de perlas.

Formulación	ρ ($g \cdot cm^{-3}$)
EGAN80/AN-10	0.542
EGAN80/AN-30	0.595
EGAN80/AN-50	0.670

3.2 Caracterización mediante FTIR-ATR

Los grupos funcionales de las muestras formadas se identificaron mediante espectroscopia de FTIR. En la Figura 3 se presenta el comparativo de los espectros de las tres formulaciones de perlas: EGAN80/AN-10 (línea azul), EGAN80/AN-30 (línea amarilla) y EGAN80/AN-50 (línea verde). En los tres casos se muestra la conservación de las bandas características del polímero base (EGAN80), en donde se identifican los estiramientos C–H alifáticos alrededor de 2950 cm^{-1} , a 2162 cm^{-1} se identifica una débil señal asociada al grupo nitrilo. Esta banda se observa alrededor de 2240 cm^{-1} en estudios para la reticulación de AN utilizando EGDMA (Galicia Aguilar et al., 2017) (Shaipulizan et al., 2020).

Alrededor de 1720 cm^{-1} se identifican las vibraciones asociadas al carbonilo $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los grupos éster del EGDMA. La presencia de alginato se evidencia con la banda en la región de 3400 cm^{-1} , correspondiente a los grupos hidroxilo, así mismo se observa un ligero incremento de la intensidad de la banda conforme aumenta la concentración de alginato en la formulación de la perla. Por otro lado, a alrededor de 1600 y 1410 cm^{-1} se observan las bandas correspondientes a los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$). En la región entre 1250 y 1000 cm^{-1} se observa el ensanchamiento de las bandas asociadas a vibraciones C–O y C–O–C, atribuibles tanto a los grupos éster del copolímero como a los enlaces glicosídicos del alginato. En los tres espectros, las bandas de 1450 cm^{-1} y las cercanas a 1390 cm^{-1} corresponden a bandas de flexión C–H. En otras palabras, los espectros obtenidos confirman la incorporación del alginato de sodio en la matriz polimérica EGAN80 sin alterar la estructura química del copolímero base. El incremento progresivo de las bandas asociadas a los grupos carboxilato e hidroxilo del alginato, junto con el ensanchamiento de la banda O–H, sugiere la formación de interacciones físicas entre ambos componentes.

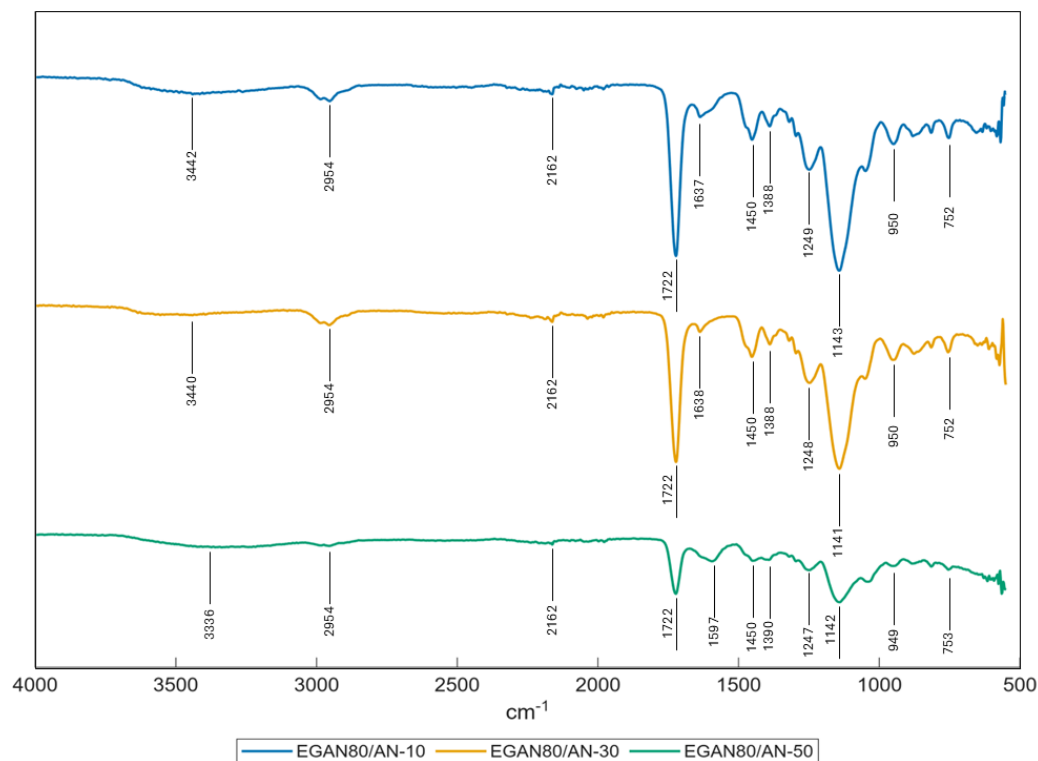


Figura 3. Espectros IR de las 3 formulaciones de perlas.

3.3 Adsorción de fenol

Se evaluó la capacidad de adsorción de fenol de las muestras sintetizadas en un sistema por lotes. En la Figura 4 se observan los valores de la carga adsorbida (q) de fenol para cada muestra. La adsorción al equilibrio fue $1.87 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (EGAN80/AN-10), $1.90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (EGAN80/AN-30) y $1.52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (EGAN80/AN-50). La muestra con mayor contenido de alginato de sodio muestra el valor más bajo de adsorción, en tanto que las muestras con 10 y 30 % de alginato muestran un valor similar. Cabe resaltar en este punto, que la muestra con 10% peso de alginato de sodio, se deshace al momento de llevar a cabo los estudios de adsorción, posiblemente por su bajo nivel de compactación y alto factor de hinchamiento. Por su parte, la muestra con 30% de alginato mantiene su aspecto físico inalterado luego de los experimentos. Por esta razón, se define como la formulación a utilizar en las etapas siguientes del estudio.

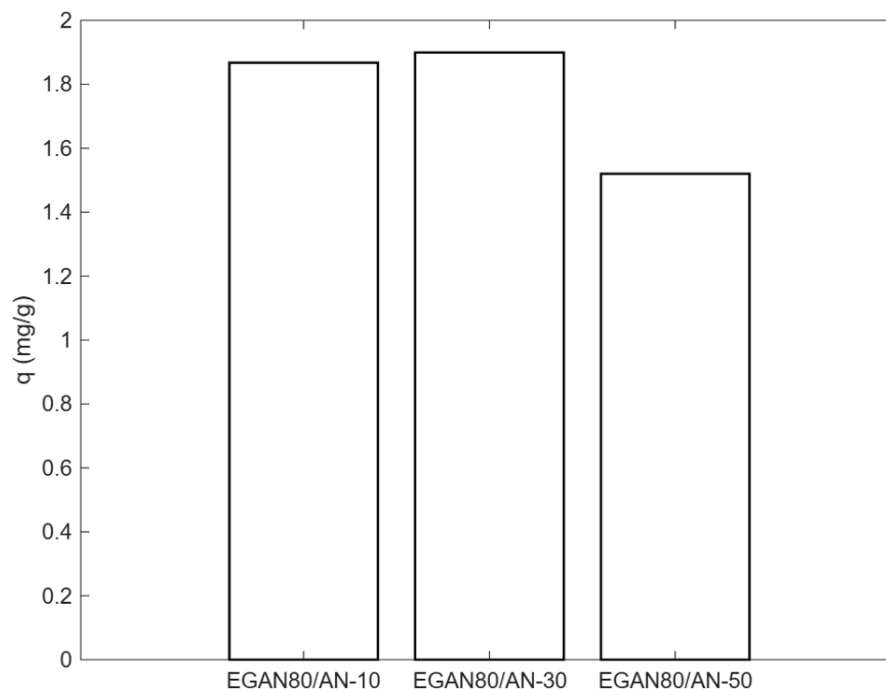


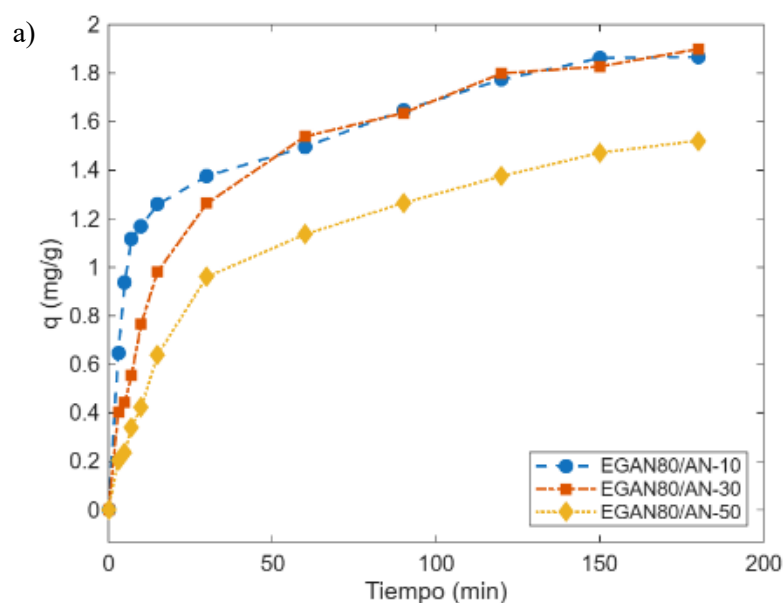
Figura 4. Carga adsorbida de las tres formulaciones de perlas. Condiciones experimentales: 20 °C y $C_0 = 70$ ppm.

3.3.1 Cinética de adsorción

Se determinó la cinética de adsorción de fenol con las muestras en estudio usando soluciones modelo de 70 ppm de concentración inicial de fenol. En la Figura 5a se muestra el incremento de la carga adsorbida (q) de fenol en función del tiempo (min) usando las tres formulaciones de perlas sintetizadas. La carga adsorbida aumenta fuertemente en los primeros 30 minutos de experimentación y posteriormente el aumento es gradual, sin llegar a un estado asintótico definido. En la Figura 5b se muestra el ajuste lineal al modelo de PPO, donde la tendencia de los datos no puede reproducirse en el intervalo completo. Finalmente, en la Figura 5c se muestra el ajuste lineal de los datos experimentales al modelo de pseudo segundo orden, donde la relación t/q varía linealmente con el tiempo, sugiriendo que el modelo reproduce los datos experimentales.

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de PPO y de PSO. Los valores de las constantes calculadas con cada modelo se reportan en la Tabla 6, donde el coeficiente de correlación se usa como criterio de convergencia. Basados en el coeficiente de correlación,

ambos modelos reproducen los datos experimentales. No obstante, al calcular el valor de la suma de errores cuadráticos (SSE) del modelo de PPO muestra una mayor dispersión entre los datos experimentales en comparación a los obtenidos con el modelo. Por esta razón, se indica que el modelo de PSO reproduce los datos experimentales. Esto implica que, la velocidad de adsorción requiere de una fuerza motriz de segundo orden y que la difusión del soluto al interior del adsorbente es la etapa que gobierna la adsorción. Por lo tanto, los valores de las constantes de PSO son las que se usan para modelar la cinética de adsorción.



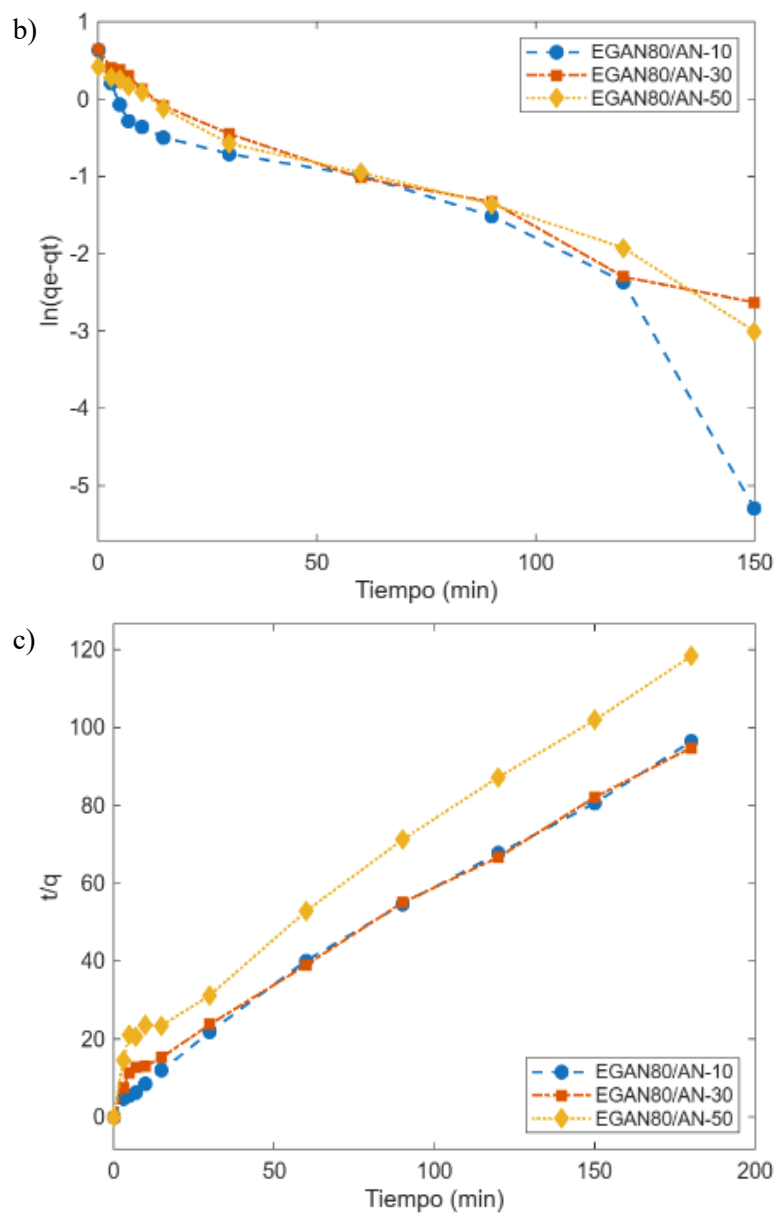


Figura 5. a) Cinética de adsorción de fenol, b) Ajuste lineal al modelo de PPO y c) Ajuste lineal al modelo de PSO.

Tabla 6. Parámetros cinéticos calculados con los modelos PPO y PSO.

Muestra	Pseudo primer orden				Pseudo segundo orden			
	k_1	q_1	R_a^2	SSE_1	k_2	q_2	R_a^2	SSE_2
EGAN80/AN-10	0.0287	1.2898	0.8490	3.5814	0.0618	1.9172	0.9950	0.1962
EGAN80/AN-30	0.0211	1.4894	0.9784	2.6779	0.0279	2.0481	0.9978	0.0780
EGAN80/AN-50	0.0205	1.3518	0.9774	1.3425	0.0204	1.7324	0.9963	0.0644

3.4 Caracterización térmica, calorimetría diferencial de barrido, DSC

Se realizó la caracterización de los adsorbentes mediante DSC para evaluar los eventos térmicos en las muestras. Se realizó un primer calentamiento a las muestras de 25 a 120 °C para retirar la humedad de la muestra. Posteriormente se realizó un calentamiento de 25 a 450°C en el cual se evidenciaron los eventos térmicos a masa constante. En la Figura 6 se muestra el termograma del segundo calentamiento para la muestra del polímero prístino, la perla con 30% alginato y la perla usada en la adsorción de fenol sin lavar. El termograma presenta una fuerte absorción de energía que inicia entre 300 y 340 °C. Esta zona de absorción se presenta a temperatura menor en el polímero prístino, a temperatura ligeramente mayor para el polímero en forma de perla y a más alta temperatura para la muestra en forma de perla, pero impregnada con fenol. El evento térmico termina entre 410 y 440 °C, con un incremento constante en el flujo de calor, indicando que la muestra se degrada con el incremento de temperatura. Este estudio indica que el polímero puede resistir alta temperatura antes de sufrir degradación. Por otra parte, el evento térmico identificado podría asociarse a la relajación de las cadenas poliméricas del adsorbente EGAN80. Esto indicaría que, a pesar de estar embebido en la matriz del alginato de sodio, el polímero experimenta la absorción de calor. De igual forma, el termograma indica ligeras diferencias entre las perlas limpias y las impregnadas con fenol, dado que la muestra usada solo presenta un ligero desplazamiento a mayor temperatura.

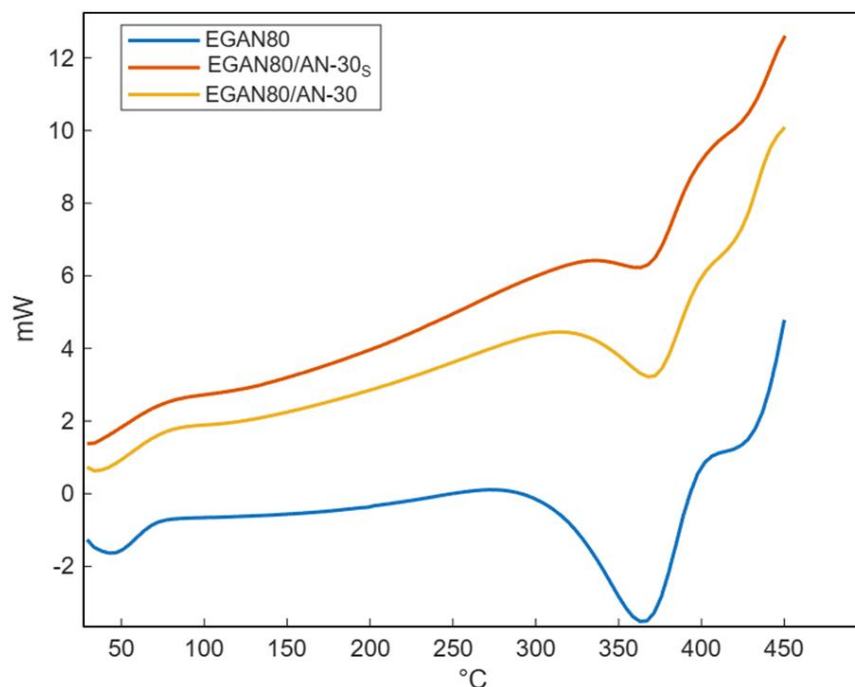


Figura 6. Termograma de calorimetría diferencial de barrido del polímero prístino, perla limpia y perla posterior a la adsorción de fenol.

3.5 Isotermas de adsorción

Se construyó la isoterma de adsorción con la muestra EGAN80/AN-30 y los datos experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir y de Freundlich. Se usó esta muestra debido a que la formulación reporta una alta carga adsorbida y que las perlas no se deshacen durante la adsorción. La Figura 7 muestra los datos de la adsorción al equilibrio en función de la concentración al equilibrio, junto con el ajuste a los modelos. Se calcularon las constantes de los modelos y los valores se reportan en la Tabla 7. El coeficiente de correlación es superior a 0.9, con ambos modelos. No obstante, los valores de los parámetros del modelo de Langmuir son negativos, lo cual carece de significado físico. Por lo tanto, podemos afirmar que los datos experimentales pueden reproducirse usando el modelo de Freundlich. El modelo se asocia a desviaciones en el llenado de la monocapa, particularmente por superficies energéticamente heterogéneas.

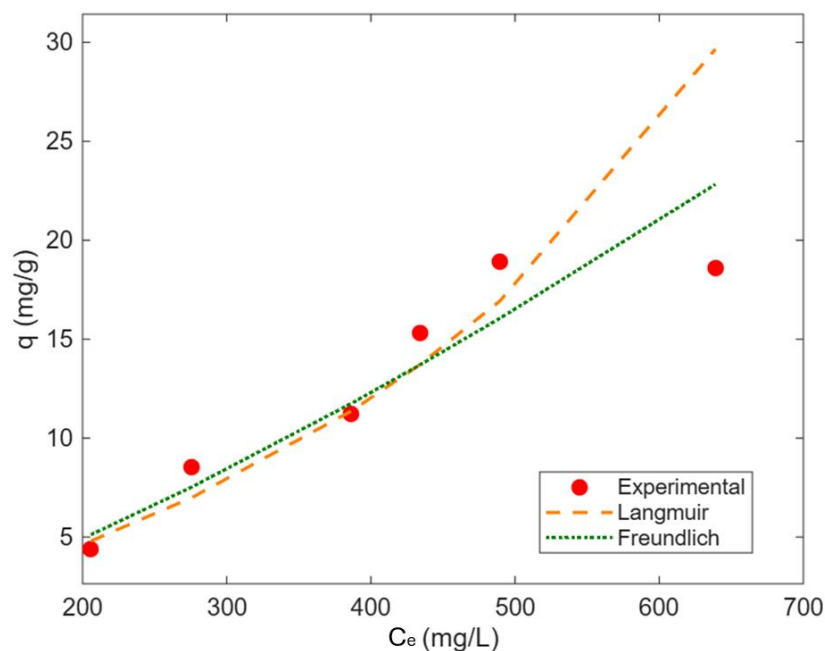


Figura 7. Isotherma de adsorción y ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir y de Freundlich.

Tabla 7. Parámetros de isotermas de adsorción.

Formulación	T (K)	Langmuir			Freundlich		
		K_L	q_s	R^2	K_F	n	R^2
EGAN80/AN-30	293.15	-0.0009	-20.2889	0.9312	0.0045	0.7577	0.9220

3.6 Efecto morfológico en la adsorción de fenol

Con objeto de comprender si los sitios activos del polímero EGAN80 en el polímero encapsulado quedan ocluidos por el alginato, se realizaron pruebas de adsorción con las perlas trituradas. Para ello, una cantidad de perlas secas fue triturada en un mortero de ágata y tamizada al tamaño de partícula de los polímeros prístinos. Las perlas pulverizadas fueron usadas en la adsorción de fenol a las mismas condiciones que las muestras en forma de perla. La adsorción al equilibrio se reporta en la Figura 8 para la perla, la perla triturada y el polímero EGAN80 prístino. El valor de la adsorción entre la perla y la perla triturada oscila en $2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, y el del polímero prístino en $1.65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Este resultado indica que los

sitios responsables de la adsorción en la perla no se encuentran bloqueados por el aglutinante, en este caso el alginato de sodio. Asimismo, la cantidad de polímero adsorbente que se encuentra en la perla o en la perla triturada es menor a la cantidad de polímero prístino que se usa en la adsorción. Esto indica, que el soporte permite la dispersión del polímero adsorbente potenciando la exposición de los grupos funcionales para la adsorción de fenol.

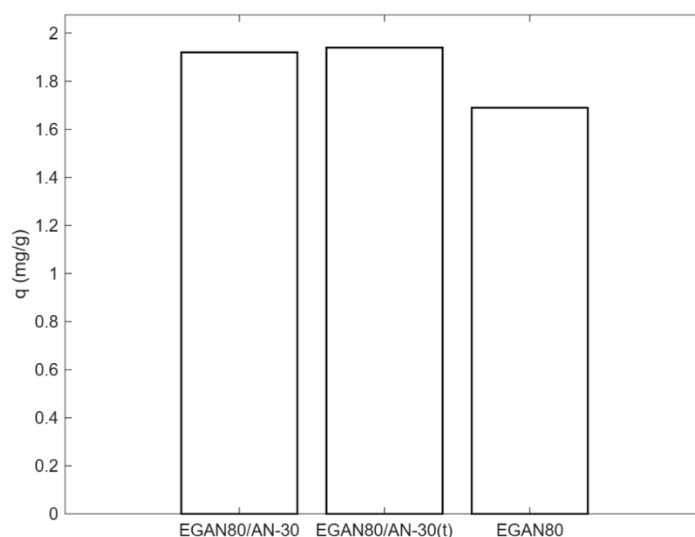
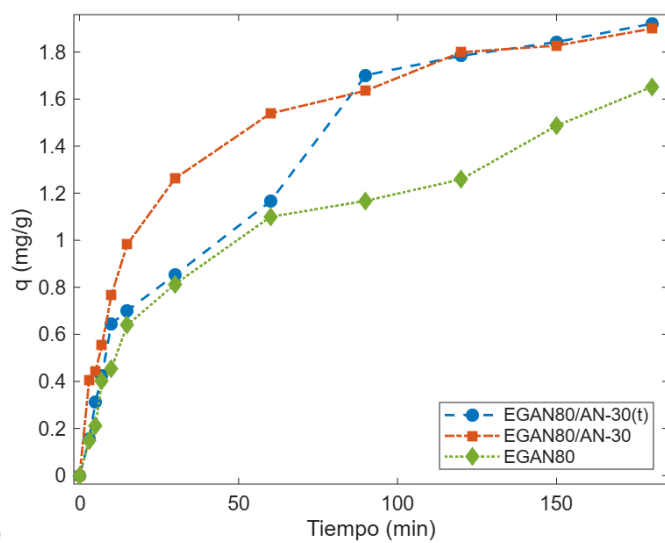


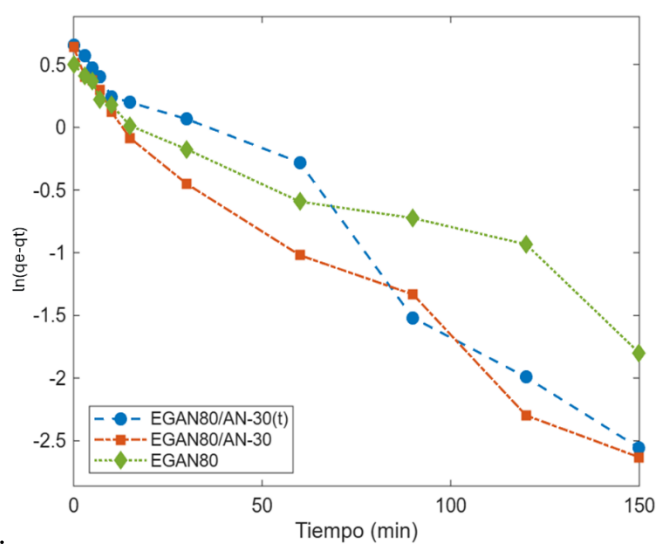
Figura 8. Capacidad de adsorción de la perla EGAN80/AN-30, perla triturada y polímero prístino EGAN80. Condiciones experimentales: 20 °C y $C_0 = 70$ ppm.

3.6.1 Cinética de adsorción

La Figura 9 muestra los datos de adsorción en función del tiempo para la perla EGAN80/AN-30 triturada. La adsorción se incrementa en los primeros 60 minutos y posteriormente el incremento es menor. La muestra triturada exhibe dos tendencias. A bajos tiempos de contacto, se asemeja al polímero prístino, en tanto que, a altos tiempos de contacto, se acerca más a la tendencia observada con las perlas. Esto indica que la cinética se lleva a cabo en múltiples etapas, posiblemente debido a la disponibilidad de los grupos funcionales donde puede adsorberse el fenol.



a)



b) .

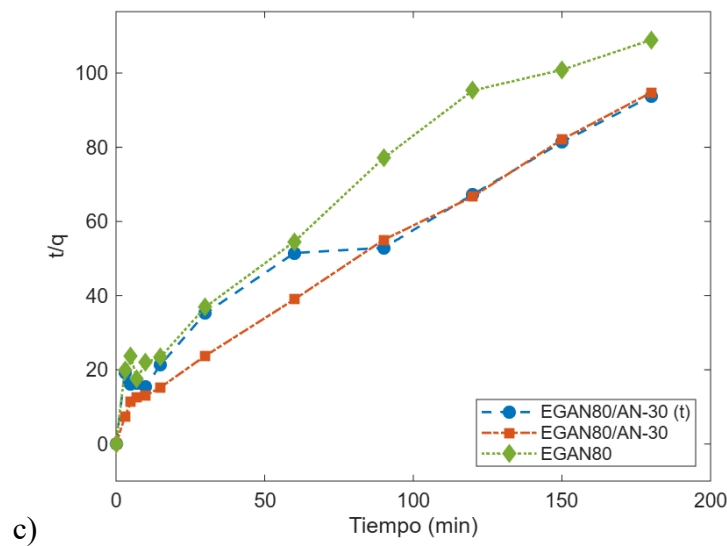


Figura 9. a) Cinética de adsorción de fenol de las diferentes morfologías de la perla EGAN80/AN-30, b) Ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo primer orden de las diferentes morfologías de la perla EGAN80/AN-30 y c) Ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo segundo orden de las diferentes morfologías de la perla EGAN80/AN-30.

Condiciones experimentales: 20 °C y $C_0 = 70$ ppm.

El ajuste del modelo de pseudo primer orden de la perla EGAN80/AN-30 triturada se presenta en la Figura 9b y los datos calculados de los modelos en la Tabla 8, correspondientes a la perla EGAN80/AN-30 triturada y el polímero prístino EGAN80. El coeficiente de correlación ajustado para ambos modelos es superior a 0.9. No obstante, la suma de errores al cuadrado (SSE) indica que el modelo de pseudo primer orden no reproduce los datos experimentales. El modelo de pseudo segundo orden reporta valores del coeficiente de correlación cercanos a la unidad. Asimismo, la SSE es cercana a cero, por lo que se dice que el modelo reproduce los datos experimentales. El modelo de pseudo segundo orden se asocia a la difusión del soluto al interior del adsorbente como etapa controlante.

Tabla 8. Parámetros cinéticos calculados con los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden.

Formulación	Pseudo primer orden				Pseudo segundo orden			
	k_1	q_1	R^2	SSE_1	k_2	q_2	R_a^2	SSE_2
EGAN80/AN-30 (t)	0.0212	1.8291	0.9788	0.7353	0.0118	2.2905	0.9764	0.2007
EGAN80/AN-30	0.0211	1.4894	0.9784	2.6779	0.0279	2.0481	0.9978	0.0780
EGAN80	0.0131	1.4251	0.9491	2.3226	0.0162	1.8026	0.9726	0.1323

3.7 Coeficiente de difusión

Se realizaron experimentos para determinar la constante de difusión efectiva del fenol al adsorbente. Una masa de perlas se puso en contacto con un exceso de solución de fenol de concentración inicial de 600 ppm, a un tiempo de 24 horas. El muestreo de la concentración se realizó a las 5 horas, para garantizar el equilibrio de adsorción.

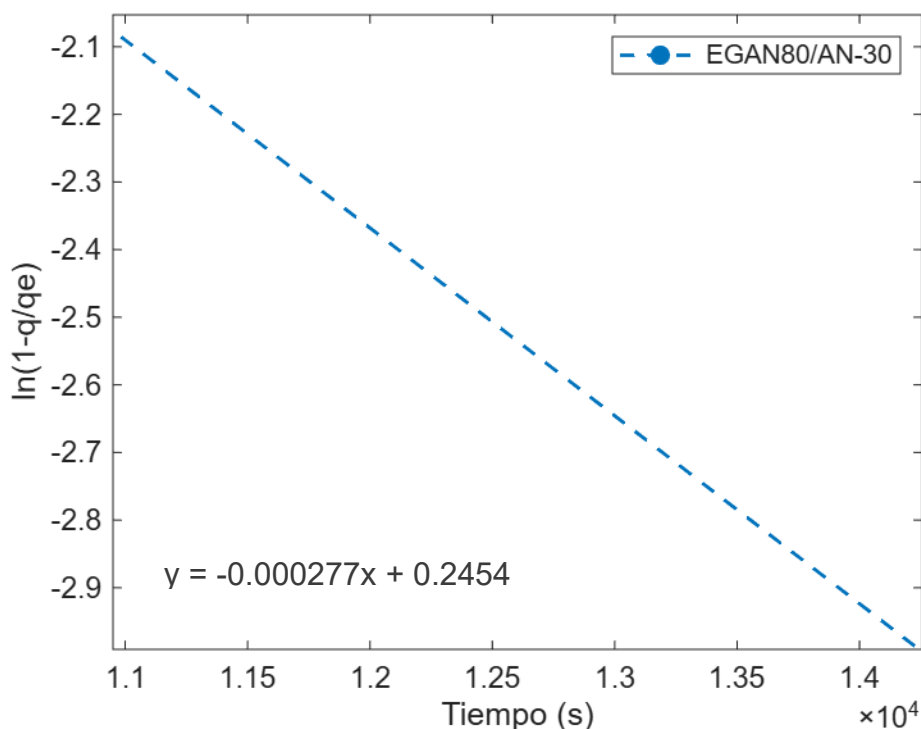


Figura 10. Segmento de recta para el cálculo del coeficiente de difusión.

Se calculó el coeficiente de difusión bajo las condiciones establecidas por Rong y Vadgama, las cuales son: tiempos prolongados y una relación $q \cdot q_e^{-1}$ mayor a 0.8 (0.95). Con los datos experimentales generados, el coeficiente de correlación tiene un valor de 0.96, el $D_{ef} = 3.59 \times 10^{-11} m^2 \cdot s^{-1}$ y el tiempo característico de difusión $t_d \approx 9.88 h$.

3.8 Capacidad de regeneración del adsorbente

Con el objeto de evaluar el porcentaje de remoción de fenol tras la reutilización del material adsorbente, se realizó un proceso de lavado con metanol en su punto de ebullición con la finalidad de retirar el fenol adsorbido para posteriormente secar el polímero y volverlo a usar en la adsorción de fenol. La Tabla 9 muestra los porcentajes de remoción obtenidos en dos pruebas consecutivas correspondientes al material adsorbente sin uso previo y después de haber sido lavado.

Para el adsorbente sin uso previo, la remoción se encuentra entre 46 y 60% para las concentraciones evaluadas, manteniéndose así incluso en el rango de concentraciones superiores a 600 ppm. Posterior al proceso de lavado, la remoción varía entre el 41 y 59% y se observa una disminución ligera con una diferencia de 1 a 5 puntos porcentuales dependiendo de la concentración inicial empleada, tal disminución se traduce a que la perla conserva la mayor parte de su capacidad adsorbente, esto sugiere que una fracción importante de los sitios activos permanece disponible después de su regeneración.

Tabla 9. Porcentaje de remoción de fenol de perlas tras proceso de adsorción de fenol a diferentes concentraciones iniciales.

Concentración inicial (ppm)	Porcentaje removido	
	Adsorbente sin uso previo	Adsorbente lavado y reutilizado
70	53%	52%
400	46%	41%
600	55%	52%
1000	60%	59%
1400	54%	53%

Conclusiones

- Se realizaron 3 formulaciones de perlas a base del polímero EGAN80 con alginato de sodio como agente aglutinante, y se determinó que la formulación EGAN80/AN-30 presenta la mayor carga adsorbida de fenol.
- La formulación de perlas EGAN80/AN-30 mantuvo su integridad estructural en los experimentos de adsorción sin desprendimiento de polímero prístino.
- El coeficiente de difusión permitió determinar el tiempo característico de difusión, lo que indica que la difusión no está totalmente gobernada por la capa externa de la perla, sino que se debe a una resistencia interna que limita el desplazamiento de las moléculas de fenol en los sitios activos del polímero EGAN80.
- El aumento de la cantidad de alginato de sodio no implica una mayor capacidad de adsorción; sin embargo, proporciona mayor resistencia a la perla.

Referencias

- Ahmaruzzaman, M., Mishra, S. R., Gadore, V., Yadav, G., Roy, S., Bhattacharjee, B., Kumari, K. (2024). Phenolic compounds in water: From toxicity and source to sustainable solutions – An integrated review of removal methods, advanced technologies, cost analysis, and future prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3), 112964. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112964>
- Ben Salem, D., Ouakouak, A., Touahra, F., Hamdi, N., Eltaweil, A. S., Syed, A., Nguyen Tran, H. (2023). Easy separable, floatable, and recyclable magnetic-biochar/alginate bead as super-adsorbent for adsorbing copper ions in water media. *Bioresource Tecnology*, 383, 129225 doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129225>
- Benjelloun, M., Miyah, Y., Evrendilek, G. A., Zerrouq, F., & Lairani, S. (2021). Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(4), 103031. doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103031>
- Che-Galicia, G., Guayaquil-Sosa, J. F., Larios-Pachuca, T., & Galicia-Aguilar, J. A. (2022). Efficient and recyclable composite beads containing sodium alginate and EGDMA-AN cross-linked polymer for phenol removal: Kinetic and diffusion mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 108357. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108357>
- Cortés-Camargo, S., Román-Guerrero, A., Alvarez-Ramirez, J., Alpizar-Reyes, E., Velázquez-Gutiérrez, S. K., & Pérez-Alonso, C. (2023). Microstructural influence on physical properties and release profiles of sesame oil encapsulated into sodium alginate-tamarind mucilage hydrogel beads. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 5, 100302. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100302>
- Davidovich-Pihnas, M., & Bianco-Peled, H. (2010). A quantitative analysis of alginate swelling. *Carbohydrate Polymers*, 79(4), 1020-1027. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.036>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

- Galicia-Aguilar, J. A., Santamaría-Juárez, J. D., López-Badillo, M., Sánchez-Cantú, M., & Varela-Caselis, J. L. (2017). Synthesis and characterization of AN/EGDMA-based adsorbents for phenol adsorption. *Reactive and Functional Polymers*, 117, 112-119. doi:<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.06.007>
- García Rodríguez, M. (2009). *La hidrosfera. El ciclo del agua. La contaminación del agua. Métodos de análisis y depuración. El problema de la escasez del agua*. Madrid, España: Cenoposiciones.
- Gholizadeh, A., Kermani, M., Gholami, M., & Farzadkia, M. (2013). Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: comparative study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 11(29). doi:<https://doi.org/10.1186/2052-336X-11-29>
- Haripriyan, U., Gopinath, K., & Arun, J. (2022). Chitosan based nano adsorbents and its types for heavy metal removal: A mini review. *Material Letters*, 312, 131670. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131670>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. doi:[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hsiao, K.-Y., Chung, R.-J., Chang, P.-P., & Tsai, T.-H. (2025). Identification of Hydroxyl and Polysiloxane Compounds via Infrared Absorption Spectroscopy with Targeted Noise Analysis. *Polymers*, 17(11), 1533. doi:<https://doi.org/10.3390/polym17111533>
- Hu, C., Mata, A., Nishinari, K., & Fang, Y. (2021). Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 177, 578-588. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.086>
- Hubbe, M. A., Azizian, S., & Douven, S. (2019). Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. *BioResources*, 14(3), 7582-7626. doi:[10.15376/biores.14.3.7582-7626](https://doi.org/10.15376/biores.14.3.7582-7626)
- Lulu, Z., Basly, J. P., & Baudu, M. (2017). Macroporous alginate/ferrihydrite hybrid beads used to remove anionic dye in batch and fixed-bed reactors. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 129-135. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.02.006>

- Murguía Flores, D. A., Bonilla Rios, J., Canales Fiscal, M. R., & Sánchez Fernández, A. (2016). Protein adsorption through Chitosan–Alginate membranes for potential applications. *Chemistry Central Journal*, 10(26). doi:<https://doi.org/10.1186/s13065-016-0167-y>
- Qiu, L., Suo, C., Zhang, N., Yuan, R., Chen, H., & Zhou, B. (2022). Adsorption of heavy metals by activated carbon: effect of natural organic matter and regeneration methods of the adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 252, 148-166. doi:[10.5004/dwt.2022.28160](https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28160)
- Revellame, E. D., Fortela, D. L., Sharp, W., Hernandez, R., & Zappi, E. M. (2020). Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1, 100032. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>
- Rodrigues, A. E., & Silva, C. M. (2016). What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? *Chemical Engineering Journal*, 306, 1138-1142. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.055>
- Rong, Z., & Vadgama, P. (2006). Simple expressions for diffusion coefficient determination of adsorption within spherical and cylindrical absorbents using direct simulation method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(1), 75-79. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.041>
- Saputera, W. H., Putrie, A. S., Esmailpour, A. A., Sasongko, D., Suendo, V., & Mukti, R. R. (2021). Technology Advances in Phenol Removals: Current Progress and Future Perspectives. *Catalysts*, 11(8), 998. doi:<https://doi.org/10.3390/catal11080998>
- Shaipulizan Syafiqah, N. N., Md Jamil, S. N., Kamaruzaman, S., Syamimi Subri, N. N., Adeyi, A. A., Abdullah, A. H., & Abdullah, L. C. (2020). Preparation of Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDMA)-Based Terpolymer as Potential Sorbents for Pharmaceuticals Adsorption. *Polymers*, 12(2), 423. doi:<https://doi.org/10.3390/polym12020423>
- Smith, B. C. (2023). Infrared Spectroscopy of Polymers X: Polyacrylates. *Spectroscopy*, 38(1), 10-14. doi:<https://doi.org/10.56530/spectroscopy.mi9381w4>

- SS. (2021). *Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021 Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua*. Obtenido de Diario Oficial de la federación: https://www.dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=5650705
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Material*, 390, 122156. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wasikiewicz, J. M., Yoshii, F., Nagasawa, N., Wach, A. R., & Mitomo, H. (2005). Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical and ultraviolet methods. *Radiation Physics and Chemistry*, 73, 287-295. doi:[10.1016/j.radphyschem.2004.09.021](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.09.021)
- Zeng, X., Yu, T., Wang, P., Yuan, R., Wen, Q., Fan, Y., . . . Shi, R. (2010). Preparation and characterization of polar polymeric adsorbents with high surface area for the removal of phenol from water. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 773-780. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.100>
- Zhang, C. G. (2021). Preparation of alginate hydrogel microparticles by gelation introducing cross-linkers using droplet-based microfluidics: a review of methods. *Biomaterials Research*.