



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

TESIS

“Preparación y acondicionamiento de materiales poliméricos
a base de DVB para la adsorción de fenol”

que presenta:

Mariana López Brancaccio

Para obtener el grado de:

MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Asesores de tesis:

Dr. José Alberto Galicia Aguilar

Dr. Manuel Sánchez Cantú

H. Puebla de Z., Pue, diciembre de 2020

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más sincero agradecimiento a las instituciones y personas que fueron importantes en el logro de este trabajo:

A la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, por proporcionarme el espacio y la oportunidad para continuar mi desarrollo académico, profesional y personal.

Al CONACYT por el financiamiento otorgado para la realización de mis estudios de maestría.

Al Dr. José Alberto Galicia Aguilar y el Dr. Manuel Sánchez Cantú, por haber sido asesores de este proyecto y haberme brindado su apoyo, paciencia, consejos y recomendaciones a lo largo de esta etapa.

A los miembros de mi comité evaluador: Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta y Dr. Miguel Ángel García Castro, por sus valiosas aportaciones y recomendaciones en la revisión de este trabajo.

A los docentes con los que tuve el agrado de tomar clases, por su tiempo y todas las enseñanzas que me otorgaron.

A la maestra Maribel, por todas sus contribuciones y sugerencias para el desarrollo de mi tesis, pero más importante, por su amistad.

A mis compañeros de laboratorio, por los buenos momentos y la colaboración mostrada día con día.

A mis compañeros de maestría, por todas las experiencias compartidas.

A Agustín, por ser el mejor compañero de vida y siempre ayudarme a alcanzar mis metas.

A mi mamá y hermana, por el cariño y apoyo que siempre me han brindado.

A Dios, por todas sus bendiciones.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
NOMENCLATURA.....	viii
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN.....	3
HIPÓTESIS	4
OBJETIVOS.....	4
CAPÍTULO I	5
1.1 Fenol.....	6
1.2 Adsorbentes utilizados para la remoción de fenol.....	8
1.3 Adsorbentes poliméricos	8
1.3.1 Efecto de las condiciones de síntesis.....	11
1.3.1.1 Efecto del diluyente	11
1.3.1.2 Efecto de la temperatura.....	13
1.3.1.3 Efecto del agente reticulante.....	13
1.3.1.4 Efecto del iniciador.....	14
1.3.1.5 Efecto de las condiciones de polimerización en el reactor.....	15
1.3.2 Polímeros funcionales.....	16
1.4 Pelletizado de adsorbentes.....	18
1.5 Cinética de adsorción.....	22
CAPÍTULO II.....	27
2.1 Materiales	28

2.2 Síntesis de copolímeros	29
2.2.1 Procedimiento.....	29
2.2.2 Rendimiento.....	30
2.3 Elaboración de pellets.....	31
2.3.1 Procedimiento.....	31
2.3.2 Diseño de experimentos.....	31
2.3.3 Diámetro promedio de los pellets	33
2.4 Caracterización de adsorbentes	33
2.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR)	33
2.4.2 Factor de hinchamiento	33
2.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	34
2.5 Cinética de adsorción.....	34
2.5.1 Modelo de pseudo-primer orden.....	35
2.5.2 Modelo de pseudo-segundo orden.....	36
2.5.3 Modelo de difusión intrapartícula.....	37
CAPÍTULO III	38
3.1 Síntesis de copolímeros	39
3.2 Elaboración de pellets.....	40
3.2.1 Diseño de experimentos.....	41
3.2.1.1 Validación de la correlación con datos experimentales.....	43
3.2.1.2 Efectos de interacción.....	44
3.2.3 Diámetro promedio de los pellets	48
3.3 Caracterización de adsorbentes	51
3.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR).....	51
3.3.2 Factor de hinchamiento	54

3.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	55
3.4 Cinética de adsorción.....	60
3.4.1 Modelo de pseudo-primer orden.....	62
3.4.2 Modelo de pseudo-segundo orden.....	66
3.4.3 Modelo de difusión intrapartícula.....	70
CONCLUSIONES.....	73
REFERENCIAS	74
ANEXOS	90
ANEXO I.....	91
I.1 Síntesis de copolímeros.....	91
I.2 Diseño de experimentos	91
I.3 Factor de hinchamiento	92
ANEXO II.....	94
ANEXO III	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1. Propiedades físicas y químicas del fenol.....	7
Tabla 1. 2. Factor de hinchamiento reportado para adsorbentes poliméricos comerciales .	11
Tabla 1. 3. Tendencias generales de la estructura porosa con diferentes tipos de diluyente	12
Tabla 1. 4. Materiales encapsulados con alginato aplicados en la adsorción de contaminantes del agua.....	21
Tabla 1. 5. Modelos cinéticos aplicados a la adsorción de fenol en adsorbentes poliméricos	25
Tabla 1. 6. Modelos cinéticos aplicados a adsorbentes encapsulados con alginato	25
Tabla 2. 1. Fórmulas y pesos moleculares de los monómeros utilizados para la síntesis de copolímeros	29
Tabla 2. 2. Composiciones de las distintas formulaciones	29
Tabla 2. 3. Valores de los factores en dos niveles.....	32
Tabla 2. 4. Matriz para el diseño factorial 2^3	32
Tabla 3. 1 Rendimientos obtenidos en la síntesis de copolímeros	39
Tabla 3. 2. Resultados para el diseño factorial 2^3	41
Tabla 3. 3. Coeficientes de determinación del modelo propuesto.....	43
Tabla 3. 4. Validación de la correlación con datos experimentales	44
Tabla 3. 5. Diámetro promedio de los pellets de las distintas formulaciones de polímeros.	49
Tabla 3. 6. Asignación de frecuencias observadas en los espectros FTIR-ATR.....	52
Tabla 3. 7. Factor de hinchamiento de las distintas formulaciones de polímeros	54
Tabla 3. 8. Temperatura máxima de descomposición	56
Tabla 3. 9. Parámetros del modelo cinético de pseudo-primer orden determinados por regresión lineal	62
Tabla 3. 10. Parámetros del modelo cinético de pseudo-primer orden determinados por el método no lineal	63
Tabla 3. 11. Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo orden determinados por regresión lineal	66

Tabla 3. 12. Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo orden determinados por el método no lineal	67
Tabla 3. 13. Parámetros del modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris	71
Tabla I. 1. ANOVA de los rendimientos obtenidos en la síntesis de copolímeros	91
Tabla I. 2. ANOVA para el diseño de experimentos.....	92
Tabla I. 3. ANOVA para el factor de hinchamiento de los polímeros en polvo	92
Tabla I. 4. ANOVA para el factor de hinchamiento de los polímeros encapsulados.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Estructuras de bloques de alginato.....	19
Figura 1. 2. Representación esquemática del mecanismo de caja de huevos para la gelificación de alginato	20
Figura 1. 3. Representación de los principales mecanismos de transferencia de masa que ocurren en una operación discontinua de adsorción por lotes	23
Figura 2. 1. Copolímero de AN/DVB.....	29
Figura 3. 1. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados	42
Figura 3. 2. Diagramas de interacción.....	44
Figura 3. 3. Diagramas de interacción a) x_1x_2 ; b) x_2x_3 ; c) x_1x_3	46
Figura 3. 4. Gráficas de contornos para la fracción removida de fenol.....	47
Figura 3. 5. Diámetro promedio de los pellets para cada tratamiento.	48
Figura 3. 6. Fotografías digitales de los pellets frescos para las distintas formulaciones de copolímeros	50
Figura 3. 7. Fotografías digitales de los pellets secos para las distintas formulaciones de copolímeros	50
Figura 3. 8. Espectros FTIR-ATR	53
Figura 3. 9. Curvas DSC del primer calentamiento para los polímeros en polvo	57
Figura 3. 10. Curvas DSC del primer calentamiento para los polímeros encapsulados.....	57
Figura 3. 11. Curvas DSC del segundo calentamiento para los polímeros en polvo.....	58
Figura 3. 12. Curvas DSC del segundo calentamiento para los polímeros encapsulados	58
Figura 3. 13. Curvas DSC del tercer calentamiento para los polímeros en polvo.....	59
Figura 3. 14. Curvas DSC del tercer calentamiento para los polímeros encapsulados	59
Figura 3. 15. Concentración relativa en función del tiempo para la adsorción de fenol en polímeros en polvo. Las barras de error representan el error estándar	61
Figura 3. 16. Concentración relativa en función del tiempo para la adsorción de fenol en polímeros encapsulados con alginato. Las barras de error representan el error estándar.	61
Figura 3. 17. Gráficas del ajuste lineal al modelo cinético de pseudo-primer orden (PFO) para los polímeros en polvo.....	64

Figura 3. 18. Gráficas del ajuste lineal al modelo cinético de pseudo-primer orden (PFO) para los polímeros encapsulados con alginato.....	64
Figura 3. 19. Gráficas del ajuste no lineal al modelo cinético de pseudo-primer orden (PFO) para los polímeros en polvo.....	65
Figura 3. 20. Gráficas del ajuste no lineal al modelo cinético de pseudo-primer orden (PFO) para los polímeros en polvo.....	65
Figura 3. 21. Gráficas del ajuste lineal al modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO) para los polímeros en polvo.....	68
Figura 3. 22. Gráficas del ajuste lineal al modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO) para los polímeros encapsulados con alginato.....	68
Figura 3. 23. Gráficas del ajuste no lineal al modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO) para los polímeros en polvo.....	69
Figura 3. 24. Gráficas del ajuste no lineal al modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO) para los polímeros encapsulados con alginato.....	69
Figura 3. 25. Gráficas del modelo de difusión intrapartícula para los polímeros en polvo..	72
Figura 3. 26. Gráficas del modelo de difusión intrapartícula para los polímeros encapsulados con alginato.....	72
Figura II. 1. Gráfica de probabilidad normal de los residuos	94
Figura II. 2. Gráfica de residuos en función de ajustes	95
Figura II. 3. Residuos en función del orden de corrida	95
Figura III. 1. Espectro de absorción UV/Vis de las soluciones de fenol utilizadas para la curva de calibración.....	96
Figura III. 2. Curva de calibración de la absorbancia en función de la concentración de fenol	97

NOMENCLATURA

C_0	Concentración de adsorbato inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_f	Concentración de adsorbato final ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_t	Concentración de adsorbato al tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
D_p	Coefficiente de difusión efectiva ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
h_0	Velocidad inicial de adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
k_1	Constante del modelo cinético de pseudo-primer orden (min^{-1})
k_2	Constante del modelo cinético de pseudo-segundo orden ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
k_{IPD}	Constante del modelo de difusión intrapartícula ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)
m	Masa del adsorbente seco introducido al reactor (g)
m_p	Masa del polímero en polvo seco (g)
m_m	Masa de los monómeros inicialmente introducidos al reactor (g)
m_h	Masa del adsorbente hinchado (g)
m_s	Masa del adsorbente seco (g)
q_e	Cantidad de adsorbato adsorbido al equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_t	Cantidad de adsorbato adsorbido al tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
S_f	Factor de hinchamiento
t	Tiempo (min)
V	Volumen de la solución (L)
x_1	Concentración de polímero en el pellet (% m/v)
x_2	Concentración de la solución gelificante de CaCl_2 (M)
x_3	Tiempo de inmersión de los pellets en la solución de CaCl_2 (h)
y	Fracción removida de fenol

Símbolos griegos

δ	Vibración de deformación fuera del plano en el Infrarrojo
ν^a	Vibración de estiramiento asimétrico en el Infrarrojo

ν^s	Vibración de estiramiento simétrico en el Infrarrojo
ω	Vibración de aleteo en el Infrarrojo

Abreviaturas

2-VP	2-vinilpiridina
4-VIm	4-vinilimidazol
4-VP	4-vinilpiridina
AIBN	Azobisisobutironitrilo
AN	Acrilonitrilo
AN20	Copolímero 20% mol AN, 80% mol DVB
AN40	Copolímero 40% mol AN, 60% mol DVB
AN60	Copolímero 60% mol AN, 40% mol DVB
ANOVA	Análisis de varianza
BPO	Peróxido de benzoilo
CMSt	Cianometil estireno
CTAB	Cetiltrimetilamonio
DVB	Divinilbenceno
DVB100	Homopolímero de divinilbenceno
EGDMA	Dimetacrilato de etilenglicol
MAN	Metacrilonitrilo
MEK	Metil-etil-cetona
NONSOL	No solvatante
N-VIm	<i>N</i> -vinilimidazol
PFO	Pseudo-primer orden
POLY	Polimérico
PSO	Pseudo-segundo orden
PVA	Alcohol polivinílico
SOL	Solvatante
St	Estireno
TMPTMA	Trimetacrilato de trimetilolpropano

RESUMEN

Este proyecto de investigación busca formar pellets de polímeros adsorbentes para su aplicación en la remoción de fenol de soluciones acuosas. Para ello, se sintetizaron distintas formulaciones de copolímeros de acrilonitrilo (AN)/divinilbenceno (DVB) mediante polimerización en suspensión y se conformaron en forma de pellet utilizando la técnica de gelificación ionotrópica con alginato de sodio.

Para analizar el efecto de las condiciones de gelificación en la adsorción de fenol de los pellets, se llevó a cabo un diseño 2^3 factorial. Los factores estudiados y sus correspondientes niveles, bajo y alto, fueron los siguientes: concentración de polímero en el pellet (1% y 5% m/v), concentración de la solución de CaCl_2 utilizada para la gelificación (0.1 M y 0.5 M) y tiempo de inmersión de los pellets en dicha solución (8 y 24 horas). De los resultados del diseño se concluyó que todos los efectos, tanto los principales como los de interacción, son significativos en los intervalos estudiados. Además, se observó que el porcentaje de remoción más alto se obtuvo utilizando una concentración de polímero en su nivel alto, una concentración de la solución de CaCl_2 en su nivel bajo y un tiempo de inmersión en su nivel alto.

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía infrarrojo, factor de hinchamiento, y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para evaluar la efectividad de los pellets para la adsorción de fenol, se estudió su cinética de adsorción en un sistema por lotes. Los resultados experimentales se ajustaron tanto al modelo de pseudo-primer orden como al de pseudo-segundo orden, presentando un mejor ajuste para este último. Del ajuste al modelo de difusión intrapartícula se deduce que el proceso de adsorción tanto para los polvos como para los pellets no sólo está limitado por la difusión intrapartícula, sino que otros mecanismos como el de difusión externa pueden ocurrir simultáneamente.

De los resultados cinéticos obtenidos también se concluye que la técnica de gelificación ionotrópica permite la formación de pellets de copolímeros de AN/DVB manteniendo el porcentaje de remoción para los copolímeros con una proporción de AN entre el 20 y 40% molar, obteniéndose el mayor porcentaje de remoción para esta última.

ABSTRACT

This research project seeks to make pellets of polymeric adsorbents to remove phenol from aqueous solutions. To this end, different formulations of copolymers of acrylonitrile (AN)/divinylbenzene (DVB) were synthesized via suspension polymerization. Then, they were formed into pellets using the ionotropic gelation technique with sodium alginate.

In order to study the effect of gelling conditions on phenol adsorption of the pellets, a 2^3 factorial design was carried out. The studied factors and their corresponding levels, low and high, were as follows: polymer concentration in the pellet (1% and 5% m/v), concentration of the CaCl_2 gelling solution (0.1 M y 0.5) and immersion time of the pellets in this solution (8 and 24 hours). From the design results it can be concluded that all the effects, both main and interaction, are significant in the studied intervals. In addition, it was observed that the highest removal percentage was obtained using a polymer concentration at its high level, a concentration for the CaCl_2 solution at its low level, and an immersion time at its high level.

The materials obtained were characterized by Infrared Spectroscopy, swelling factor and Differential Scanning Calorimetry (DSC). To evaluate the effectiveness of the pellets for phenol adsorption, the adsorption kinetics was studied in a batch system. The experimental results were fitted to the pseudo-first order (PFO) kinetic model and the pseudo-second order (PSO) model, showing a better fit for the latter. From the intraparticle diffusion model it was concluded that the adsorption process for both powders and pellets is not only limited by intraparticle diffusion, but other mechanisms such as external diffusion can occur simultaneously.

From the kinetic results it can also be concluded that the ionotropic gelling technique allows to make pellets from AN/DVB copolymers maintaining the removal percentage for the copolymers with a molar ratio of AN between 20 and 40%, obtaining the highest removal percentage for the latter.

INTRODUCCIÓN

El fenol es uno de los contaminantes orgánicos más comunes encontrados en aguas residuales industriales. Su remoción es un tema de gran importancia a causa de su toxicidad y posible acumulación en el ambiente. Entre los diversos métodos que existen para su tratamiento, la adsorción ha demostrado ser uno de los más atractivos debido a su fácil diseño y operación. El adsorbente usualmente utilizado es el carbón activado, que presenta una alta porosidad y un área específica muy grande. Sin embargo, su uso está limitado por las caídas de presión causadas por la dispersión de los polvos y su alto costo de regeneración.

Los adsorbentes poliméricos se presentan como una alternativa viable al uso del carbón activado para la remoción de estos contaminantes del agua, debido principalmente a su fácil regeneración y a que sus características como porosidad y área específica pueden variarse modificando las condiciones de polimerización. Además, brindan la posibilidad de elegir los grupos funcionales que conforman la estructura del polímero durante la síntesis. No obstante, para su aplicación en el tratamiento de grandes volúmenes de agua, se requiere una columna empacada con el adsorbente que opere con flujo continuo.

Ya que estos polímeros son sintetizados en forma de partículas finas demasiado pequeñas para su aplicación en sistemas de lecho fijo, se busca conformarlos en forma de pellets o extruidos que disminuyan las caídas de presión, manteniendo las propiedades adsorbentes del polímero.

Entre los métodos disponibles para el pelletizado de adsorbentes destaca la técnica de gelificación ionotrópica, por medio de la cual se encapsula el adsorbente utilizando alginato de sodio y una solución gelificante de un catión divalente. En virtud de su eficiencia y bajo costo, en este trabajo se propone utilizar esta técnica para formar pellets de copolímeros de acrilonitrilo (AN)/divinilbenceno(DVB) para ser empleados en la adsorción de fenol de soluciones acuosas. Para ello se investigó el efecto de las condiciones de gelificación ionotrópica en el encapsulamiento de los adsorbentes y la cinética de adsorción de fenol de los materiales obtenidos mediante un sistema por lotes.

HIPÓTESIS

El encapsulamiento de adsorbentes poliméricos mediante gelificación con alginato de sodio permitirá su aplicación práctica en la remoción de fenol.

OBJETIVOS

Objetivo general

Elaborar pellets de materiales poliméricos a base de DVB y evaluar su aplicación en la remoción de fenol de soluciones acuosas.

Objetivos específicos

- 1) Sintetizar copolímeros de DVB/AN mediante polimerización en suspensión.
- 2) Establecer por medio de un diseño de experimentos las condiciones de gelificación ionotrópica para la formación de pellets que favorecen la fracción removida de fenol.
- 3) Caracterizar los adsorbentes mediante la identificación de sus grupos funcionales (FTIR-ATR), eventos térmicos (DSC) y factor de hinchamiento.
- 4) Evaluar los adsorbentes en la remoción de fenol a través del estudio de la cinética de adsorción en un sistema por lotes.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

El presente capítulo proporciona el marco teórico de esta investigación. Primero se brinda una breve descripción del fenol y los diversos métodos utilizados para su remoción del agua. Posteriormente se profundiza en el uso de la técnica de adsorción, poniendo especial énfasis en los adsorbentes poliméricos, sus características y condiciones de síntesis. Además, se mencionan algunos procesos para el pelletizado de adsorbentes y se expone y ejemplifica la técnica de gelificación ionotrópica aplicada con este fin. Por último, se brinda una breve explicación de la cinética de adsorción y se exponen algunos de los modelos empleados comúnmente para su estudio.

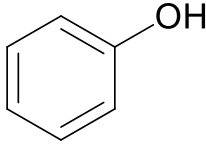
1.1 Fenol

La contaminación del agua se ha convertido en un problema grave que se ha visto acrecentado por la presencia de contaminantes provenientes de las descargas industriales. Uno de estos contaminantes es el fenol, el cual se encuentra presente en los efluentes de numerosas industrias como: refinación ($6\text{--}500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), operaciones de coquización ($28\text{--}3900\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), procesamiento de carbón ($9\text{--}6800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y petroquímica ($2.8\text{--}1220\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Otras fuentes de aguas residuales que contienen fenoles son la industria farmacéutica, plástica, de madera, pintura, pulpa y papel ($0.1\text{--}1600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) [1]. El fenol es un compuesto formado por un grupo hidroxilo unido a un anillo aromático. La Tabla 1. 1 resume algunas de sus propiedades físicas y químicas.

La remoción del fenol es un tema de gran importancia a causa de su toxicidad y posible acumulación en el medio ambiente [2]. Su presencia en agua, incluso en concentraciones bajas, puede ser un obstáculo para su uso y/o reutilización. Los fenoles causan un olor y sabor desagradables en el agua potable y pueden presentar consecuencias negativas en diversos procesos biológicos [3]. Múltiples estudios han demostrado que los compuestos fenólicos causan efectos indeseables y perjudiciales en animales y seres humanos, incluso en concentraciones inferiores a 0.1 ppm [4]. El fenol y sus vapores son corrosivos para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. También pueden causar efectos

dañinos en los pulmones, el hígado, los riñones e incluso el sistema nervioso central y el corazón [5].

Tabla 1. 1. Propiedades físicas y químicas del fenol [6]

Fórmula	C_6H_5OH
Estructura	
Peso molecular (g/mol)	94.11
Punto de fusión (°C)	40.9
Punto de ebullición (°C)	181.75
Solubilidad en agua (temperatura ambiente)	9.3 g/100 mL
pK_a	9.89
Límites de inflamabilidad en aire (% vol)	1.7 -8.6
Punto de inflamabilidad (°C)	79 (copa cerrada)
Temperatura de autoignición (°C)	715

Existen muchos métodos que han sido usados para la remoción de fenol y sus derivados, como lo son la oxidación [7], la oxidación electroquímica [8], la ósmosis inversa [9-10] y la degradación fotocatalítica [11]. Algunos inconvenientes de estos métodos son: una baja capacidad de remoción, alta producción de lodos de depuradora, baja eficiencia económica y energética, generación de subproductos tóxicos, así como la adición de más productos químicos potencialmente tóxicos en el medio ambiente [12]. Por otra parte, una de las técnicas que ha demostrado ser una de las más atractivas y efectivas para la purificación y separación en el tratamiento de aguas residuales, debido a su fácil diseño y operación, es la adsorción [13]. La adsorción es un método económico para aplicaciones de tratamiento de agua y para fines analíticos de separación, y se usa con frecuencia para la eliminación de contaminantes fenólicos [14].

1.2 Adsorbentes utilizados para la remoción de fenol

El adsorbente más utilizado en el tratamiento de aguas es el carbón activado. Se caracteriza por una alta porosidad y un área específica muy grande que le permite adsorber eficientemente muchos tipos de contaminantes. Sin embargo, a pesar de su alta capacidad de adsorción, su uso está limitado por las caídas de presión causadas por la dispersión de los polvos y el alto costo de su regeneración [15]. La regeneración se lleva a cabo comúnmente por métodos térmicos, lo cual requiere mucho tiempo y es costoso, y después de una serie de regeneraciones que involucran calentamiento y enfriamiento repetitivos, el carbón activado se daña con la pérdida de carbono (5-10% por ciclo) debido a la oxidación y el desgaste [6].

Por ello, se busca desarrollar nuevas opciones, entre las que podemos mencionar la modificación química del carbón activado [16], la impregnación con nanopartículas [17], diferentes fuentes de carbono [18], diferentes métodos de activación [19], así como la sustitución con biosorbentes de bajo costo, como la lignocelulosa y el quitosano [20].

Entre las alternativas disponibles al uso del carbón activado para la adsorción de compuestos fenólicos a nivel industrial destacan los adsorbentes poliméricos. Una de las principales ventajas de estos materiales consiste en que, en comparación con el carbón activado, pueden ser regenerados fácilmente mediante lavados con solventes, como hidróxido de sodio [21-22], metanol [23-24], etanol [25], alcohol isopropílico [26] o acetona [27]. Aunado a esto, exhiben una alta área específica, mayor resistencia mecánica, pueden ser reutilizados en varios ciclos de adsorción y sus propiedades fisicoquímicas básicas pueden ajustarse variando las condiciones de polimerización [28].

Las propiedades de adsorción de este tipo de polímeros para la eliminación de contaminantes orgánicos ya han sido analizadas con anterioridad [29-30] y su efectividad para la adsorción de fenol ha sido demostrada en diversos estudios [31-33].

1.3 Adsorbentes poliméricos

Los adsorbentes poliméricos son sólidos porosos con áreas específicas considerables y capacidades de adsorción distintivas para moléculas orgánicas. Se producen comúnmente por medio de copolimerización de monómeros vinílicos o ésteres poliacrílicos mediante radicales

libres. La adsorción en estos materiales se debe a las interacciones de las moléculas de soluto en la superficie del adsorbente. Estas interacciones pueden ser hidrofóbicas, causadas por fuerzas de van der Waals e interacciones π - π de los anillos aromáticos presentes en la estructura del adsorbente; o más fuertes como, por ejemplo, interacciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno. Estas últimas sólo se presentan cuando la superficie del adsorbente contiene grupos polares capaces de formar enlaces de hidrógeno e interacciones dipolo-dipolo con las moléculas del adsorbato. Por lo tanto, para promover estas interacciones, se suelen introducir grupos funcionales polares en la matriz polimérica [34]. Entre los monómeros polares que se utilizan comúnmente es posible mencionar el acrilonitrilo (AN) [35], metacrilonitrilo (MAN) [36], cianometil estireno (CMSt) [34], *N*-vinilimidazol (N-VIm) [37], 4-vinilimidazol (4-VIm) [38], 1-vinil-2-pirrolidona [39], y 4-vinilpiridina (4-VP) [40].

Los monómeros vinílicos o ésteres poliacrílicos utilizados funcionan como agentes reticulantes, los cuales unen a las cadenas poliméricas formando una red tridimensional. El agente reticulante comúnmente empleado en la síntesis de polímeros es el DVB. También están disponibles comercialmente otros agentes reticulantes de la familia del metacrilato, como son el dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) y el trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) [41].

Los polímeros adsorbentes reticulados con DVB han estado disponibles comercialmente durante décadas, como son XAD-2, XAD-4 y XAD-1600 de Rohm and Haas Co. (EE. UU.), Diaion HP-20 de Mitsubishi Chemical Co. (Japón) y X-5 de Nankai Chemical Plant (China). En general, estos adsorbentes son muy duraderos debido a su naturaleza química robusta, poseen una gran área específica y, por lo tanto, una alta capacidad de adsorción. Es importante mencionar que sólo una pequeña fracción (<5%) de los poros internos de estos adsorbentes es microporosa (< 2 nm), y la mayoría de ellos se encuentra dentro del rango de los macroporos (> 50 nm) y mesoporos (2 - 50 nm) [42]. Por ejemplo, uno de los adsorbentes más utilizados, Amberlite XAD-4 posee un área específica BET de $\sim 880 \text{ m}^2/\text{g}$ y su diámetro promedio de poro es de $\sim 5.61 \text{ nm}$ [43].

El método utilizado principalmente para la síntesis de estos polímeros es la polimerización en suspensión, en la cual los monómeros, relativamente insolubles en agua, se dispersan como gotas líquidas con un estabilizador y agitación vigorosa (la cual se

mantiene durante toda la polimerización) para producir partículas de polímero como una fase sólida dispersa. En este proceso de polimerización, se emplean iniciadores solubles en la fase líquida de monómeros. El objetivo principal en la polimerización en suspensión es la formación de una dispersión lo más uniforme posible de las gotas de monómero, controlando su coalescencia durante el proceso de polimerización. El tamaño de las partículas dependerá del tipo de monómero, el cambio de viscosidad de la fase dispersa con el tiempo, el tipo y concentración de estabilizador y las condiciones de agitación en el reactor [44].

Para obtener una porosidad alta, la polimerización se lleva a cabo en presencia de un diluyente inerte que es miscible con el monómero y no influye en el crecimiento de la cadena. Después de la polimerización, el medio inerte se elimina del polimerizado por extracción o evaporación, generando una estructura porosa; por ello se le suele denominar agente formador de poros o porógeno [45-47]. La formación de la estructura porosa de los polímeros durante la reacción de polimerización ha sido explicada en detalle por Kun y Kunin [48], que describen la formación de la estructura del polímero reticulado como un proceso en tres etapas en el que cada gota de la fase orgánica se comporta de forma individual en la polimerización y da como resultado una esfera de polímero.

El diluyente inerte, que actúa como porógeno, puede ser un solo solvente orgánico como por ejemplo, tolueno [49], *n*-heptano [50-51], ácido di (2-etilhexil) fosfónico [52], ciclohexanol [53] o ftalato de dibutilo [49]; o ser una mezcla de dos solventes orgánicos, como *n*-heptano/tolueno [54], ácido di(2-etilhexil) fosfónico/tolueno [52], *n*-heptano/tetralina [55], heptano / metiletilcetona [56] y ciclohexanol /tolueno [53].

Una propiedad característica de este tipo de polímeros que vale la pena recalcar es su hinchamiento. Éste se manifiesta con la expansión de la red polimérica cuando ésta absorbe el disolvente del entorno. Un polímero reticulado no se disuelve en ningún solvente a ninguna temperatura antes de la degradación y sólo se hinchará, alcanzando un grado de equilibrio de hinchamiento a medida que las moléculas de solvente se difunden en la red polimérica [57]. El factor de hinchamiento depende de dos energías que se contraponen la una a la otra: la energía de deformación elástica de la cadena polimérica y la energía osmótica impuesta por el medio. En el hinchamiento, los enlaces que conectan las cadenas se ven obligados a asumir configuraciones más alargadas, ocasionando una disminución de la energía de deformación elástica. El equilibrio se alcanza cuando ambas energías adquieren igual magnitud [58].

El equilibrio de hinchamiento de los polímeros en peso se representa como la relación de la masa del polímero hinchado entre la masa del polímero seco. En cuanto al equilibrio de hinchamiento en volumen, es decir la relación del volumen del polímero hinchado entre el volumen del polímero seco, es posible determinarlo examinando las partículas individuales mediante un microscopio óptico [59]. La Tabla 1. 2 presenta algunos valores de hinchamiento volumétrico reportados para adsorbentes poliméricos comerciales en distintos solventes.

Tabla 1. 2. Factor de hinchamiento reportado para adsorbentes poliméricos comerciales [60]

Solvente	XAD-12	Reillex-425	XAD-4	XAD-8	XAD-16
Agua	1.17	1.16	1.02	1.14	1.02
Acetona	1.25	1.24	1.17	1.21	
Fenol (88 % wt)	1.64	1.52	1.18	1.20	1.22
Tolueno	1.00	1.17	1.17	1.22	1.21
Clorobenceno	1.20	1.17	1.27		1.40

1.3.1 Efecto de las condiciones de síntesis

Las propiedades de los polímeros, tales como el área específica, el volumen total de poros, así como su tamaño y distribución, varían con las condiciones de síntesis. Por consiguiente, es posible adaptar sus características mediante la variación del tipo y concentración del diluyente, la concentración de los monómeros, la fracción de agente reticulante, la concentración de monómeros polares y las condiciones de reacción [61]. Por esta razón, las condiciones de síntesis de estos materiales han sido objeto de una gran cantidad de estudios. A continuación, se mencionan algunas de las investigaciones concernientes al efecto de las condiciones de síntesis en las propiedades de los polímeros y su capacidad de adsorción.

1.3.1.1 Efecto del diluyente

Se ha demostrado que el tipo y cantidad de diluyente, tienen una relación directa con su poder solvatante. El poder solvatante del diluyente puede representarse por la diferencia de los parámetros de solubilidad del diluyente (δ_1) y el copolímero (δ_2). Cuando $\Delta\delta = |\delta_1 - \delta_2| \approx 0$, o < 1.0 (MPa)^{1/2}, el diluyente se considera un solvente bueno o solvatante; cuando $\Delta\delta = |\delta_1 - \delta_2| > 3.0$ (MPa)^{1/2}, se considera que el diluyente tiene una baja afinidad

termodinámica por el copolímero [54]. En general, se han concluido tres tendencias cambiantes de la formación de la estructura porosa en relación con el tipo de diluyente, las cuales se presentan en la Tabla 1. 3. Cabe destacar que estos valores sólo muestran las tendencias generales, y cambian considerablemente al variar la concentración de agente reticulante [62].

Tabla 1. 3. Tendencias generales de la estructura porosa con diferentes tipos de diluyente [62]

Tipo de diluyente	Distribución de tamaño de poro	Volumen de poro (mL/g)	Área específica (m ² /g)	Ejemplos
Solvatante (SOL)	Micro- y mesoporos	<0.8	50-500	Tolueno Dicloroetano
No solvatante (NONSOL)	Meso- y macroporos	0.6-2.0	10-100	<i>n</i> -Heptano, Ciclohexanol Ftalato de dibutilo
Polimérico (POLY)	Macroporos hasta el orden de micrómetros	<0.5	0.1-10	Poliestireno lineal Acetato de polivinilo

Para mejorar las propiedades y los tipos de copolímeros, muchas mezclas diluyentes como SOL/NONSOL [63], SOL / POLY [64] y NONSOL / POLY [65] se han reportado en la preparación de copolímeros. Por ejemplo, en la polimerización en suspensión, las mezclas diluyentes compuestas de un disolvente pobre y uno bueno se aplican a menudo para preparar copolímeros con un tamaño de poro intermedio. Luz y Coutinho [56] utilizaron una mezcla de *n*-heptano y metil-etil-cetona (MEK) para estudiar el efecto de la mezcla de diluyente en la porosidad de un copolímero de 2-vinilpiridina (2-VP) y DVB. Encontraron que aumentar la proporción de *n*-heptano, el diluyente pobre, en la mezcla causaba un incremento en el volumen de poro del copolímero.

Cai y colaboradores [66] estudiaron el efecto de la diferencia del parámetro de solubilidad sobre las propiedades de terpolímeros de AN/St/DVB, encontrando que el tiempo de separación de fases en la polimerización en suspensión se retrasa con la disminución de $\Delta\delta$ entre el monómero y el porógeno, resultando en un diámetro de poro más pequeño y un área específica más grande al cambiar la polaridad del monómero y los porógenos. El área específica disminuyó con el aumento en la polaridad de la composición del monómero y

aumentó con el incremento de la polaridad de los porógenos. Sin embargo, la variación del tamaño de los poros presentó el efecto contrario.

1.3.1.2 Efecto de la temperatura

Svec y Frechet [67] investigaron el efecto de la temperatura de polimerización sobre la estructura porosa de las redes del copolímero de metacrilato de glicidilo y dimetacrilato de etileno utilizando una mezcla de ciclohexanol/dodecanol como diluyente. Se demostró que, aunque el volumen total de poro no cambia mucho en el intervalo de temperatura de 60-90°C, la distribución de tamaño de los poros varía significativamente con la temperatura. Aumentar la temperatura desplaza la distribución de tamaño de poro hacia poros más pequeños. Cuanta más alta es la temperatura, más pequeños son los poros. La relación temperatura de polimerización y estructura porosa es consecuencia del aumento de la velocidad de descomposición del iniciador al aumentar la temperatura. Cuanto mayor es la temperatura de reacción, mayor es el número de radicales libres generados por unidad de tiempo y mayor es el número de microesferas de polímero formadas. Aumentar el número de microesferas necesariamente disminuye su tamaño, de modo que aparecen espacios vacíos más pequeños entre ellos en el copolímero final.

1.3.1.3 Efecto del agente reticulante

El efecto de la concentración del agente reticulante se ve reflejado en el tamaño de poro, su distribución de tamaño y el volumen total de poro. Con el aumento en la concentración de DVB, aumenta la densidad de reticulación y los copolímeros se vuelven más duros [62]. Además, incrementar el contenido de DVB aumenta el número de meso y macro poros. El área específica de este tipo de polímeros, que es un indicador del número de microporos, también incrementa al aumentar el contenido de DVB. En general, es necesaria una elevada concentración de DVB para obtener una alta área específica [59].

Es importante señalar que el copolímero de AN/DVB no sigue la relación anterior [68]. En este sistema, aumentar la cantidad de DVB disminuye la porosidad de los polímeros, lo cual es exactamente opuesto a la relación observada entre la porosidad y el contenido de agente reticulante en los sistemas de estireno (St)/DVB. La copolimerización reticulada de

AN y DVB produce redes macroporosas independientemente del contenido de agente reticulante. Este comportamiento se debe a las diferentes reactividades y propiedades termodinámicas de los monómeros. El AN es menos reactivo que el DVB para la copolimerización, de modo que el polímero formado en las etapas iniciales de la polimerización contiene más unidades de DVB que en la mezcla de monómeros. Dado que el AN es un solvente pobre para los microgeles de DVB, a medida que aumenta la fracción de AN en el sistema, más pronto se produce la separación de fases o la precipitación del microgel. Por lo tanto, en tales sistemas, el AN actúa como un diluyente intrínseco no solvatante, de modo que la disminución del contenido de agente reticulante aumenta la porosidad del material final. Por lo tanto, la adición de AN en el sistema de St/DVB aumenta la porosidad de las redes de copolímero [59].

1.3.1.4 Efecto del iniciador

Los peróxidos orgánicos y los azoderivados se emplean ampliamente como iniciadores para reacciones de polimerización por radicales. En las industrias, el peróxido de benzoilo (BPO) y el azobisisobutironitrilo (AIBN) son los iniciadores más utilizados. Nunes y Coutinho [35] estudiaron la influencia del iniciador en las características físicas de copolímeros de AN/DVB. Sus resultados en un estudio con BPO y AIBN, mostraron que no se encontró una influencia acentuada del iniciador sobre la porosidad del polímero. El área específica, el volumen de poro y la densidad aparente prácticamente no cambiaron cuando se cambió el iniciador. Sin embargo, se observó una tendencia a generar partículas y aglomerados más pequeños al utilizar AIBN. Esto se explica mediante la velocidad de descomposición del iniciador, que generalmente se evalúa considerando su tiempo de vida media. Inicialmente, la fase orgánica se somete a fluctuaciones de presión turbulenta o agitación vigorosa, que la rompe en pequeñas gotas que asumen una forma esférica bajo la influencia de la tensión interfacial. Estas gotas presentan colisiones constantes que resultan en un cierto grado de coalescencia. Eventualmente, se establece un equilibrio dinámico, donde se alcanza un tamaño de partícula promedio estacionario. Las gotas individuales no conservan su identidad única, sino que experimentan una ruptura y coalescencia continuas. En una etapa de polimerización más avanzada, un monómero líquido de baja viscosidad se convierte

gradualmente en un polímero cada vez más viscoso, y a medida que aumenta la conversión, la fase dispersa adquiere las características de una partícula sólida. Particularmente en la etapa intermedia las partículas de polímero individuales tienden a formar grumos fusionados de forma incompleta. La aglomeración en esta etapa crítica de conversión se inhibe de alguna forma por la acción del estabilizador. La polimerización rápida durante esta etapa minimiza el número de colisiones efectivas entre las partículas de polímero y, por lo tanto, debería reducir la aglomeración. Estos dos valores de viscosidad crítica se alcanzan antes para el AIBN en comparación del BPO, porque el AIBN producirá una concentración mayor de radicales libres que iniciarán un mayor número de cadenas poliméricas que se propagan. Como consecuencia, este periodo disminuirá y la coalescencia también disminuirá, resultando en partículas más pequeñas.

1.3.1.5 Efecto de las condiciones de polimerización en el reactor

Las condiciones del reactor a las que se efectúa la polimerización en suspensión también influyen en las características finales del polímero sintetizado, especialmente en su distribución de tamaño de partícula. Se ha reportado [69] que el tamaño promedio de las gotas de monómero (y, por lo tanto, el de las partículas resultantes) es directamente proporcional al diámetro del reactor, la relación entre el volumen de la fase orgánica y la suspensión, la viscosidad de la fase orgánica, y la tensión interfacial entre las dos fases inmiscibles, e inversamente proporcional al diámetro de la propela, la velocidad de agitación, la viscosidad de la suspensión y la concentración de estabilizador.

Nunes y Coutinho [35] estudiaron el efecto de la etapa de pre-polimerización, y las condiciones de agitación en las características de copolímeros de AN/DVB sintetizados mediante polimerización en suspensión. Encontraron que utilizando una etapa de pre-polimerización en la que mezclan los monómeros y el iniciador antes de suspenderlos en la fase acuosa que contiene al estabilizador, se obtienen partículas de mayor tamaño y con una menor distribución de tamaño de partícula. Esto se explica ya que al utilizar condiciones más suaves de temperatura (50°C) y velocidad de agitación durante un corto periodo de tiempo (30 a 60 minutos) en el paso de pre-polimerización, se genera un equilibrio dinámico entre el rompimiento y la coalescencia de las gotas individuales más viscosas (prepolimerizadas)

que determinan el tamaño más grande de las partículas. Condiciones más severas de temperatura (70°C) y velocidad de agitación por un periodo prolongado (24 horas), cuando no se utiliza el paso de pre-polimerización, produce partículas menores, debido principalmente al mayor número de colisiones efectivas resultando en la disminución del tamaño de partícula por el rompimiento de las gotas. En cuanto a la agitación encontraron que el tamaño de las partículas aumenta con el incremento de la velocidad de agitación. Además, observaron que al utilizar una concentración menor de estabilizador (0.06% m/v), una mayor velocidad de agitación producía una proporción menor de partículas pequeñas que cuando se utilizaba una concentración mayor de estabilizador (0.30% m/v)

1.3.2 Polímeros funcionales

La obtención de polímeros con grupos polares o funcionales puede llevarse a cabo mediante diversas técnicas. Cuando el proceso comienza desde un polímero no funcional previamente existente, y grupos funcionales se introducen en la cadena, se utiliza el término funcionalización [57].

En este caso se pondrá énfasis en la técnica de copolimerización, en la que reaccionan dos tipos de monómeros, uno de ellos presentando un grupo funcional. Existen diversos estudios que reportan el efecto de los grupos funcionales en las características y propiedades de adsorción de polímeros obtenidos mediante esta técnica. Por ejemplo, Fontanals y colaboradores [70] estudiaron las propiedades de adsorción de copolímeros de N-VIm y DVB sintetizados mediante polimerización en suspensión. Probaron varias condiciones de polimerización para lograr una incorporación cuantitativa del monómero de N-VIm en el polímero final manteniendo una alta área específica (500-700 m²·g⁻¹). Se observó que cuanto mayor era el contenido de nitrógeno (mayor polaridad) en el copolímero, mayor era su capacidad de adsorción para adsorbatos polares. Comparando la remoción de fenol en dos copolímeros de N-VIm/DVB con área específica similar (657 y 627 m²·g⁻¹), pero diferente contenido de nitrógeno (0.8 y 6.3, respectivamente), concluyeron que el nitrógeno presente favorecía la interacción con los adsorbatos polares al obtener mejores resultados para el copolímero con un mayor contenido de nitrógeno.

Trochimczuk y colaboradores [34] sintetizaron adsorbentes poliméricos polares por copolimerización de CMSt/DVB, variando la proporción de agente reticulante. El área específica de los polímeros obtenidos varió entre 310-560 m²·g⁻¹, dependiendo de la cantidad de agente reticulante en el polímero. Estudiaron su capacidad de adsorción de fenol y sus derivados, como 2-, 3-, y 4-nitrofenol y 4-hidroxifenol. Encontraron que la adsorción de 2-nitrofenol, el adsorbato capaz de formar fuertes enlaces de hidrógeno intramoleculares, depende ligeramente de la polaridad de la superficie del polímero. Además, este adsorbato que tiene la solubilidad en agua más baja, fue el que mostró mayor adsorción en los copolímeros de CMSt/DVB. Por otro lado, la adsorción de fenol, 3- y 4-nitrofenol fue mayor en los adsorbentes que contienen más grupos polares. La influencia de los grupos polares de nitrilo en el proceso de adsorción fue más significativa en el caso del 4-hidroxifenol, un adsorbato hidrofílico, altamente soluble en agua.

En otro estudio, sintetizaron copolímeros de AN/DVB y MAN/DVB [71] y estudiaron sus propiedades de adsorción de fenol y sus derivados (*o*-clorofenol, *o*-, *m*- y *p*-nitrofenol, 2,3- y 2,6-dimetilfenol, *p*-hidroxifenol). Encontraron que la adsorción de los compuestos más hidrófobos y compuestos capaces de formar fuertes enlaces de hidrógeno intramoleculares no depende de la polaridad de la superficie del polímero. Por otro lado, la adsorción de fenol y *m*- y *p*-nitrofenol es mayor en adsorbentes que contienen más grupos polares. La influencia de estos grupos en el proceso de adsorción es más significativa en el caso de los adsorbatos hidrofílicos solubles en agua como el *p*-hidroxifenol.

Asimismo, estudiaron las propiedades de adsorción de copolímeros de St/DVB y 4-VP/DVB [72]. Analizaron la influencia de la polaridad del adsorbente y las diferentes áreas específicas obtenidas mediante diferentes condiciones de polimerización en su desempeño en la adsorción de compuestos polares de soluciones acuosas. Encontraron que se requiere un ajuste entre el porcentaje de 4-VP, que aumenta la polaridad del adsorbente, y el porcentaje de DVB, que aumenta el área específica.

Galicia y colaboradores [73] sintetizaron copolímeros de AN/EGDMA variando la proporción molar de agente reticulante de 60 a 100%. Se encontró que el factor de hinchamiento y el área específica cambian inversamente con el grado de reticulación. Los polímeros se evaluaron en la adsorción de fenol y se determinó que el nivel de adsorción más alto se alcanzaba cuando se aumentaba la concentración de AN en el polímero.

1.4 Pelletizado de adsorbentes

En la práctica, los procesos de separación por adsorción se operan utilizando lechos fijos empacados con las partículas adsorbentes a través de las cuales las mezclas se bombean y se separan. Los adsorbentes, comúnmente en forma de pequeños cristales o polvo, generalmente no se usan en lechos fijos debido a las grandes caídas de presión generadas por estas partículas finas. Por esta razón, los adsorbentes se acondicionan en extruidos o pellets [74].

Al menos tres procesos diferentes de formación de pellets son de uso común: extrusión para formar pellets cilíndricos, granulación para formar partículas esféricas, y procesos combinados que involucran extrusión seguida de rodamiento para formar esferas. Generalmente, se agrega un aglutinante que ayuda a unir los polvos para obtener una resistencia mecánica satisfactoria [75].

Entre los aglutinantes comunes se encuentran las arcillas, como caolín [76], atapulgita [77], bentonita [78-81], boehmita [82], alúminas [83] y/o sílices [84] o combinaciones de estos materiales [85]. Estos aditivos deben agregarse en cantidades que generalmente son superiores al 20% en peso para alcanzar la resistencia mecánica deseada, formando una mezcla homogénea y plástica. Entonces, la mezcla se puede extruir en la forma deseada, se seca para evaporar el agua y se calcina a temperaturas altas para brindar las propiedades mecánicas y texturales apropiadas [86]. Otros aglutinantes empleados en la formación de pellets incluyen moléculas orgánicas, siendo las más comunes la celulosa, metilcelulosa y el alcohol polivinílico [87].

Sin embargo, se debe considerar que el uso de aglutinantes altera las características de los materiales y puede afectar significativamente su capacidad de adsorción [77]. Por ejemplo, en diversos estudios [88-89] se ha observado que tanto el volumen total de poro como el área específica de los adsorbentes disminuyen después de la adición de un aglutinante. Por lo tanto, es necesario el desarrollo de nuevos métodos de pelletización que no presenten reducciones significativas en el área específica, la porosidad, la estructura química o la funcionalidad de los adsorbentes [90].

Una técnica sencilla que ha presentado resultados favorables es el encapsulamiento de los adsorbentes con alginato. El alginato es uno de los biopolímeros más investigados para la remoción de contaminantes de soluciones acuosas ya que es económico, no tóxico y

eficiente. Este polímero lineal está compuesto de monosacáridos β -D-manurónico (M) y α -L-gulurónico (G) unidos por enlaces glicosídicos β -1,4 y α -1,4. Las unidades M y G se organizan en bloques MM, GG y MG. La proporción de estos bloques depende de la fuente de la cual proviene el polímero [15]. Su estructura se ilustra en la Figura 1. 1.

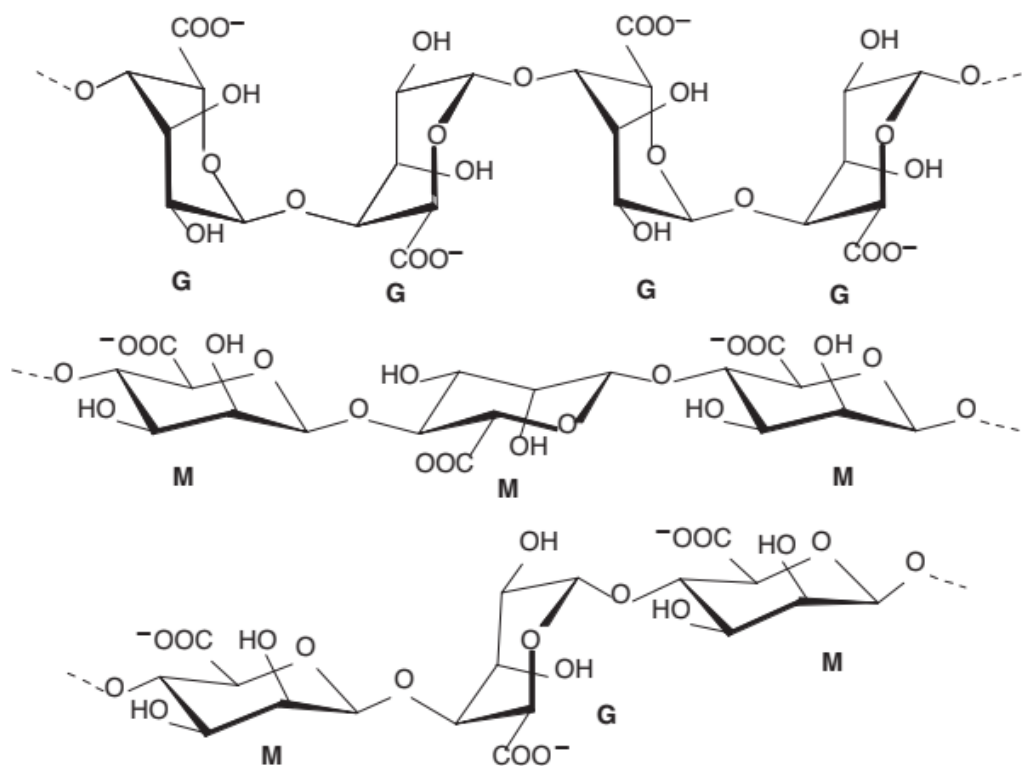


Figura 1. 1. Estructuras de bloques de alginato[91]

El encapsulamiento del alginato se puede llevar a cabo extruyendo una solución de alginato de sodio por goteo en una solución gelificante divalente como Ca^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+} . Los cationes monovalentes y Mg^{2+} no inducen la gelificación, mientras que los iones de Ba^{2+} y Sr^{2+} producen geles de alginato más fuertes que el Ca^{2+} . Otros cationes divalentes como Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} también reticulan los geles de alginato, pero su uso es limitado debido a su toxicidad [92].

La gelificación y reticulación de los polímeros se logra principalmente por el intercambio de los iones sodio de los bloques de ácido α -L-gulurónico con los cationes divalentes, y el apilamiento de estos grupos gulurónicos para formar la estructura

característica de modelo de caja de huevos que se muestra en la Figura 1. 2. La parte superior de la figura ilustra las redes de alginato que se enlazan para contener los cationes del calcio. La parte inferior muestra la estereoquímica propuesta del acoplamiento de los iones Ca^{2+} . Los círculos sombreados representan los átomos de oxígeno involucrados en la esfera de coordinación [93].

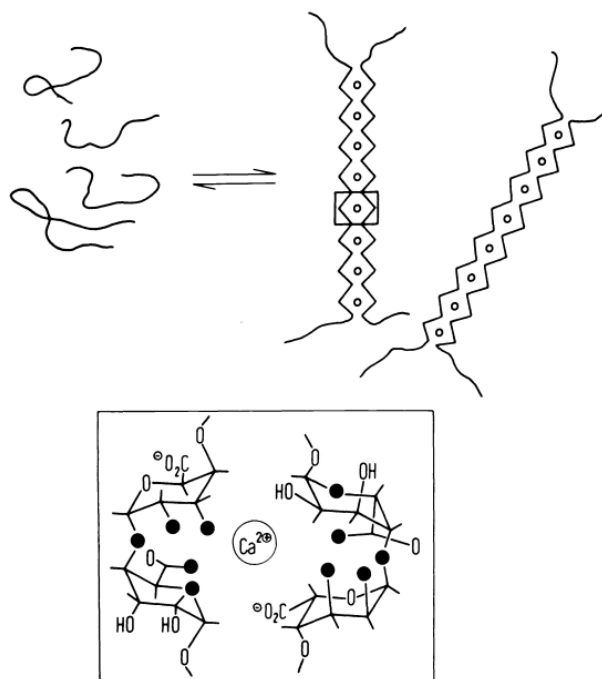


Figura 1. 2. Representación esquemática del mecanismo de caja de huevos para la gelificación de alginato [93]

En general, se pueden preparar pellets de más de 1.0 mm de diámetro utilizando una jeringa o una pipeta. La solución de alginato de sodio que contiene el adsorbente solubilizado se transfiere mediante goteo a una solución divalente suavemente agitada. El diámetro de los pellets formados depende del diámetro de la jeringa o pipeta utilizada y de la viscosidad de la solución de alginato. Una pipeta con diámetro mayor y una solución de mayor viscosidad producirá pellets de mayor diámetro. La viscosidad de la solución de alginato también puede influir en la forma de los pellets obtenidos. Se obtiene pellets más esféricos a medida que se aumenta la concentración de la solución de alginato de sodio. Sin embargo, en general, las soluciones de alginato de más de 5% (m/v) son difíciles de preparar [92].

Debido a su eficiencia y bajo costo, se ha estudiado el uso de esta técnica para encapsular diversos materiales para su aplicación en la adsorción de numerosos

contaminantes del agua [94]. Algunos ejemplos de ello se resumen en la Tabla 1. 4, donde cabe destacar los trabajos enfocados a la remoción de fenol. Por ejemplo, Jodra y Mijangos [95] comprobaron la viabilidad de utilizar carbón activado encapsulado con alginato de sodio para la adsorción de fenol. Asimismo, Nadavala y colaboradores [96] demostraron la eficacia de la técnica encapsulando quitosano, comprobando no sólo la capacidad de adsorción de fenol del quitosano encapsulado, sino también la posibilidad de su fácil regeneración mediante una solución 0.1 M de NaOH.

Tabla 1. 4. Materiales encapsulados con alginato aplicados en la adsorción de contaminantes del agua

Material encapsulado	Adsorbato	Capacidad de adsorción (mg·g ⁻¹)	Ref.
Carbón activado	Fenol	144	[95]
Quitosano	Fenol	108.7	[96]
Nanopartículas de óxido de hierro	<i>o</i> -nitrofenol	2.924	[97]
Montmorillonita	4-nitrofenol	-	[98]
Montmorillonita	Pentaclorofenol	-	[99]
Montmorillonita	Pb(II)	243.5	[100]
Nanopartículas magnéticas	Pb(II)	100	[101]
Arcillas mauritanas	Cu(II)	47.6	[102]
	4-nitrofenol	27.1	
Carbón vegetal	Cd(II)	227.1	[103]
Cyphos IL-101 (líquido iónico)	Pt	177	[104]
Nanopartículas magnéticas de Fe ₂ O ₃	Azul de metileno	21.31	[15]
Magnetita sintética	Cu(II)	60.24	[105]
Desechos de uva	Cr(III)	-	[106]
Desechos de uva	Cr(VI)	-	[107]
Desechos sólidos metálicos	As(III)	126.5	[108]
	As (IV)	41.6	
Carbón activado	Cu(II)	174.8	[109]
	Zn(II)	162.0	
	Pb(II)	130.7	
Carbón activado	<i>p</i> -clorofenol	200	[110]
Carbón activado	Azul de metileno	892	[111]
Tallos de uva	Cr(III)	-	[112]
	Cr(VI)		
Quitosano modificado con DTPA	Cu(II)	107.5	[113]
Cyanex 272 (extractante) y nanopartículas magnéticas (γ -Fe ₂ O ₃)	Ni(II)	30.5	[114]
Poli (<i>N</i> -vinil-2-pirrolidona)	Rojo reactivo 120	116.8	[115]
	Rojo cibacron 3B-A	73.3	
	Azul de remazol R	55.3	

1.5 Cinética de adsorción

En un sistema discontinuo de adsorción por lotes, el perfil cinético es fundamental debido a que proporciona información sobre la velocidad de adsorción, el tiempo de equilibrio y la efectividad del adsorbente. Además, la curva cinética permite inferir los mecanismos de transferencia de masa, que son los pasos limitantes del proceso de adsorción. El perfil cinético en un sistema discontinuo por lotes se representa normalmente por gráficas de C_t (concentración del adsorbato en la solución al tiempo t) en función del tiempo t (tiempo de contacto) o gráficas de q_t (cantidad de adsorbato adsorbido en el adsorbente) en función de t . Para obtener información sobre los procesos de adsorción de estas gráficas, se han empleado diversos modelos empíricos, semiempíricos, teóricos y basados en el fenómeno de difusión. Estos modelos se clasifican comúnmente como *modelos difusivos* y *modelos de adsorción* [116].

Los modelos difusivos siempre se construyen con base en tres pasos consecutivos: (1) la transferencia de masa externa a través de la película líquida que rodea las partículas adsorbentes, es decir, difusión externa o difusión de película; (2) la difusión en el líquido contenido en los poros y/o a lo largo de las paredes de los poros, que se denomina difusión interna o difusión intrapartícula; (3) la adsorción y desorción entre el adsorbato y los sitios activos [117]. La Figura 1. 3 ilustra la representación de estos principales mecanismos de transferencia de masa ocurriendo en una operación discontinua de adsorción por lotes. En este caso, el volumen de control se define como la partícula de adsorbente con radio R . El mecanismo de transferencia de masa externa es relativo al movimiento del adsorbato de la solución (con concentración C_t) a la superficie externa de la partícula adsorbente (con concentración $C_s(t)$). Este paso de transferencia de masa se rige por el coeficiente de masa externo (k_f). El mecanismo de difusión intrapartícula por su parte es relativo al movimiento del adsorbato dentro de la partícula del adsorbente. El mecanismo de difusión intrapartícula ocurre por difusión efectiva del volumen de poros, difusión superficial, o una combinación de ambos mecanismos. La difusión efectiva del volumen de poros describe el transporte del adsorbato en la fase líquida dentro de la partícula y está representado por D_p , el coeficiente de difusión efectiva de volumen de poros. La difusión superficial es relativa al transporte del

adsorbato sobre la superficie de las partículas adsorbentes, desde sitios de mayor energía hasta sitios de menor energía. Este mecanismo está representado por el coeficiente de difusión superficial D_s . Finalmente, la adsorción en los sitios activos es relativa a la interacción entre el adsorbato y los sitios activos del adsorbente [116].

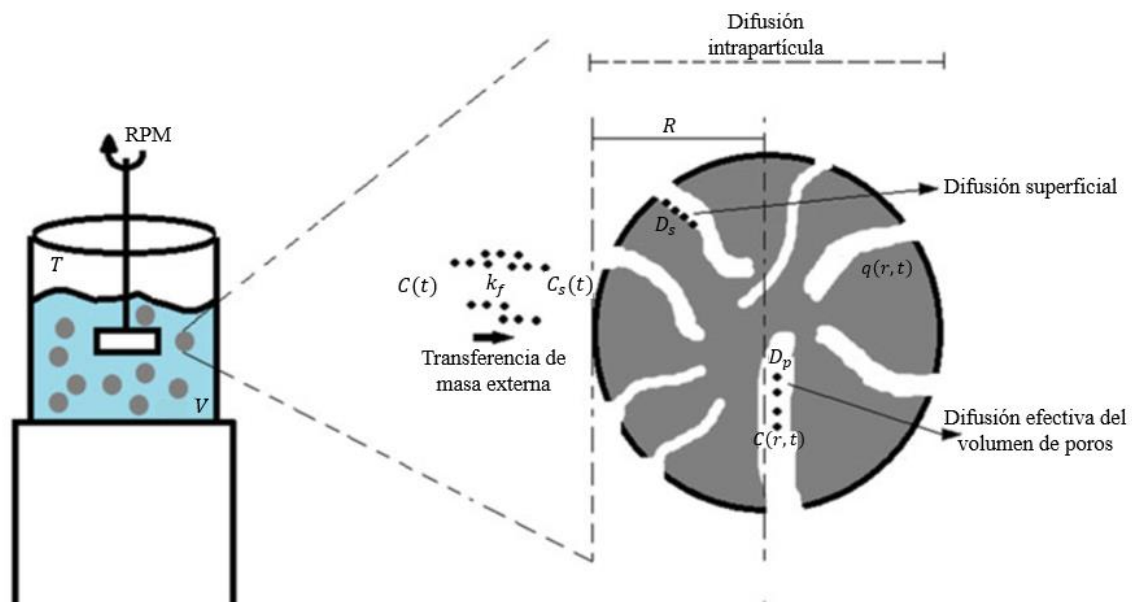


Figura 1. 3. Representación de los principales mecanismos de transferencia de masa que ocurren en una operación discontinua de adsorción por lotes [116]

Los modelos de adsorción por su parte se derivan de las cinéticas de reacción química, y a diferencia de los modelos difusivos, se basan en la adsorción como un fenómeno único. Estos modelos son ampliamente utilizados para describir los procesos cinéticos de adsorción y los más comunes empleados para sistemas por lotes son los de pseudo-primer orden (PFO) [118] y pseudo-segundo orden (PSO) [119]. El prefijo “pseudo”, cuando se aplica a la cinética química, se refiere a sistemas en los que uno de los factores que influyen se mantiene lo suficientemente constante durante una interacción para que no sea necesario incluirlo en la descripción matemática de los datos. Por ejemplo, en el caso del modelo de PSO, se asume implícitamente que cualquier cambio en la concentración inicial durante el experimento es lo suficientemente pequeño para no afectar la relación cinética. Desde otra perspectiva, se puede considerar que la palabra “pseudo” implica que una ley de velocidad de adsorción se expresa en términos de una cantidad adsorbida q (es decir, sitios ocupados de adsorción) en lugar de términos de concentración C del adsorbato [120].

En el modelo de PFO, la fuerza impulsora se expresa como la diferencia entre la cantidad de adsorbato adsorbido al equilibrio, q_e , y la cantidad de adsorbato adsorbido al tiempo t , q_t [61]. Este proviene de la suposición de que el paso limitante de la velocidad de adsorción depende de las colisiones entre las moléculas de soluto con sitios únicos desocupados en la superficie del material adsorbente [120]. Se utiliza generalmente cuando la operación de adsorción es rápida y alcanza el equilibrio entre 20 a 30 minutos [116].

En el modelo de PSO, el término de la fuerza impulsora ($q_e - q_t$) se eleva al cuadrado. Este término expresa los sitios de adsorción disponibles al tiempo t . Debido a que el término está al cuadrado, se supone que durante el paso limitante de la velocidad de adsorción hay una colisión entre dos sitios desocupados independientes en el material adsorbente. Esto conduce a la predicción de una velocidad de adsorción decreciente. Cada incremento de adsorción provoca una disminución correspondiente en el término ($q_e - q_t$) del modelo, amplificando la desaceleración de la velocidad de adsorción. De ello se desprende que el modelo de PSO podría usarse para ajustar datos en los que algunos sitios de adsorción tardan mucho más en llenarse. Éste suele ser el caso para los procesos limitados por difusión en los que los sitios de adsorción alejados de la superficie exterior del pellet son más difíciles de alcanzar. Otro caso de la fuerte desaceleración de la velocidad de adsorción corresponde a la situación cuando el número total de moléculas en la solución coincide exactamente con el área específica del adsorbente. En tales situaciones, la adsorción va acompañada de una gran disminución de la concentración en la solución [120].

Es importante mencionar que, incluso si las ecuaciones cinéticas de reacción son capaces de describir satisfactoriamente los experimentos de adsorción en un sistema por lotes, los débiles antecedentes teóricos de los modelos en vista del proceso de adsorción y la falta de transferibilidad de las constantes de velocidad a otras condiciones las convierten en ecuaciones empíricas [61].

Algunos de los modelos que han sido usados para describir la cinética de adsorción de fenol en polímeros adsorbentes se resumen en la Tabla 1. 5, mientras que la Tabla 1. 6 ejemplifica los modelos cinéticos aplicados a adsorbentes encapsulados con alginato. Como puede verse, la cinética de adsorción para polímeros en polvo generalmente se ajusta a modelos de adsorción de pseudo-segundo orden. Por otro lado, para el estudio de la cinética de adsorbentes encapsulados es común aplicar también modelos difusivos, como en el caso

del estudio realizado por Jodra y Mijangos [95] en el que utilizan un modelo cinético pseudo-homogéneo para una geometría esférica con un parámetro difusivo, considerando que la velocidad del proceso está controlada por la difusión del soluto en la matriz del gel y puede describirse mediante su coeficiente de difusión efectivo. Se explica que cuando el carbón está encapsulado, parte del fenol en los poros se adsorbe rápidamente. Luego, la concentración de fenol en los poros disminuye y las diferencias de concentración aumentan, ocasionando un incremento en la tasa de transferencia de masa.

Tabla 1. 5. Modelos cinéticos aplicados a la adsorción de fenol en adsorbentes poliméricos

Adsorbente	Temperatura (°C)	C_0 (ppm)	Modelo cinético	Parámetros del modelo	Ref.
XAD16HP	25	-	PSO	$q_e = 2.33$ $k_2 = 1.97$	[121]
Sepabeads SP700	25	-	PSO	$q_e = 2.599$ $k_2 = 4.01$	[121]
Amberlite XAD-7	25	800	PSO	$q_e = 53.8$ $k_2 = 8.6$	[122]
Amberlite XAD-4	25	-	PSO	$k_2 = 1.2$	[123]
ZCH-101	25	-	PSO	$k_2 = 36$	[123]
BMS	30	12500	PSO	$q_e = 172.414$ $k_2 = 0.000139$	[124]

q_e [=] $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_2 [=] $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; k_2 [=] $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; h_0 [=] $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

Tabla 1. 6. Modelos cinéticos aplicados a adsorbentes encapsulados con alginato

Adsorbente encapsulado	Adsorbato	Temperatura (°C)	C_0 (ppm)	Modelo cinético	Parámetros del modelo	Ref.
Carbón activado	Fenol	25	1000	Pseudo-homogéneo	$q_e = 39.80$ $D_p = 1.44 \times 10^{10}$	[95]
Quitosano	Fenol	Ambiente	300	PFO	$k_1 = 0.0052$	[96]
Montmorillonita	4-nitrofenol	Ambiente	-	PSO	$k_2 = 0.007$	[98]
Nanopartículas magnéticas	Pb (II)	Ambiente	2942	PSO	$k_2 = 4.49 \times 10^{-4}$	[101]
Bentonita	4-nitrofenol	Ambiente	20	PSO	$k_2 = 0.0573$	[102]
Carbón activado	4-nitrofenol	Ambiente	20	PSO	$k_2 = 1.2 \times 10^{-4}$	[102]
Arcillas mauritanas	4-nitrofenol	Ambiente	20	PSO	$k_2 = 0.969$	[102]
Líquido iónico	Pt	-	30	PSO	$q_e = 72.2$ $k_2 = 0.38 \times 10^{-4}$	[104]

q_e [=] $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; k_1 [=] min^{-1} ; k_2 [=] $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; k_2 [=] $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; h_0 [=] $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; D_p [=] $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

En este trabajo se estudió la cinética de adsorción de fenol para copolímeros de AN/DVB encapsulados mediante la técnica de gelificación ionotrópica con alginato de sodio. La obtención del perfil cinético permitió evaluar la velocidad de remoción del adsorbente y conocer mejor los mecanismos de adsorción que controlan el proceso.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente capítulo resume el procedimiento experimental llevado a cabo en este trabajo. Se describen los materiales utilizados y posteriormente se explica la metodología de cada una de las etapas que conformaron este proyecto. Primero, se sintetizaron diferentes formulaciones de copolímeros de AN/DVB. Posteriormente, se realizó un diseño de experimentos factorial 2^3 para determinar las condiciones de gelificación ionotrópica a utilizar en la formación de pellets de estos polímeros. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo, factor de hinchamiento y calorimetría diferencial de barrido. Finalmente, se estudió la cinética de adsorción de fenol en un sistema por lotes tanto para los polímeros en polvo como para los polímeros encapsulados.

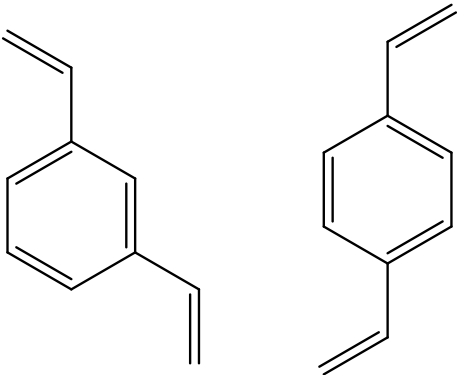
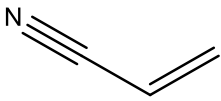
2.1 Materiales

Para la polimerización se utilizó divinilbenceno (DVB, 80%, grado técnico) como agente reticulante y acrilonitrilo (AN, $\geq 99\%$) como monómero funcional. Ambos reactivos se obtuvieron de Aldrich y fueron purificados mediante 3 lavados con una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 M, seguido de un lavado con agua y posteriormente se secaron con sulfato de magnesio anhidro (MgSO_4) [125]. En la Tabla 2. 1 se presentan las fórmulas y masas molares de ambos monómeros. Como iniciador se empleó peróxido de benzoilo (BPO ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$) $_2\text{O}_2$, 97%, grado reactivo) adquirido también de Aldrich y usado sin más purificación. Los porógenos consistieron en una mezcla de tolueno y acetonitrilo en relación 1:1 en volumen. Para la fase acuosa se usó una solución al 1% (m/v) de alcohol polivinílico (PVA).

Para la elaboración de los pellets se utilizó alginato de sodio puro adquirido de Meyer y una solución gelificante preparada con cloruro de calcio anhidro (CaCl_2 , $\geq 93\%$) obtenido de Aldrich.

Las soluciones de fenol empleadas para la evaluación de los adsorbentes se prepararon a partir de fenol en cristales adquirido de Química Mercurio. Se utilizó agua desionizada para todos los experimentos.

Tabla 2. 1. Fórmulas y pesos moleculares de los monómeros utilizados para la síntesis de copolímeros

Monómero	Fórmula	Masa molar (g/mol)	Estructura
Divinilbenceno	$C_{10}H_{10}$	130.19	
Acrylonitrilo	C_3H_3N	53.06	

2.2 Síntesis de copolímeros

2.2.1 Procedimiento

Se preparó un homopolímero de DVB para ser usado como blanco de referencia y 3 formulaciones con diferentes composiciones molares de DVB y AN, las cuales se muestran en la Tabla 2. 2. La Figura 2. 1 proporciona una representación esquemática del copolímero de AN/DVB.

Tabla 2. 2. Composiciones de las distintas formulaciones

Polímero	DVB (% mol)	AN (% mol)
DVB100	100	0
AN20	80	20
AN40	60	40
AN60	40	60

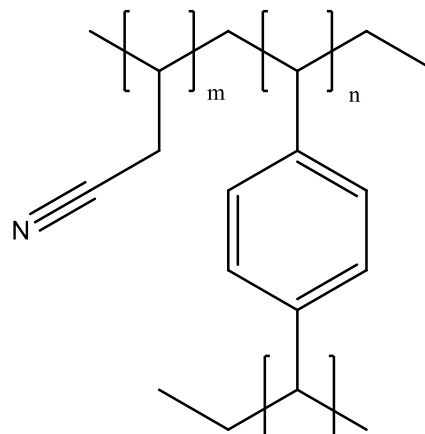


Figura 2. 1. Copolímero de AN/DVB

La síntesis se realizó mediante polimerización en suspensión vía radicales libres [44, 126]. Se utilizó una relación de 1:1 v/v entre la fase acuosa y la fase orgánica. Esta última consistió en la mezcla de los monómeros, los porógenos y el iniciador. Los porógenos se agregaron en una proporción 3:1 v/v con respecto a los monómeros; el iniciador, en 2% mol con respecto a los monómeros.

La fase orgánica se homogeneizó en un baño ultrasónico durante 20 minutos. Posteriormente, se mezcló con la fase acuosa en un reactor enchaquetado a 70°C con agitación mecánica a 180 rpm durante 6 horas. Finalizado el tiempo de reacción, las partículas obtenidas fueron filtradas y lavadas en un sistema Soxhlet con metanol durante 4 horas para eliminar el diluyente y los monómeros que no polimerizaron. Por último, se secaron en un horno a 60°C durante 8 horas y se tamizaron en el rango de 250-841 µm.

2.2.2 Rendimiento

El rendimiento de la polimerización fue calculado tomando la relación entre la masa del polímero obtenido de la síntesis después del secado y la masa de los monómeros iniciales, mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Rendimiento (\%)} = (m_p/m_m) \cdot 100 \quad (2.1)$$

donde m_p y m_m son la masa en gramos del polímero seco y la masa de los monómeros inicialmente introducidos al reactor, respectivamente.

Para determinar si existen diferencias estadísticamente significativas entre los rendimientos encontrados para cada formulación se realizó un análisis de varianzas (ANOVA).

2.3 Elaboración de pellets

2.3.1 Procedimiento

Para la elaboración de los pellets se utilizó el método de gelificación ionotrópica basado en el procedimiento reportado por Escudero y colaboradores [106]. Se preparó una solución de 1% (m/v) de alginato de sodio. Para ello, el alginato se disolvió a una temperatura de 65°C mezclando con agitación magnética durante una hora. Posteriormente, se incorporó la masa de polímero a temperatura ambiente por medio de agitación magnética por un periodo de una hora. Una vez homogeneizada la mezcla, se depositó mediante goteo en una solución de CaCl_2 con agitación magnética empleando una pipeta Pasteur de 2 mm de diámetro interno a una distancia de la solución de 6 cm, la cual fue determinada como distancia óptima en estudios anteriores [127].

Para asegurar que todas las cápsulas se formaran en un mismo lapso, el tiempo total de goteo se mantuvo en un rango menor al 2.5% del tiempo de inmersión establecido. Posteriormente, los pellets formados se enjuagaron con agua desionizada, se filtraron y se dejaron secar a temperatura ambiente para eliminar el exceso de agua. Finalmente, se secaron hasta peso constante en un horno a 60°C.

2.3.2 Diseño de experimentos

Para determinar la concentración de polímero en los pellets, la concentración de la solución de CaCl_2 a utilizar y el tiempo de inmersión de los pellets en la solución, se analizó el efecto de estas tres variables en la remoción de fenol, mediante un diseño de experimentos 2^3 factorial. Los pellets empleados en el diseño de experimentos se fabricaron a partir del homopolímero de referencia, DVB100. Una vez identificadas las condiciones que favorecen la adsorción de fenol, éstas se aplicaron en el encapsulamiento de las distintas formulaciones de los copolímeros sintetizados de DVB/AN. La Tabla 2. 3 muestra los factores analizados en el diseño de experimentos y sus niveles correspondientes.

Tabla 2. 3. Valores de los factores en dos niveles

Factores	Niveles	
	-1	+1
x_1 : Concentración de polímero	1% (m/v)	5% (m/v)
x_2 : Concentración de CaCl ₂	0.1 M	0.5 M
x_3 : Tiempo de inmersión	8 h	24 h

La variable de respuesta se definió como la fracción removida de fenol, la cual se obtiene mediante la ecuación (2. 2):

$$y = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \quad (2. 2)$$

donde C_0 y C_f son las concentraciones de la solución inicial y final, respectivamente. Se utilizó una solución de fenol con concentración inicial de 500 mg·L⁻¹. La concentración final de la solución se determinó mediante espectrofotometría de UV/Vis en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 25 a una longitud de onda de 270 nm.

Para cada prueba de remoción de fenol, se puso en contacto una masa de 0.7 g de pellets con 20 mL de la solución de fenol en un reactor enchaquetado a temperatura constante de 25°C con agitación magnética. El tiempo de contacto se fijó en 4 horas. Se realizaron 3 réplicas para cada tratamiento. La Tabla 2. 4 muestra la matriz para el diseño factorial 2³ utilizado con sus variables codificadas.

Tabla 2. 4. Matriz para el diseño factorial 2³

Tratamiento N	1	2	3	4	5	6	7	8
x_1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
x_2	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
x_3	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
[polímero], % (m/v)	1	5	1	5	1	5	1	5
[CaCl ₂], M	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1	0.5	0.5
tiempo, h	8	8	8	8	24	24	24	24

2.3.3 Diámetro promedio de los pellets

El diámetro promedio de los pellets se determinó mediante un software de procesamiento de imágenes (ImageJ). Se obtuvo una fotografía digital de los pellets extendidos en una superficie plana, incluyendo en la imagen una escala lineal conocida para calibrar el software. Se analizaron 250 pellets para cada determinación.

2.4 Caracterización de adsorbentes

2.4.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR)

Para determinar los grupos funcionales presentes en los copolímeros en polvo se utilizó espectroscopía de Infrarrojo. Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro FTIR (FTIR-PerkinElmer Spectrum One), acoplado con ATR en un rango de 4000 a 650 cm^{-1} .

2.4.2 Factor de hinchamiento

El factor de hinchamiento (S_f) se determinó sumergiendo 0.35 g de adsorbentes secos dentro de un tubo de ensayo con 10 mL de agua desionizada durante 24 horas. El tubo de ensayo se agitó ocasionalmente para promover el contacto de los adsorbentes con el agua. El factor de hinchamiento se calculó por gravimetría de acuerdo con la ecuación (2. 3) como la relación entre la masa del agua absorbida y la masa del adsorbente seco.

$$S_f = (m_h - m_s)/m_s \quad (2. 3)$$

donde m_h y m_s representan la masa del adsorbente hinchado y el adsorbente seco, respectivamente. Todas las mediciones se efectuaron por triplicado.

2.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las pruebas calorimétricas se llevaron a cabo en un equipo DSC Mettler Toledo operado en modo dinámico bajo una atmósfera de nitrógeno. La masa de las muestras fue alrededor de 8 mg. Como referencia, se utilizó un crisol de aluminio vacío. Para cada muestra, se efectuaron tres calentamientos a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. El primer experimento se realizó desde 30°C hasta 110°C , el segundo desde 30°C hasta 300°C y el tercero desde 30°C hasta 470°C .

2.5 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción se estudió tanto para los polímeros en polvo como para los polímeros encapsulados con alginato. Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor por lotes enchaquetado a 25°C con agitación magnética. Para cada experimento, se puso en contacto 1.75 g de adsorbente en 50 mL de solución de fenol con una concentración inicial de $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, tomando alícuotas a intervalos de tiempo definidos para determinar su concentración mediante espectroscopía de UV/Vis en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 25 a una longitud de onda de 270 nm.

La cantidad de fenol adsorbido por unidad de masa de adsorbente, q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), se calculó a partir del balance de masa utilizando la ecuación (2. 4).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2. 4)$$

donde C_0 es la concentración inicial de fenol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_t es la concentración de fenol al tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente seco introducido al reactor (g). Todos los experimentos se efectuaron por triplicado y se reporta la media de los datos. Los datos experimentales se ajustaron a los modelos cinéticos que se presentan a continuación.

2.5.1 Modelo de pseudo-primer orden

Los resultados obtenidos se ajustaron al modelo cinético de pseudo-primer orden (PFO) de Lagergren [118], expresado por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.5)$$

donde q_e y q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) representan la cantidad de fenol adsorbida al equilibrio y al tiempo t (min), respectivamente, y k_1 (min^{-1}) la constante cinética de pseudo-primer orden. Integrando la ecuación (2.5) usando las condiciones iniciales $q_t = 0$ en $t = 0$ y $q_t = q_t$ en $t = t$, se obtiene la ecuación (2.6) [128]:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad (2.6)$$

que se puede expresar de la siguiente forma:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.7)$$

Los parámetros del modelo se determinaron mediante procedimientos lineales como no lineales. Para la forma lineal, se utilizó el método de mínimos cuadrados linealizando la ecuación como se indica en la ecuación (2.8).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.8)$$

Para la forma no lineal, se utilizó el Solver Add-in de la hoja de cálculo de Microsoft Excel para determinar los valores de los parámetros que minimizan la suma de cuadrados del error entre los datos experimentales y los datos del modelo.

2.5.2 Modelo de pseudo-segundo orden

Los resultados obtenidos se ajustaron al modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO) descrito por Ho y McKay [119], que se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

donde q_e y q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) representan la cantidad de fenol adsorbida al equilibrio y al tiempo t (min), respectivamente; y k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) es la constante cinética de pseudo-segundo orden. Integrando la ecuación (2.9) usando las condiciones iniciales $q_t = 0$ en $t = 0$ y $q_t = q_t$ en $t = t$, se obtiene la ecuación (2.10):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.10)$$

que se puede reescribir de la siguiente forma:

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{h_0}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)} \quad (2.11)$$

donde h_0 representa la velocidad inicial de adsorción, descrita mediante la ecuación (2.12).

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (2.12)$$

Del mismo modo que en el modelo de la sección anterior, los parámetros se determinaron mediante procedimientos lineales y no lineales. Para el ajuste lineal, la ecuación (2.11) se linealizó como sigue:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h_0} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.13)$$

2.5.3 Modelo de difusión intrapartícula

Los resultados obtenidos se ajustaron al modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris [129] expresado por la siguiente ecuación:

$$q_t = k_{IPD}t^{1/2} + C \quad (2. 14)$$

donde k_{IPD} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$) es la constante de velocidad de difusión intrapartícula y C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) está relacionado con la resistencia a la transferencia de masa debida a la capa límite. De acuerdo con la ecuación (2. 14), una gráfica de q_t en función de $t^{1/2}$ debe ser una línea recta con pendiente k_{IPD} cuando la difusión intrapartícula es el paso limitante [117].

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se reportan los resultados de cada una de las etapas de la sección experimental. Primero, se analizan los rendimientos alcanzados en la síntesis de copolímeros y se comparan con los reportados en trabajos similares. Posteriormente, se detallan los resultados del diseño de experimentos y se exponen las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales obtenidos. Finalmente, se explican y discuten los estudios cinéticos llevados a cabo tanto para los polímeros en polvo, como para los polímeros en pellet, que permiten evaluarlos en la adsorción de fenol y conocer mejor los mecanismos del proceso.

3.1 Síntesis de copolímeros

Se sintetizó un homopolímero a base de DVB para ser usado como blanco de referencia y 3 formulaciones con diferentes composiciones molares de DVB y AN. Los rendimientos en masa obtenidos para cada formulación se muestran en la Tabla 3. 1. Los resultados indican que las condiciones de síntesis permiten alcanzar un rendimiento másico superior al 90% , lo cual concuerda con los rendimientos reportados por otros autores [130] en la síntesis de copolímeros de AN/DVB utilizando condiciones similares de reacción y tolueno como porógeno.

Tabla 3. 1 Rendimientos obtenidos en la síntesis de copolímeros

Polímero	DVB (% mol)	AN (% mol)	Rendimiento (%)
DVB100	100	0	90.57 ± 2.09
AN20	80	20	97.42 ± 2.33
AN40	60	40	96.88 ± 3.04
AN60	40	60	92.69 ± 3.98

*Los datos representan la media de 7 réplicas con un intervalo de confianza del 95% ($\alpha = 0.05$)

El menor rendimiento observado para el homopolímero de DVB se puede atribuir a impedimentos estéricos debidos al grado de pureza del reactivo, ya que éste se compone de una mezcla de isómeros disustituidos en las posiciones *meta* y *para*. Este tipo de fenómenos

estéricos también fueron observados por Trochimczuk y colaboradores [71] al utilizar un reactivo con bajo grado de pureza en la síntesis de copolímeros de AN/DVB.

Cabe resaltar también que en estos resultados se aprecia una disminución del rendimiento para las formulaciones que contienen AN conforme incrementa la proporción de éste en el copolímero. Esto coincide con los resultados presentados en otro estudio [67] que lo atribuye a la dificultad de su incorporación a la cadena polimérica durante su crecimiento, a la insolubilidad de las cadenas poliméricas reticuladas, la concentración del monómero y a limitaciones estéricas y difusivas. Los autores consideran que en estos casos las cadenas poliméricas precipitan en el medio de reacción indicando la formación de polímero, pero al mismo tiempo, evitando la incorporación de más unidades de monómero, particularmente cuando la concentración de AN aumenta en la formulación del adsorbente.

Esto también se puede explicar mediante las relaciones de reactividad de los monómeros. Éstas fueron reportadas por Schwachula [131] para los monómeros presentes en el sistema AN/DVB. Para *p*-DVB (monómero 1), *m*-DVB (2) y AN (3), las relaciones de reactividad son $r_{13} = 4.52$, $r_{31} = 0.2$, $r_{23} = 1.55$, $r_{32} = 0.26$, $r_{12} = 1.55$ y $r_{21} = 0.42$. Estos valores indican que los monómeros de DVB se adicionan más rápidamente a la cadena que los monómeros de AN. Wojaczyńska & Kolarz [132] explican que en este caso entre mayor es la proporción de AN en el copolímero, más pronto ocurre la precipitación o separación de fase.

Para comprobar si existe una diferencia estadísticamente significativa entre los rendimientos obtenidos para las distintas formulaciones, se realizó un análisis de varianza (ANOVA), el cual es presenta en la Tabla I. 1 del Anexo I. De acuerdo con los resultados se concluye que la formulación sí tiene un efecto significativo los rendimientos alcanzados en la síntesis.

3.2 Elaboración de pellets

Una vez sintetizados los copolímeros, se conformaron en pellets mediante la técnica de gelificación ionotrópica con alginato de sodio. Para determinar las condiciones de gelificación a utilizar en la elaboración de los pellets, se llevó a cabo un diseño de experimentos 2^3 factorial, en el que se estudió el efecto de la concentración de polímero en

el pellet, la concentración de la solución de CaCl₂ utilizada para la gelificación y el tiempo de inmersión de los pellets en dicha solución. Para este diseño, se utilizó el homopolímero de referencia de DVB100, y una vez identificadas las condiciones de gelificación que favorecían la adsorción de fenol, éstas se utilizaron para elaborar pellets de las diferentes formulaciones de copolímeros.

3.2.1 Diseño de experimentos

Los resultados obtenidos del diseño de experimentos se presentan en la Tabla 3. 2, donde la variable y_i representa la fracción removida de fenol para cada réplica y \bar{y} es el promedio de las réplicas para cada tratamiento. Se observa que la mayor fracción removida se alcanza con los pellets del tratamiento 6, que corresponde a los pellets elaborados con una concentración de polímero de 5% (m/v), una concentración de 0.1 M para la solución de CaCl₂ y un tiempo de inmersión de 24 horas.

Tabla 3. 2. Resultados para el diseño factorial 2³

Tratamiento N	1	2	3	4	5	6	7	8
x_1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
x_2	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
x_3	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
[polímero], % (m/v)	1	5	1	5	1	5	1	5
[CaCl ₂], M	0.1	0.1	0.5	0.5	0.1	0.1	0.5	0.5
tiempo, h	8	8	8	8	24	24	24	24
y_1	0.3605	0.5195	0.2775	0.3144	0.3630	0.5211	0.2372	0.4344
y_2	0.3591	0.5013	0.2846	0.3373	0.3415	0.5255	0.2449	0.4390
y_3	0.3613	0.5060	0.2815	0.3181	0.3572	0.5269	0.2400	0.4401
\bar{y}	0.3603	0.5090	0.2812	0.3233	0.3539	0.5245	0.2407	0.4378

El análisis de varianza del diseño de experimentos se presenta en la Tabla I. 2 del Anexo I. Se concluye que todos los efectos, tanto los principales como los de interacción, tienen un efecto significativo en la respuesta en los intervalos estudiados. Esto también se ilustra en el diagrama de Pareto de la Figura 3. 1, donde se observa que todos los efectos se encuentran por encima de la línea de referencia, trazada con un nivel de significancia $\alpha=$

0.05, lo cual indica que son estadísticamente significativos bajo las condiciones estudiadas. Esto demuestra que las condiciones de gelificación de los pellets tienen una fuerte influencia en el porcentaje de remoción de fenol obtenido durante la adsorción.

De acuerdo con los valores de los efectos estandarizados observados en el diagrama de Pareto, se observa que la concentración de polímero en pellet y la concentración de la solución de CaCl_2 son los parámetros que tienen un efecto más destacado en la respuesta, seguido de la interacción entre la concentración de polímero en el pellet y el tiempo de contacto. Esta interacción es de principal importancia, ya que generalmente no se considera cuando los experimentos se realizan de forma tradicional en la que los efectos principales se analizan sin considerar el efecto de interacción [133].

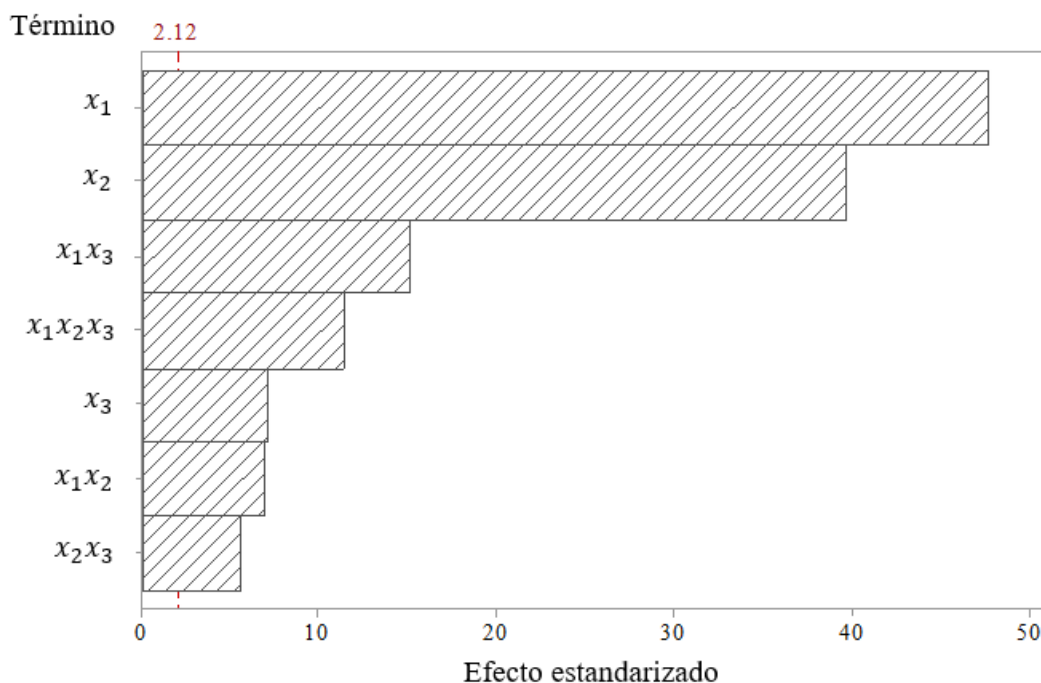


Figura 3. 1. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados

El modelo de regresión ajustado a los datos experimentales que predice el valor de y en diferentes valores de los factores estudiados está dado por la siguiente ecuación:

$$y = 0.37883 + 0.06981x_1 - 0.05809x_2 + 0.01041x_3 - 0.01001x_1x_2 + 0.02213x_1x_3 + 0.00811x_2x_3 + 0.01664x_1x_2x_3 \quad (3.1)$$

La Tabla 3. 3 muestra los coeficientes de determinación para el modelo propuesto. El valor de R^2 de 99.63% indica que la ecuación (3. 1) ofrece un ajuste adecuado a los datos. Además, ya que los valores de R^2 y R^2 ajustado son muy similares, se puede decir que el modelo no parece incluir términos no significativos.

Tabla 3. 3. Coeficientes de determinación del modelo propuesto

R^2	R^2 (ajustado)	R^2 (pronosticado)
99.63%	99.47%	99.17%

Para demostrar la validez de los resultados obtenidos del análisis de varianza se realizó también la verificación de los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia del modelo. Los resultados de este análisis se presentan en el Anexo II.

3.2.1.1 Validación de la correlación con datos experimentales

Para confirmar la validez de las relaciones cuantitativas obtenidas por la ecuación (3. 1), se llevaron a cabo dos experimentos adicionales, cada uno por triplicado. La Tabla 3. 4 reporta los niveles de las condiciones de gelificación utilizados para cada experimento y la fracción removida de fenol obtenida tanto por medio de la correlación como de forma experimental.

El experimento 1 corresponde al valor central del diseño de experimentos, el cual presentó un porcentaje de error del 5.3%. Mientras que para el experimento 2 se utilizaron las condiciones que se encontraron como óptimas para la concentración de polímero y la concentración de la solución de CaCl_2 cambiando el tiempo de inmersión a 1 hora. Los resultados obtenidos en este experimento son muy cercanos a los valores predichos por el modelo, con un porcentaje de error menor al 1%.

Una de las posibles razones por las que el modelo presenta un mayor porcentaje de error para el primer experimento recae en la suposición de linealidad en los efectos del factor de los diseños factoriales de dos niveles. Puesto que sólo hay dos niveles para cada factor, se supone que la respuesta es aproximadamente lineal en el rango elegido para los niveles de los factores. En este caso, el porcentaje de error encontrado en el primer experimento para el valor central sugiere que los factores presentan cierta curvatura en función de la respuesta, lo

cual indica que un modelo de superficie de respuesta podría ser más apropiado para representar la curvatura [134].

Tabla 3. 4. Validación de la correlación con datos experimentales

Exp.	Factores codificados			Factores reales			y		
	x_1	x_2	x_3	[polímero], % (m/v)	[CaCl ₂], M	tiempo, h	Experimental	Predicho	% error
1	0	0	0	3	0.3	16	0.3999	0.3788	5.273
2	1	-1	-1.875	5	0.1	1	0.4990	0.5021	0.629

3.2.1.2 Efectos de interacción

Un diseño de experimentos factorial nos permite analizar los efectos de interacción de las variables estudiadas. La Figura 3. 2 (a,b,c) muestra los diagramas de interacción para la concentración de polímero y la concentración de la solución de CaCl₂ (x_1x_2), la concentración de polímero y el tiempo de inmersión (x_1x_3), y la concentración de la solución de CaCl₂ y el tiempo de inmersión (x_2x_3), respectivamente. En dichos diagramas se puede observar que el porcentaje de remoción más alto se obtuvo para los siguientes casos:

- Alta concentración de polímero y baja concentración de la solución de CaCl₂ (51.67%, Figura 3. 2 a)).
- Alta concentración de polímero y alto tiempo de inmersión (48.12%, Figura 3. 2 b)).
- Baja concentración de CaCl₂ y alto tiempo de inmersión (43.92%, Figura 3. 2 c)).

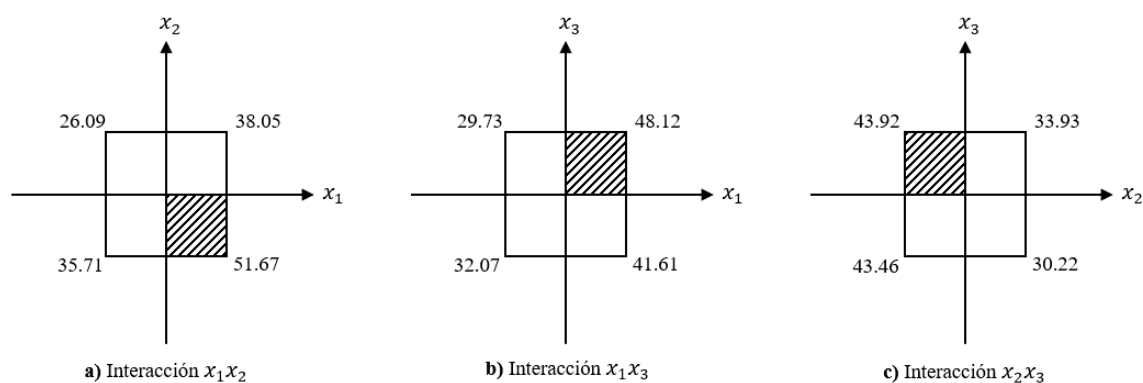


Figura 3. 2. Diagramas de interacción

Efecto de la concentración del polímero y la concentración de la solución de CaCl₂

De acuerdo con el diagrama de interacción de la Figura 3. 3 (a), la fracción removida de fenol aumenta al incrementar la concentración de polímero en el pellet, independientemente de si la concentración de la solución de CaCl₂ se encuentra en un nivel bajo o en un nivel alto. Esto se puede atribuir a que, al aumentar la concentración de polímero en pellet, aumenta el número de sitios activos disponibles para la adsorción. La Figura 3. 4 (a) y (b) muestra los gráficos de contornos de esta interacción para los dos niveles de tiempo de inmersión evaluados (8 y 24 horas, respectivamente). Se observa que, aunque la fracción removida de fenol aumenta en ambos gráficos al aumentar la concentración de polímero y disminuir la concentración de la solución de CaCl₂, el efecto de la concentración de CaCl₂, es más marcado para el tiempo de inmersión de 24 horas. Esto se puede atribuir a que a tiempos de inmersión prolongados, se ha observado tamaños de poro más pequeños debido a los mayores grados de reticulación causados por los iones metálicos [135].

Efecto de la concentración de la solución de CaCl₂ y el tiempo de inmersión

En el diagrama de la Figura 3. 3 (b) se observa que el mayor porcentaje de remoción de fenol se obtiene al usar una solución de CaCl₂ baja. En las gráficas de contornos de la Figura 3. 4 es posible comparar el cambio en el efecto del tiempo de inmersión cuando la concentración de polímero en el pellet es baja (Figura 3. 4 (c)) o cuando la concentración de polímero en el pellet es alta (Figura 3. 4 (d)). En el primer caso es conveniente disminuir el tiempo de inmersión para obtener porcentajes de remoción mayores, mientras que en el segundo caso se obtiene una mayor remoción al aumentar el tiempo de inmersión. En cuanto a la solución de CaCl₂, para ambos casos se obtienen mejores resultados cuando la concentración es baja.

Efecto de la concentración del polímero y el tiempo de inmersión

La interacción entre la concentración de polímero en el pellet y el tiempo de inmersión es evidente en el cruce observado en las rectas del diagrama de la Figura 3. 3 (c). Como se analizó previamente, al aumentar el tiempo de inmersión, la fracción removida de fenol aumenta si la concentración de polímero es alta, pero disminuye si la concentración de

polímero es baja. En las gráficas de contornos de la Figura 3. 4 (e) y (f) se observa que el efecto de aumentar el tiempo de inmersión es mucho más evidente cuando se utiliza una concentración alta de CaCl_2 .

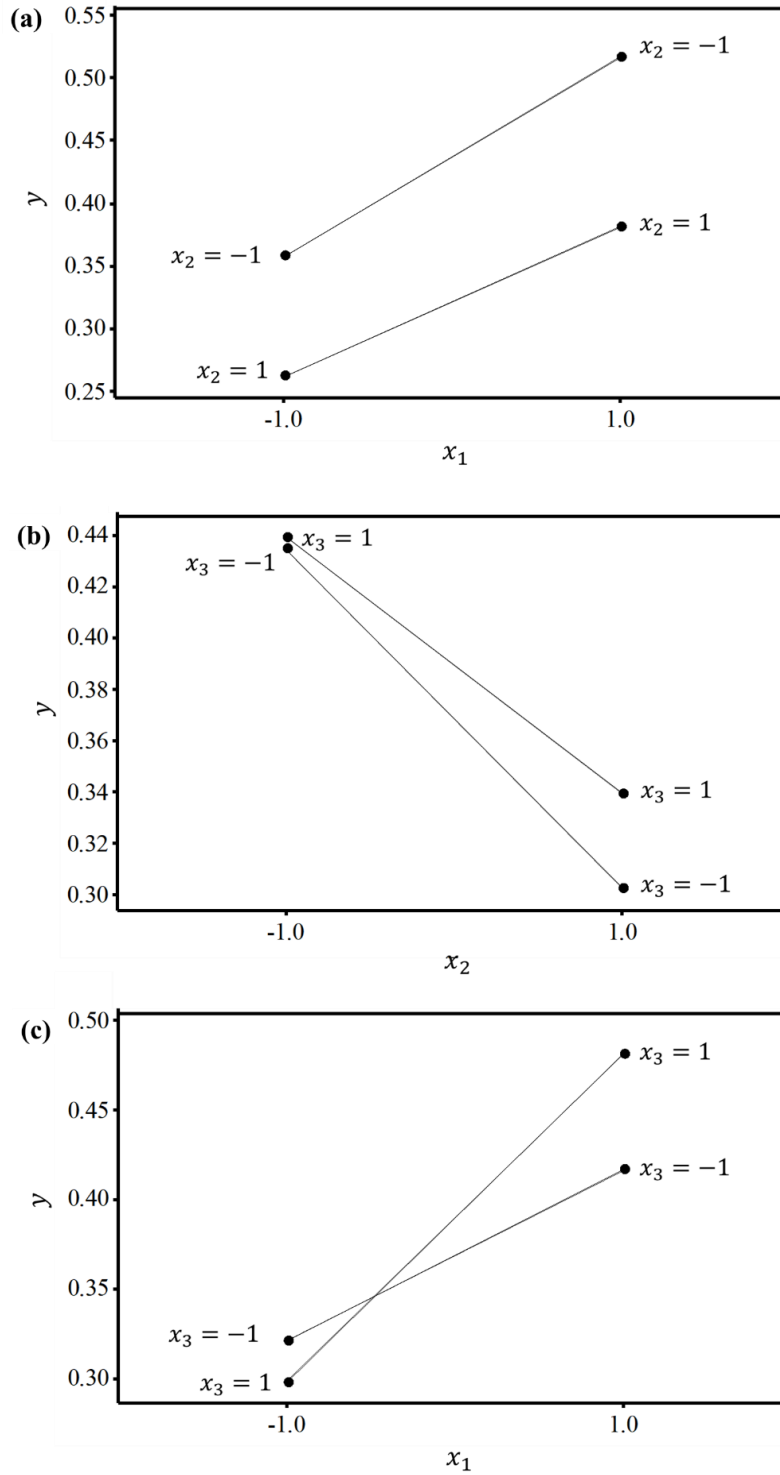


Figura 3. 3. Diagramas de interacción a) x_1x_2 ; b) x_2x_3 ; c) x_1x_3

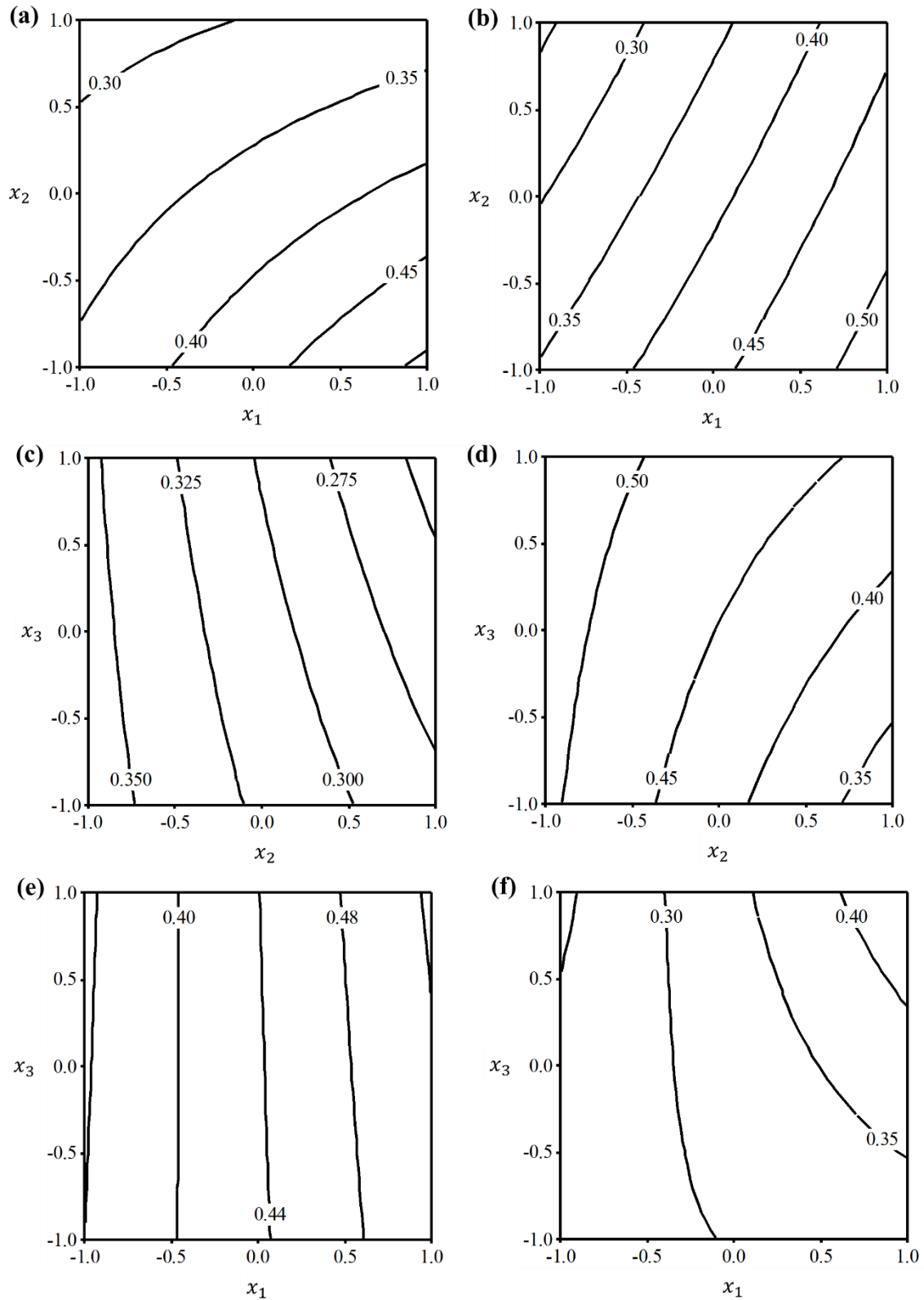


Figura 3. 4. Gráficas de contornos para la fracción removida de fenol
a) $x_3 = -1$; **b)** $x_3 = 1$; **c)** $x_1 = -1$; **d)** $x_1 = 1$; **e)** $x_2 = -1$; **f)** $x_2 = 1$

3.2.3 Diámetro promedio de los pellets

Para los pellets correspondientes a cada tratamiento del diseño de experimentos, se determinó también su diámetro promedio, tanto para los pellets frescos, es decir, justo después de ser removidos de la solución de CaCl_2 , como después del secado. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3. 5. La distribución de tamaño presentó coeficientes de variación menores al 10% para los pellets mojados, lo cual concuerda con lo reportado por Lee y colaboradores, que sostienen que mediante este método se obtiene generalmente una distribución de tamaño menor al 15% [136]. Sin embargo, se observó un aumento en los coeficientes de variación de la distribución de tamaño para los pellets secos ($<20\%$) que se atribuye al colapso de la estructura del gel con la pérdida de agua durante el secado [104].

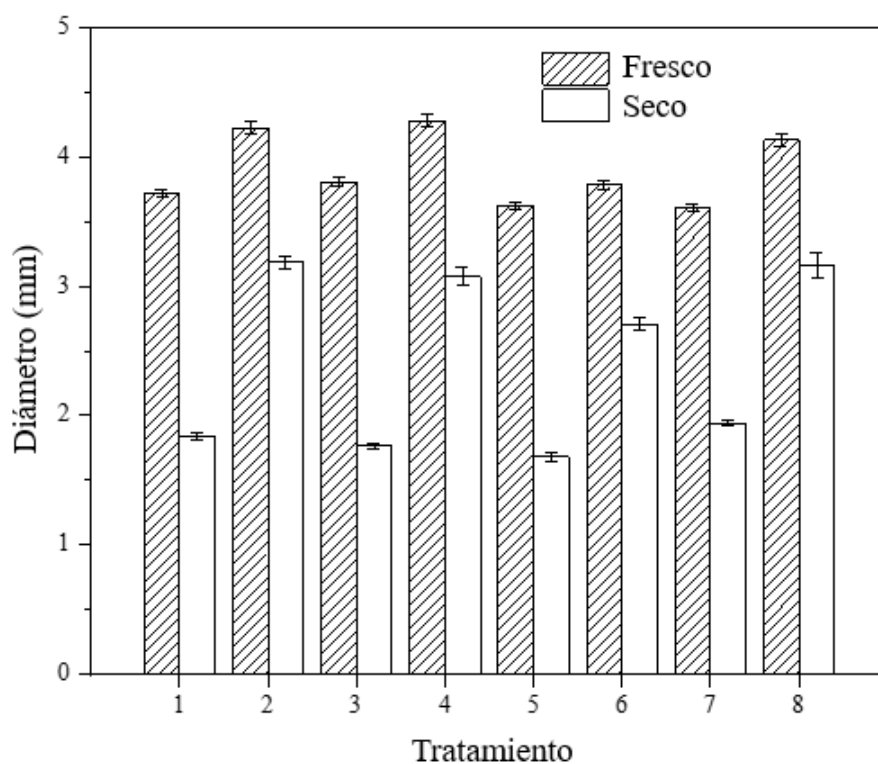


Figura 3. 5. Diámetro promedio de los pellets para cada tratamiento. Las barras de error indican un intervalo de confianza del 95% ($\alpha = 0.05$)

Los resultados muestran que la concentración de polímero en el pellet es un factor que influye en su tamaño. Los pellets con una concentración baja de polímero presentaron

una reducción de tamaño al ser secados de alrededor de 50%, mientras que la reducción de tamaño para los pellets con alta concentración de polímero fue alrededor del 25%. Esta reducción de tamaño ha sido observada en otros estudios [98] que la atribuyen a la pérdida de agua durante el secado. En las Figuras 3.6 y 3.7 se muestran imágenes digitales obtenidas con una cámara fotográfica de los pellets frescos y de los pellets después del secado, respectivamente, donde es posible apreciar la reducción de tamaño que presentan los pellets.

Otro factor que influye en el tamaño de los pellets es el tiempo de inmersión, ya que, debido al fenómeno de sinéresis, los pellets de alginato se contraen durante la gelificación [137]. Por lo tanto, se obtienen pellets más pequeños al aumentar el tiempo de inmersión en la solución de CaCl_2 , lo cual concuerda con lo reportado por otros autores [138].

La Tabla 3. 5 muestra el diámetro promedio de los pellets de las distintas formulaciones de copolímeros de DVB/AN para los pellets frescos, para los pellets una vez secos y finalmente para los pellets después de ser sometidos a hinchamiento. Como se puede observar, una vez que los pellets se secan, éstos no se hinchan hasta su tamaño original, lo cual concuerda con los resultados reportados en otros estudios [127].

Además, se advierte que el copolímero de AN60 presenta el menor diámetro promedio seco. Ya que la reducción de tamaño de los pellets se atribuye a la pérdida de agua durante el secado, se concluye que el pellet de esta formulación contiene una mayor cantidad de agua. Esto se pudo comprobar en los estudios calorimétricos realizados, en los que el pico endotérmico relacionado con la evaporación del agua contenida en los pellets es más marcado para esta formulación. También cabe destacar que, los pellets de AN60 son los que muestran un mayor hinchamiento volumétrico, el cual se atribuye al menor grado de reticulación del copolímero.

Tabla 3. 5. Diámetro promedio de los pellets de las distintas formulaciones de polímeros

Polímero	Diámetro fresco (mm)	Diámetro seco (mm)	Diámetro hinchado (mm)
DVB100	3.76 ± 0.02	2.82 ± 0.10	2.90 ± 0.10
AN20	3.85 ± 0.03	2.92 ± 0.10	3.19 ± 0.10
AN40	3.85 ± 0.04	2.99 ± 0.08	3.25 ± 0.10
AN60	3.86 ± 0.03	2.53 ± 0.09	2.98 ± 0.09

*Los datos representan la media con un intervalo de confianza del 95% ($\alpha = 0.05$)

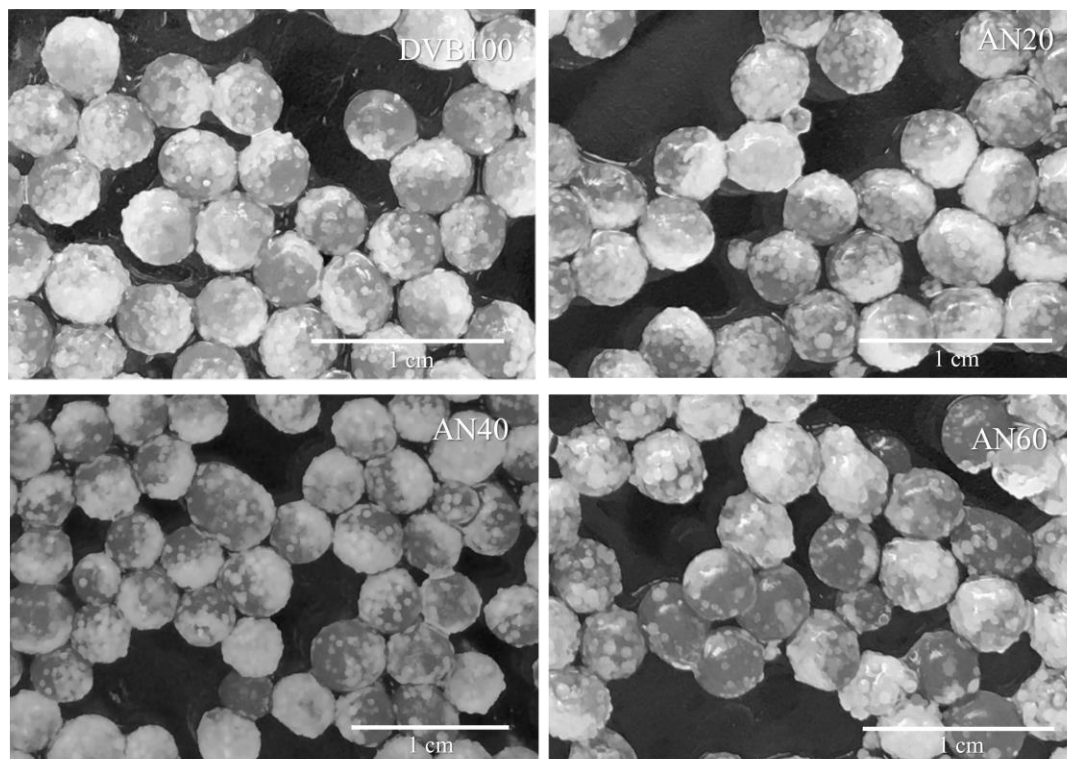


Figura 3. 6. Fotografías digitales de los pellets frescos para las distintas formulaciones de copolímeros

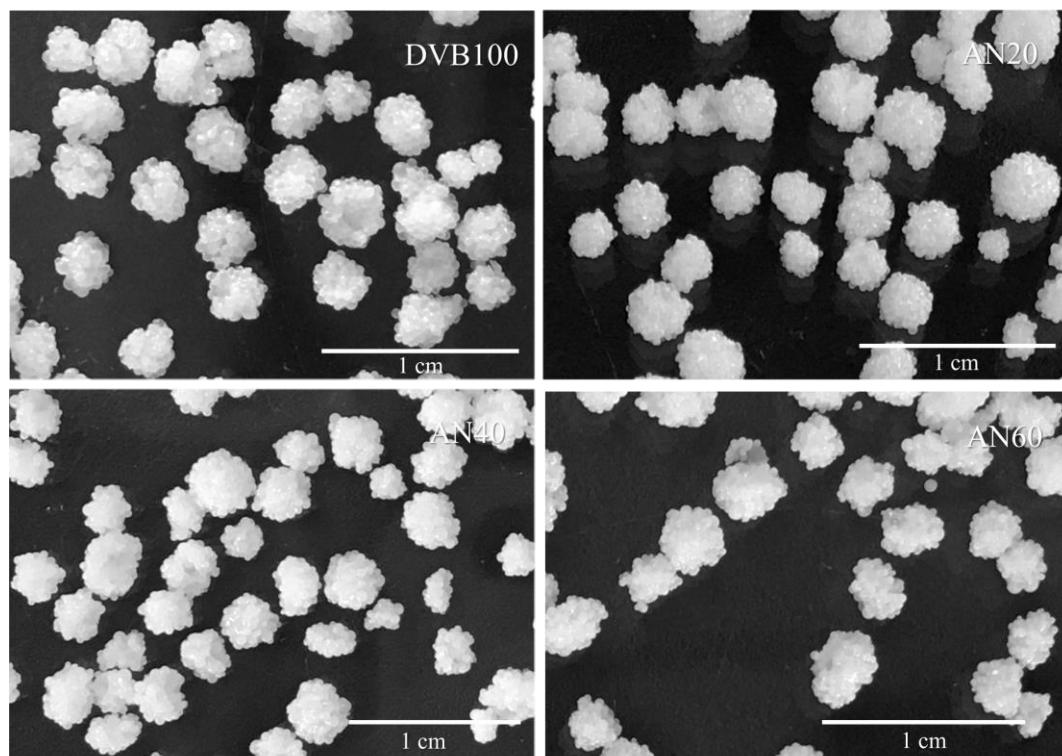


Figura 3. 7. Fotografías digitales de los pellets secos para las distintas formulaciones de copolímeros

3.3 Caracterización de adsorbentes

Los adsorbentes obtenidos, tanto en polvo como en pellet, se caracterizaron por medio de su factor de hinchamiento y mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Adicionalmente, se obtuvo el espectro de Infrarrojo para los copolímeros en polvo para comprobar que la polimerización de ambos monómeros se llevó a cabo de forma satisfactoria.

3.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR)

Los espectros de Infrarrojo tanto para los reactivos de DVB y AN como para los polímeros en polvo obtenidos de la síntesis se presentan en la Figura 3. 8. La banda a 2237 cm^{-1} se asocia a la frecuencia de estiramiento del triple enlace $C \equiv N$ de grupos nitrilo [139]. Un análisis comparativo de los espectros IR señala la presencia de esta banda sólo en los polímeros que contienen AN, observándose también un incremento en su intensidad relativa conforme aumenta la concentración molar de AN en el polímero, lo cual demuestra la presencia de dicho monómero en la estructura e indica que la copolimerización de AN/DVB se llevó a cabo de forma exitosa. Además, se observa un corrimiento de esta banda a números de onda mayores en el espectro de los polímeros a comparación con el espectro del reactivo de AN, lo cual ha sido reportado en otros estudios que lo atribuyen a la interacción del grupo $C \equiv N$ con la estructura del polímero [73].

Las bandas a $1575\text{-}1600$ y $1450\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ se asignan a estructuras aromáticas ($C = C$), y la banda alrededor de 2930 cm^{-1} es representativa del estiramiento del enlace $C - H$ [130]. Las bandas a 903 y 797 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de deformación fuera del plano del enlace $C - H$ de compuestos aromáticos [140].

La banda localizada alrededor de 989 cm^{-1} , característica de los grupos vinílicos [141], es más claramente visible en los polímeros con un mayor contenido de DVB, lo que sugiere la presencia de un mayor número de grupos vinílicos que permanecen sin reaccionar y coincide con el menor rendimiento encontrado en la síntesis del homopolímero de DVB100 (90.57%) comparado con el rendimiento obtenido de la síntesis de los copolímeros con una mayor proporción de acrilonitrilo (97.42% para el AN20 y 96.88% para el AN40), como se encuentra reportado en la Tabla 3. 1. La ausencia de esta banda en los espectros de AN40 y

AN60, indica que para estas formulaciones menos reticuladas, la mayoría de los enlaces vinílicos participan en la polimerización [142]. Esto a su vez se ve evidenciado en las bandas características de las vibraciones de flexión fuera del plano del enlace $C - H$ que aparecen en la región de $730-885\text{ cm}^{-1}$ que indican el tipo de sustitución del anillo aromático [143]. En el espectro se observa con claridad las bandas típicas de la di-sustitución en posición 1,3 que se relacionan con el monómero residual y señalan que el isómero $m - DVB$ es el que permanece sin reaccionar.

En la Tabla 3. 6 se resumen las asignaciones a las vibraciones de grupos funcionales de las frecuencias observadas en los espectros de estos polímeros.

Tabla 3. 6. Asignación de frecuencias observadas en los espectros FTIR-ATR

Número de onda (cm^{-1})	Vibración
3020	ν^s (vinilo)
2931	$\nu_{CH_2}^a$ (metileno)
2923	$\nu_{CH_2}^a$ (metileno)
2229	ν_{CN} (nitrilo)
2237	ν_{CN} (nitrilo)
1602	ν_{CC} (aromático)
1485	ν_{CC} (aromático)
1446	ν_{CC} (aromático)
1413	δ_{CH_2} (vinilo)
903	δ_{CH} (aromático)
989	ω (vinilo)
832	1,4-Disustitución (aromático)
795	1,3-Disustitución (aromático)
709	1,3-Disustitución (aromático)

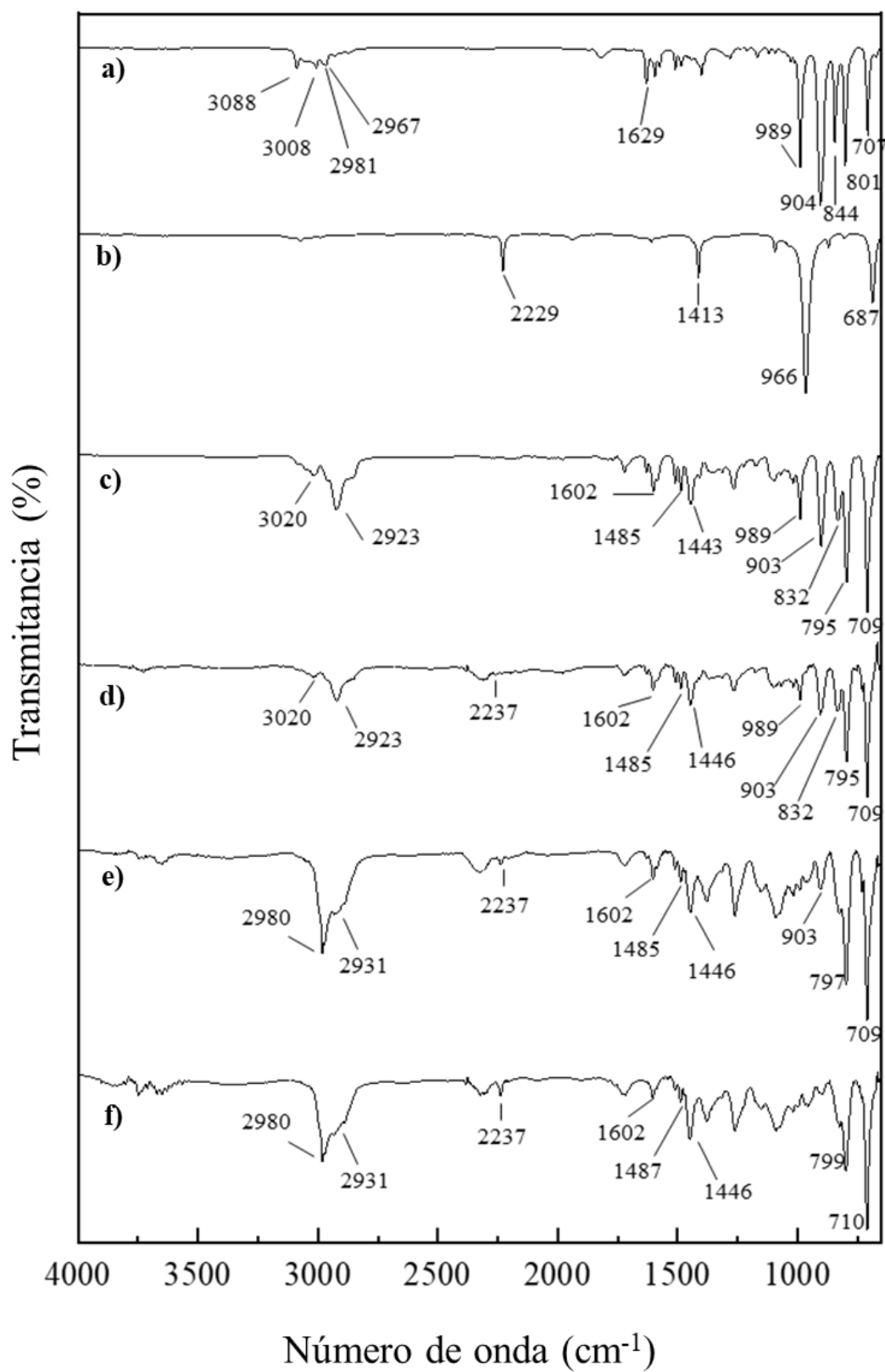


Figura 3. 8. Espectros FTIR-ATR a) DVB, b) AN, c) DVB100, d) AN20, e) AN40, f) AN60

3.3.2 Factor de hinchamiento

El factor de hinchamiento de los polímeros reticulados ha sido presentado en diversos estudios como función de la densidad de reticulación [48, 54, 140]. Esto se explica ya que al disminuir la proporción de agente reticulante, la cantidad de enlaces que unen a las cadenas poliméricas disminuye y éstas se vuelven más flexibles, favoreciendo el hinchamiento. Por ello, es posible utilizar los datos de hinchamiento como una medida indirecta de la densidad de reticulación. Con este fin se determinó el factor de hinchamiento para las distintas formulaciones de los polímeros tanto en polvo como encapsulados con alginato. Los resultados se reportan en la Tabla 3. 7, donde se puede observar un aumento en el factor de hinchamiento al incrementar la cantidad de AN en el polímero. Esto concuerda con los resultados esperados, ya que al aumentar la cantidad de AN, disminuye la proporción de agente reticulante, y con ello el grado de reticulación, reflejándose en un mayor hinchamiento.

Para comprobar estadísticamente que el efecto de la formulación del polímero sobre el factor de hinchamiento es significativo, se realizó un análisis de varianza. Los resultados de dicho análisis se presentan en el Anexo I; en la Tabla I. 3 para los polímeros en polvo y en la Tabla I. 4 para los polímeros encapsulados. En ellos se confirma que la diferencia entre el factor de hinchamiento de las distintas formulaciones es estadísticamente significativa.

Tabla 3. 7. Factor de hinchamiento de las distintas formulaciones de polímeros

Polímero	S_f de polímeros en polvo	S_f de polímeros encapsulados
DVB100	1.06 ± 0.08	1.47 ± 0.49
AN20	1.10 ± 0.04	1.43 ± 0.53
AN40	1.11 ± 0.02	1.68 ± 0.62
AN60	1.97 ± 0.31	2.06 ± 0.60

*Los datos representan la media de 3 réplicas con un intervalo de confianza del 95% ($\alpha = 0.05$)

Los valores de factor de hinchamiento para los polímeros en polvo son similares a los encontrados en otros estudios para copolímeros de MMA/DVB [144]. Sin embargo, difieren de los valores reportados para copolímeros de AN reticulados con EGDMA [73] que presentan un factor de hinchamiento considerablemente mayor, en el rango de 3.70 a 6.57

dependiendo de su proporción de AN. Esto sugiere que el DVB es un agente reticulante que proporciona una mayor densidad de reticulación en comparación con el EGDMA.

3.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) nos permite estudiar y determinar la temperatura a la que ocurren las transiciones térmicas de un material [145]. En este caso se llevaron a cabo 3 calentamientos para cada muestra, tanto para los polímeros en polvo como para los polímeros encapsulados. El primer calentamiento se realizó con el fin de evaporar el agua y los solventes presentes en las muestras. El segundo permite conocer el estado de curado de los polímeros. Durante el curado, las cadenas de polímero se reticulan liberando calor, que se refleja en la curva del DSC como un pico amplio a la temperatura de curado. Cuando se completa la reticulación, el pico de curado desaparece en calentamientos posteriores y es posible identificar si ocurre una transición térmica [146]. El tercer calentamiento se llevó a cabo con objeto de observar la curva DSC sin el pico de curado y conocer la temperatura de descomposición de los materiales.

La Figura 3. 9 y la Figura 3. 10 muestran las curvas DSC para el primer calentamiento de los polímeros en polvo y los polímeros encapsulados, respectivamente. Durante este calentamiento se observa un pico endotérmico relacionado con la evaporación del agua y los solventes contenidos en los polímeros. Este pico es más marcado para los polímeros encapsulados, lo que sugiere que éstos contienen una mayor cantidad de solventes y agua en comparación con los polímeros en polvo. La misma suposición se puede hacer para el copolímero de AN60 en comparación con las otras formulaciones, pudiéndose atribuir a su mayor polaridad debido a que presenta una mayor proporción de grupos nitrilo.

El segundo calentamiento se muestra en las Figuras 3.11 y 3.12. El pico exotérmico que se observa alrededor de 130°C se puede atribuir a grupos vinílicos que permanecen sin reaccionar. En otros estudios [147] se ha reportado que los copolímeros porosos altamente reticulados pueden contener una cantidad considerable de dobles enlaces pendientes. Éstos pueden presentar una reacción de polimerización térmica que se manifiesta como un pico exotérmico. Como se puede observar, el pico es más considerable en los polímeros altamente reticulados, lo que concuerda con los resultados obtenidos en los espectros de FTIR de la

Figura 3. 8, en los que la banda característica de los grupos vinílicos es más evidente para estas formulaciones. Los dos picos exotérmicos que aparecen alrededor de 220°C y 270°C únicamente para los polímeros encapsulados se relacionan con la degradación térmica del alginato, y concuerdan con datos reportados en otros estudios [148].

Las Figuras 3.13 y 3.14 corresponden al tercer calentamiento, donde se puede observar un pico endotérmico relacionado con la descomposición térmica del polímero. En este caso se habla de descomposición y no de una transición térmica ya que este tipo de polímeros, al no ser cristalinos, no presentan un punto de fusión [149]. El perfil calorimétrico obtenido coincide con los reportados en otros estudios realizados en otros polímeros reticulados con DVB [150-151]. La Tabla 3. 8 presenta los valores del pico máximo observado durante el experimento, que se define como la temperatura máxima de descomposición. Se advierte que la temperatura del pico de descomposición aumenta a medida que aumenta la concentración de DVB en los copolímeros, lo cual puede atribuirse al mayor grado de reticulación. La densidad de reticulación confiere una mayor estabilidad térmica, debido al alto empaquetamiento de las cadenas que restringen su movimiento [140].

Tabla 3. 8. Temperatura máxima de descomposición

	Polímeros en polvo				Polímeros encapsulados			
	DVB100	AN20	AN40	AN60	DVB100	AN20	AN40	AN60
Temperatura (°C)	452.01	443.03	438.48	433.93	456.76	447.75	434.18	429.68

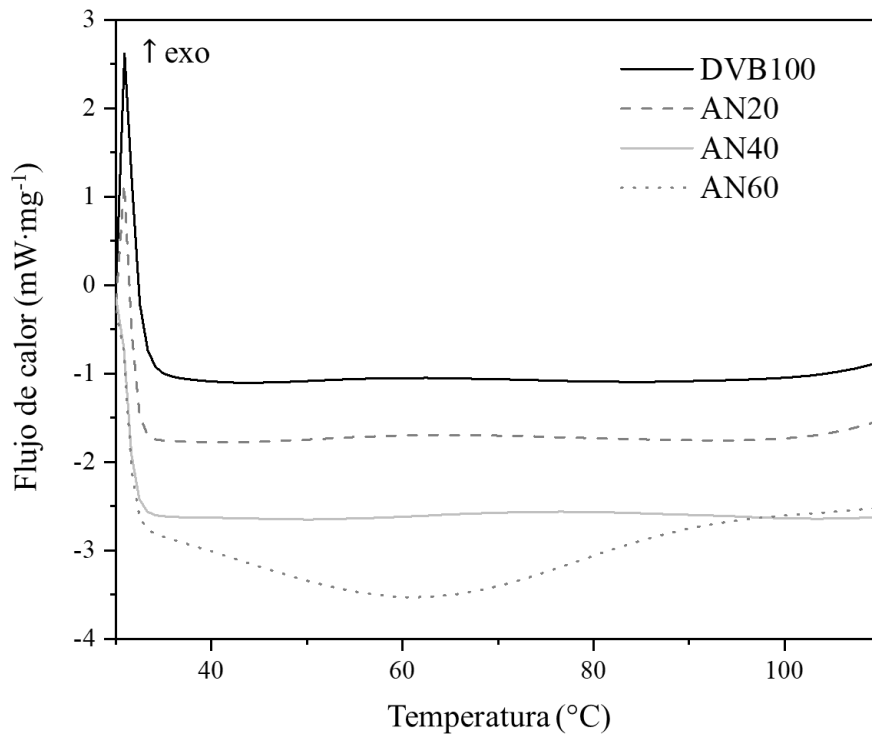


Figura 3. 9. Curvas DSC del primer calentamiento para los polímeros en polvo

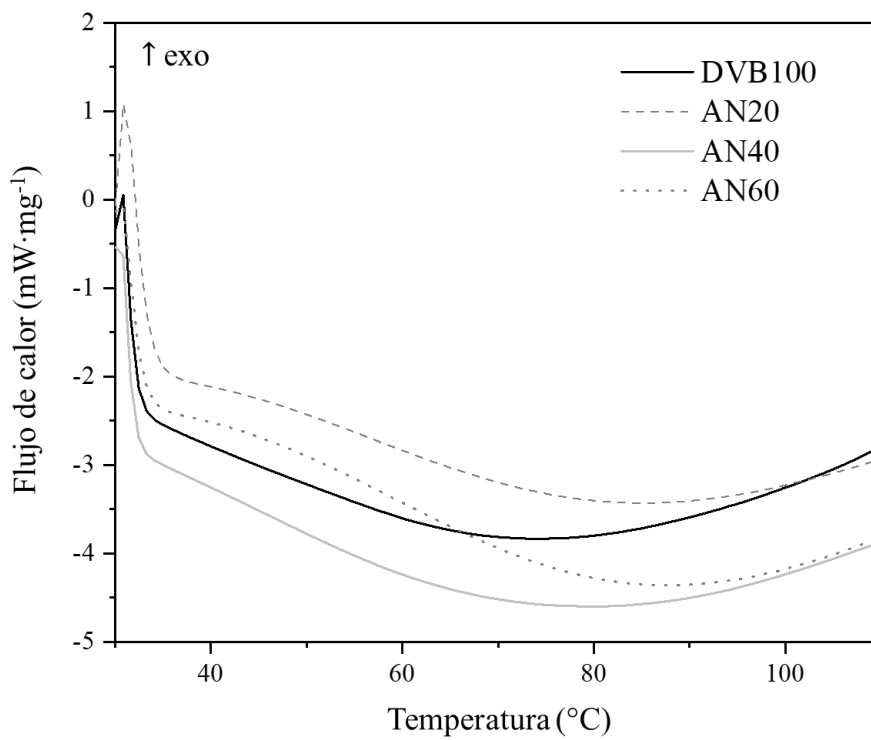


Figura 3. 10. Curvas DSC del primer calentamiento para los polímeros encapsulados

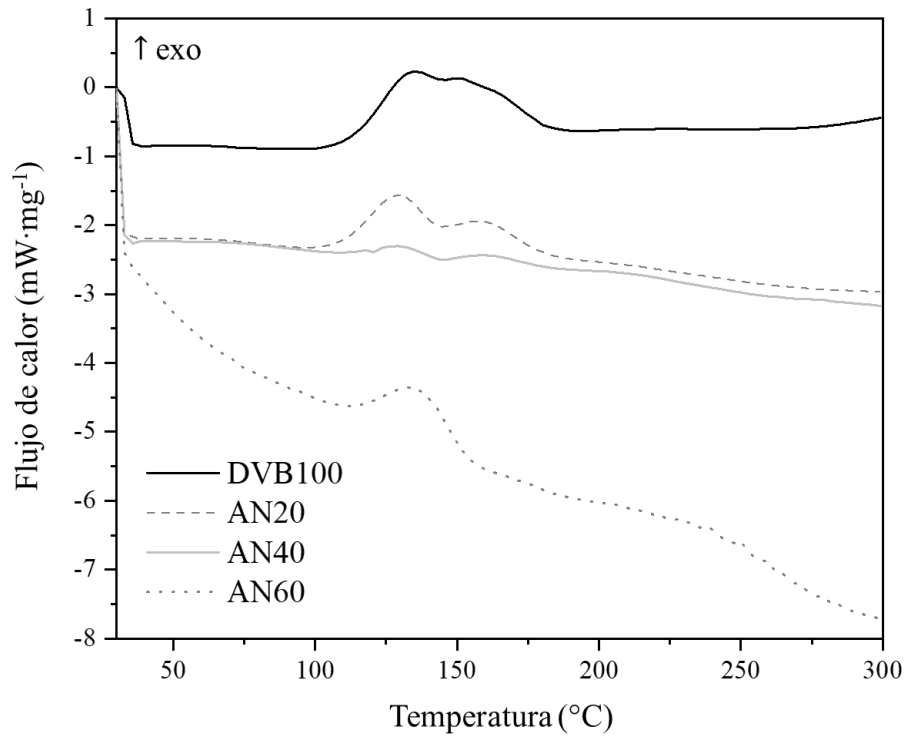


Figura 3. 11. Curvas DSC del segundo calentamiento para los polímeros en polvo

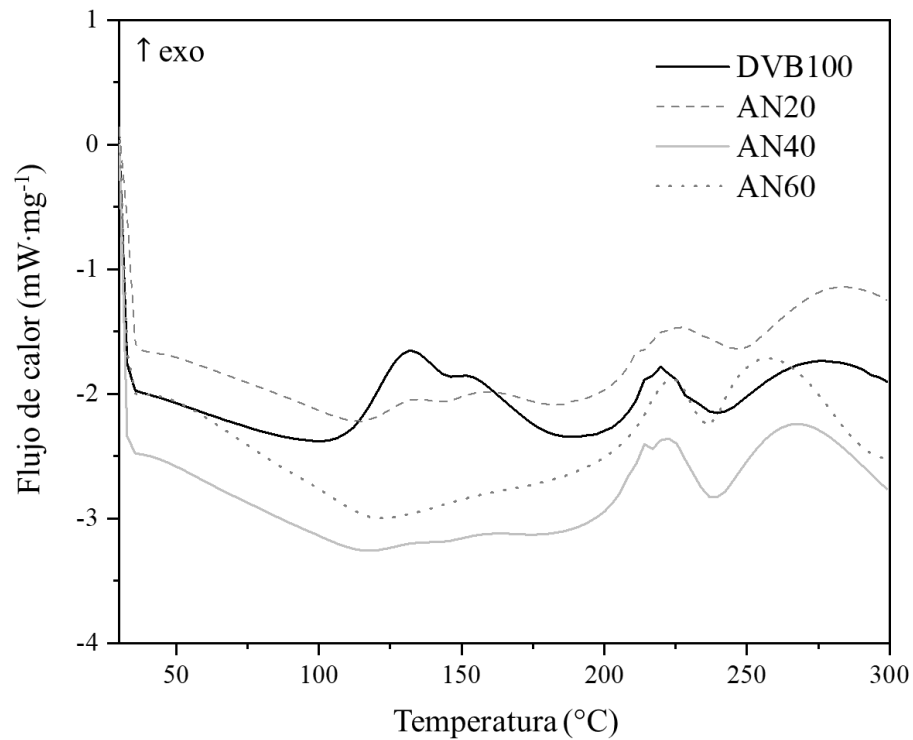


Figura 3. 12. Curvas DSC del segundo calentamiento para los polímeros encapsulados

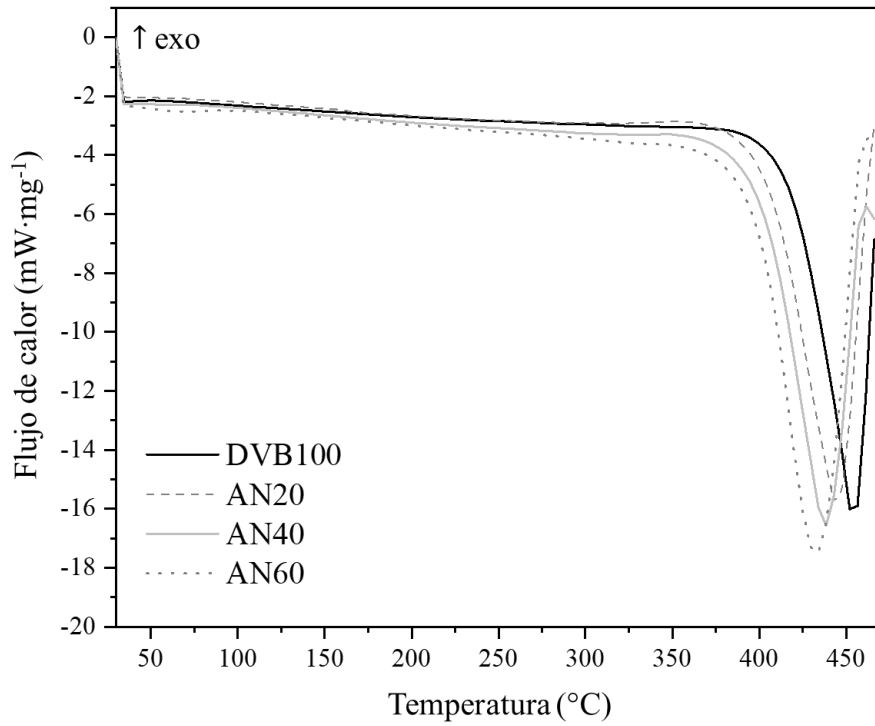


Figura 3. 13. Curvas DSC del tercer calentamiento para los polímeros en polvo

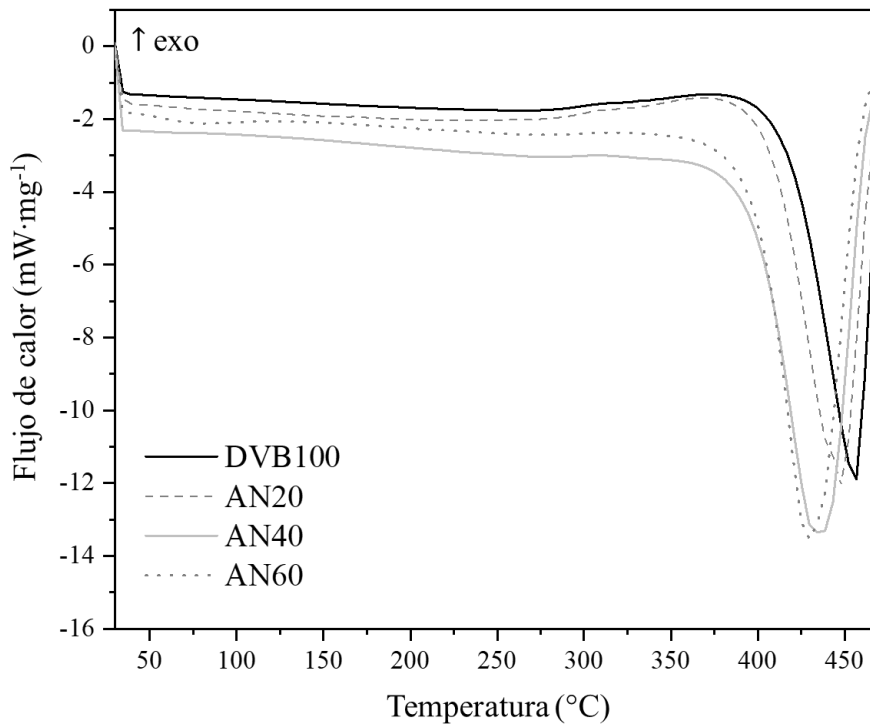


Figura 3. 14. Curvas DSC del tercer calentamiento para los polímeros encapsulados

3.4 Cinética de adsorción

Para evaluar los adsorbentes obtenidos y conocer mejor los mecanismos de adsorción subyacentes en el proceso, se obtuvo el perfil cinético de adsorción de fenol tanto para los polímeros en polvo, es decir antes de ser encapsulados, como para los polímeros pelletizados con alginato. En el Anexo III se presenta un ejemplo del espectro de absorción UV/Vis obtenido para las soluciones utilizadas en la generación de la curva de calibración empleada para la determinación de las concentraciones finales de los experimentos, así como la ecuación de dicha curva.

En las Figuras 3.15 y 3.16 se muestran las gráficas de la concentración relativa de fenol en función del tiempo respectivas para cada caso. En las gráficas se advierte que la concentración de fenol en la solución disminuye durante las primeras horas y luego se exhiben pequeñas variaciones que indican que se alcanzó el equilibrio de adsorción. Además, se percibe una disminución en la velocidad inicial de adsorción de los polímeros al ser encapsulados, ya que los polímeros en polvo alcanzan el equilibrio en menor tiempo. Esto concuerda con los resultados reportados en la adsorción de fenol en carbón activado encapsulado [95], que los autores atribuyen al tamaño de partícula. Además, el resultado sugiere que la difusión de fenol en los poros de los polímeros encapsulados influye de manera importante en el control de la cinética de adsorción de los adsorbentes [103].

Para los polímeros en polvo se observa que el porcentaje de remoción incrementa conforme aumenta la concentración de AN en el adsorbente, mostrando la menor concentración relativa de fenol para el copolímero de AN60, lo que se puede atribuir al incremento en la polaridad del copolímero debido al AN. Sin embargo, el porcentaje de remoción para este copolímero disminuye de 97% a 84% al ser encapsulado. Por el contrario, para los copolímeros con una menor proporción de AN, como lo son el AN20 y AN40, se advierte que el porcentaje de remoción se mantiene e incluso aumenta ligeramente al ser encapsulados, logrando la menor concentración relativa con el pellet de AN40. Esto sugiere que para los polímeros encapsulados existe un factor que ejerce una mayor influencia en la capacidad de adsorción que la polaridad. Al no contar con caracterizaciones de porosidad, ni área específica de los pellets, sólo es posible correlacionar la disminución en la capacidad de

adsorción del pellet del copolímero de AN60 con su hinchamiento, que es mayor al de las otras formulaciones.

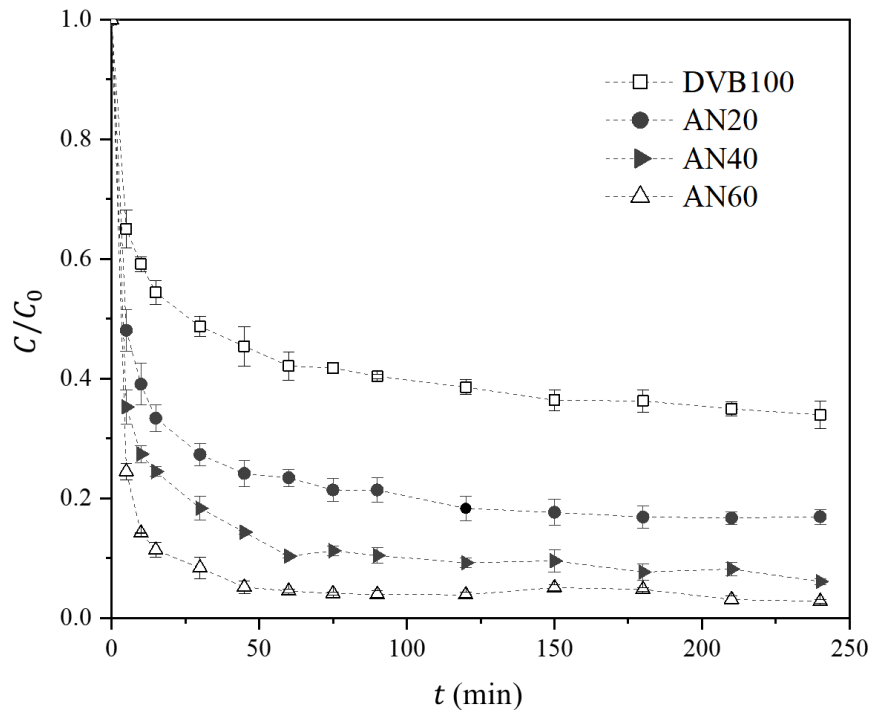


Figura 3. 15. Concentración relativa en función del tiempo para la adsorción de fenol en polímeros en polvo. Las barras de error representan el error estándar

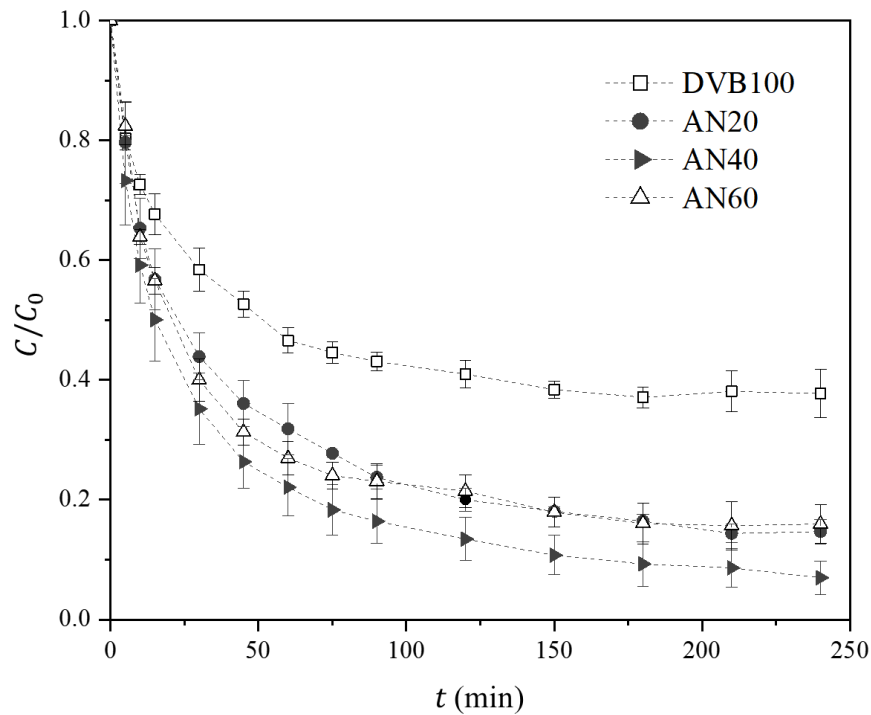


Figura 3. 16. Concentración relativa en función del tiempo para la adsorción de fenol en polímeros encapsulados con alginato. Las barras de error representan el error estándar.

Los datos experimentales se ajustaron a los modelos de adsorción de pseudo-primero orden (PFO), pseudo-segundo orden (PSO) y al modelo de difusión intrapartícula. Ya que existen investigaciones que indican discrepancias entre los parámetros encontrados mediante la linealización de los modelos [152-153], los ajustes se realizaron también utilizando un procedimiento no lineal. La validez de los resultados se evaluó por medio del coeficiente de correlación R^2 y el estadístico F .

3.4.1 Modelo de pseudo-primero orden

Para el ajuste de los datos experimentales al modelo de pseudo-primero orden mediante el procedimiento de regresión lineal, los parámetros del modelo se determinaron graficando $\ln(q_e - q_t)$ en función del tiempo, como se muestra en las Figuras 3.17 y 3.18. En estas gráficas, la pendiente de la recta corresponde a la constante cinética de pseudo-primero orden, k_1 , y el intercepto a $\ln q_e$. Los resultados adquiridos mediante este método se resumen en la Tabla 3. 9. De los datos se observa que el parámetro q_e calculado a partir del intercepto de la correlación no corresponde a la capacidad de adsorción al equilibrio, q_e , observada experimentalmente, lo cual sugiere que el proceso de adsorción difiere de un modelo de pseudo-primero orden, en el que el $\ln q_e$ debe corresponder al intercepto de la gráfica.

Tabla 3. 9. Parámetros del modelo cinético de pseudo-primero orden determinados por regresión lineal

	Polímeros en polvo				Polímeros encapsulados con alginato			
	DVB100	AN20	AN40	AN60	DVB100	AN20	AN40	AN60
q_e (mg·g ⁻¹)	3.18	3.10	2.77	1.27	5.53	8.86	7.61	7.31
k_1 (min ⁻¹)	0.014	0.017	0.012	0.010	0.022	0.020	0.017	0.025
R^2	0.9728	0.9509	0.8767	0.7142	0.7692	0.9633	0.9734	0.8726
F	392.7	213.1	78.2	27.5	36.7	288.9	402.9	75.4
p	<0.000	<0.000	<0.000	0.0003	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000

Los parámetros del modelo también fueron determinados mediante un procedimiento no lineal, por el que se obtuvieron valores de q_e más cercanos a los experimentales. La Tabla 3. 10 reporta los parámetros conseguidos mediante este método y las gráficas del ajuste se muestran en las Figuras 3.19 y 3.20. De estos resultados se advierte que los coeficientes de correlación R^2 obtenidos para el modelo de pseudo-primero orden son menores que para los

del modelo de pseudo-segundo orden, reportados más adelante en las Tablas 3.11 y 3.12. Esto concuerda con los resultados reportados en otros estudios de adsorción de compuestos fenólicos en adsorbentes poliméricos, en los que los datos experimentales presentan un mejor ajuste al modelo de pseudo-segundo orden [122, 154].

Tabla 3. 10. Parámetros del modelo cinético de pseudo-primer orden determinados por el método no lineal

	Polímeros en polvo				Polímeros encapsulados con alginato			
	DVB100	AN20	AN40	AN60	DVB100	AN20	AN40	AN60
q_e (mg·g ⁻¹)	8.34	11.31	12.65	13.51	8.43	11.42	12.35	11.08
k_1 (min ⁻¹)	0.128	0.167	0.209	0.307	0.047	0.041	0.051	0.051
R^2	0.7853	0.8089	0.7085	0.8019	0.9387	0.9594	0.9601	0.9845
F	40.2	46.6	26.7	44.5	168.3	260.1	264.8	697.8
p	<0.000	<0.000	0.0003	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000

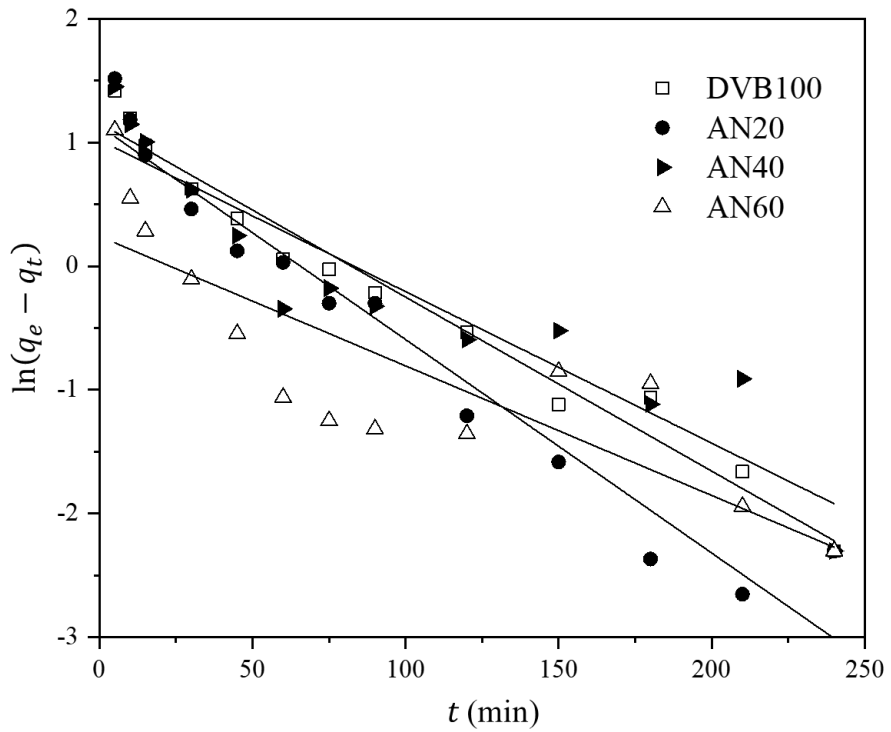


Figura 3. 17. Gráficas del ajuste lineal al modelo cinético de pseudo-primer orden (PFO) para los polímeros en polvo

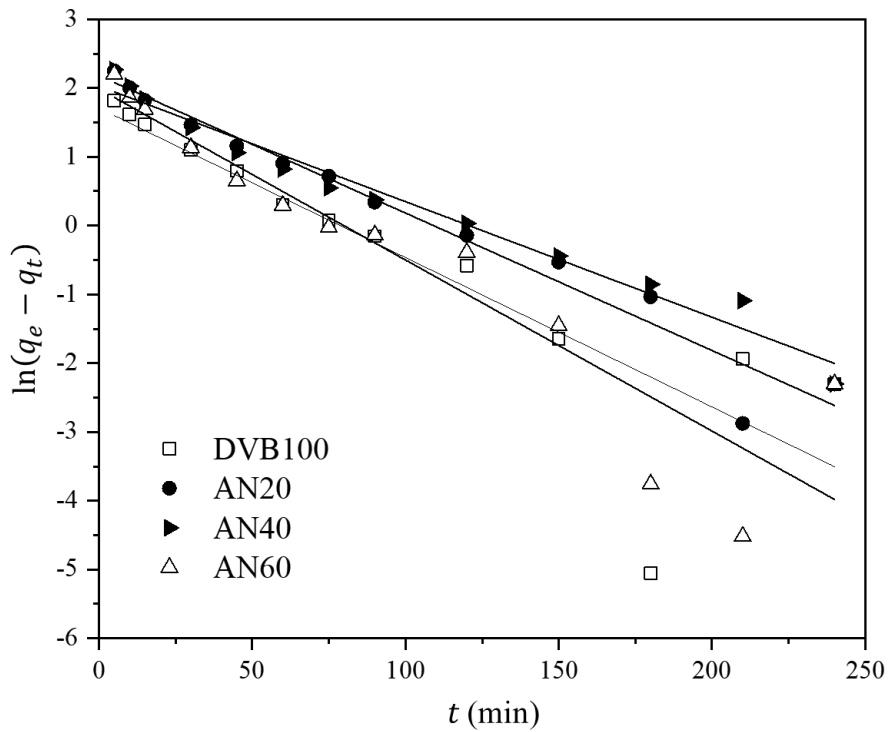


Figura 3. 18. Gráficas del ajuste lineal al modelo cinético de pseudo-primer orden (PFO) para los polímeros encapsulados con alginato

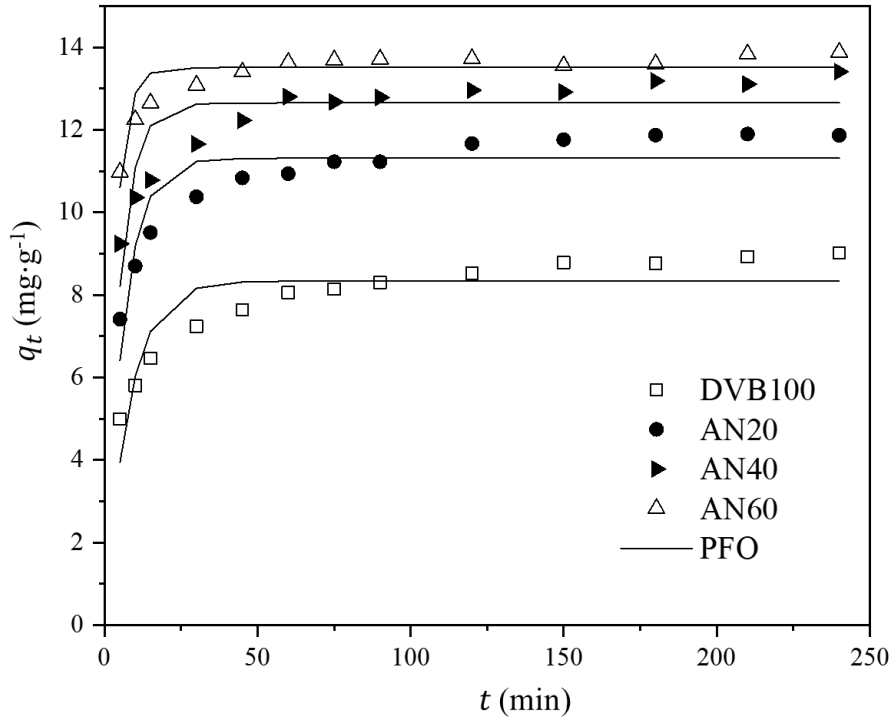


Figura 3. 19. Gráficas del ajuste no lineal al modelo cinético de pseudo-primer orden (PFO) para los polímeros en polvo

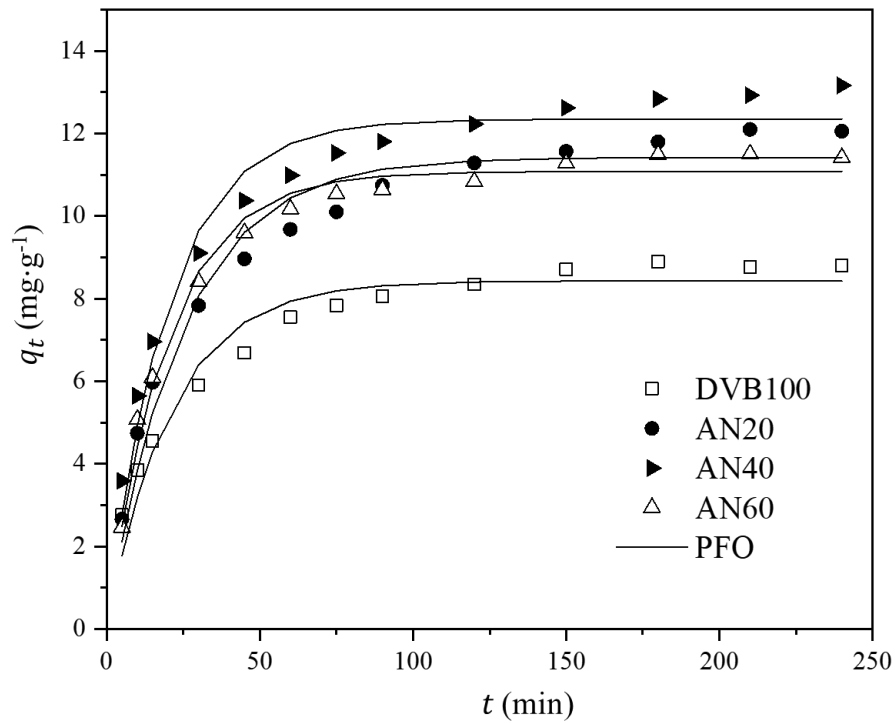


Figura 3. 20. Gráficas del ajuste no lineal al modelo cinético de pseudo-primer orden (PFO) para los polímeros en polvo

3.4.2 Modelo de pseudo-segundo orden

Los datos experimentales se ajustaron también al modelo de pseudo-segundo orden. Diversos autores relacionan este modelo con el comportamiento cinético de adsorción cuando la adsorción química es el paso limitante en la velocidad [96, 155]. Para el procedimiento de regresión lineal, los parámetros del modelo se determinaron graficando t/q_t en función del tiempo, como se muestra en las Figuras 3.21 y 3.22. En este caso, la pendiente de la gráfica corresponde a $1/q_e$ y el intercepto a $1/h_0$. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 3. 11. Se observa que, los valores del coeficiente de correlación, R^2 , son mayores a 0.999 tanto para los polímeros en polvo como para los polímeros encapsulados con alginato, lo cual indica que el modelo de pseudo-segundo orden puede utilizarse para describir el proceso de adsorción de fenol en estos adsorbentes.

Tabla 3. 11. Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo orden determinados por regresión lineal

	Polímeros en polvo				Polímeros encapsulados con alginato			
	DVB100	AN20	AN40	AN60	DVB100	AN20	AN40	AN60
q_e (mg·g ⁻¹)	9.20	12.12	13.45	13.88	9.46	13.09	13.92	12.27
k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	0.014	0.017	0.019	0.047	0.007	0.004	0.005	0.006
h_0 (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	1.21	2.48	3.45	9.13	0.61	0.67	0.90	0.85
R^2	0.9994	0.9998	0.9997	0.9998	0.9992	0.9997	0.9999	0.9991
F	19552.6	51573.7	33661.8	61549.7	13569.0	33899.3	112560.7	12648.5
p	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000

Los parámetros del modelo también fueron determinados mediante un procedimiento no lineal, cuyos valores se reportan en la Tabla 3. 12. Las gráficas del ajuste se muestran en las Figuras 3.23 y 3.24. De los datos se observa que, el procedimiento de regresión lineal proporciona un mejor ajuste, ya que presenta valores mayores tanto para el coeficiente de correlación R^2 como para el estadístico F en comparación con los obtenidos por el método de regresión no lineal. Además, se advierte que la diferencia entre los resultados obtenidos por ambos métodos es mayor para los polímeros en polvo que para los encapsulados, sobre todo para el parámetro h_0 , que representa la velocidad inicial de adsorción.

Tabla 3. 12. Parámetros del modelo cinético de pseudo-segundo orden determinados por el método no lineal

	Polímeros en polvo				Polímeros encapsulados con alginato			
	DVB100	AN20	AN40	AN60	DVB100	AN20	AN40	AN60
q_e (mg·g ⁻¹)	8.86	11.85	13.16	13.84	9.43	12.97	13.83	12.43
k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	0.023	0.025	0.030	0.055	0.007	0.004	0.005	0.005
h_0 (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	1.78	3.47	5.19	10.46	0.61	0.69	0.93	0.82
R^2	0.9544	0.9741	0.9478	0.9843	0.9898	0.9971	0.9993	0.9925
F	230	413.1	199.5	687.8	1068.3	3824.9	15042.0	1459.4
p	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000	<0.000

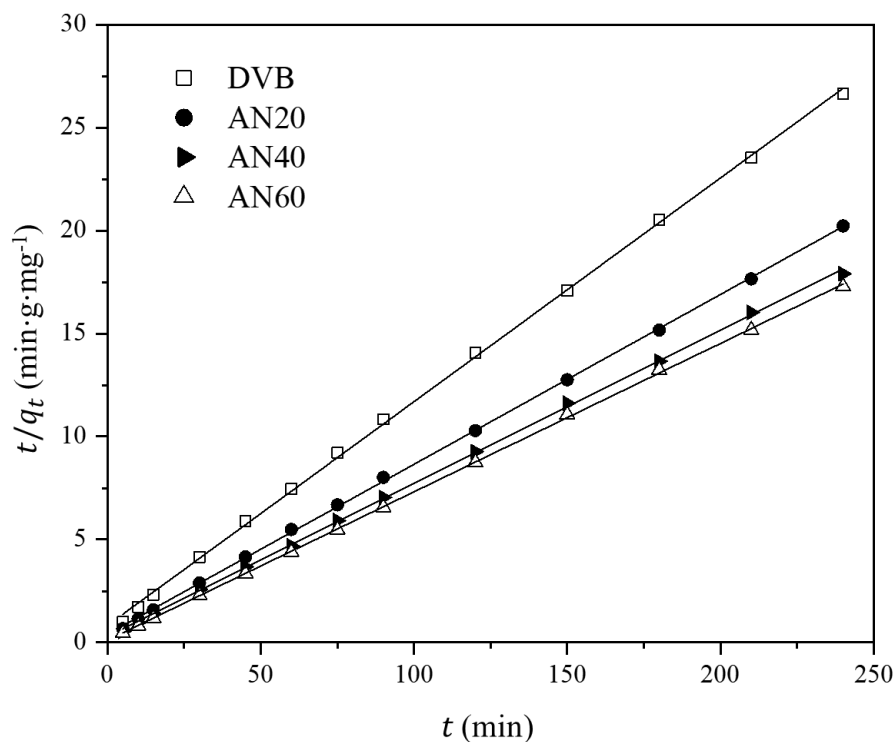


Figura 3. 21. Gráficas del ajuste lineal al modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO) para los polímeros en polvo

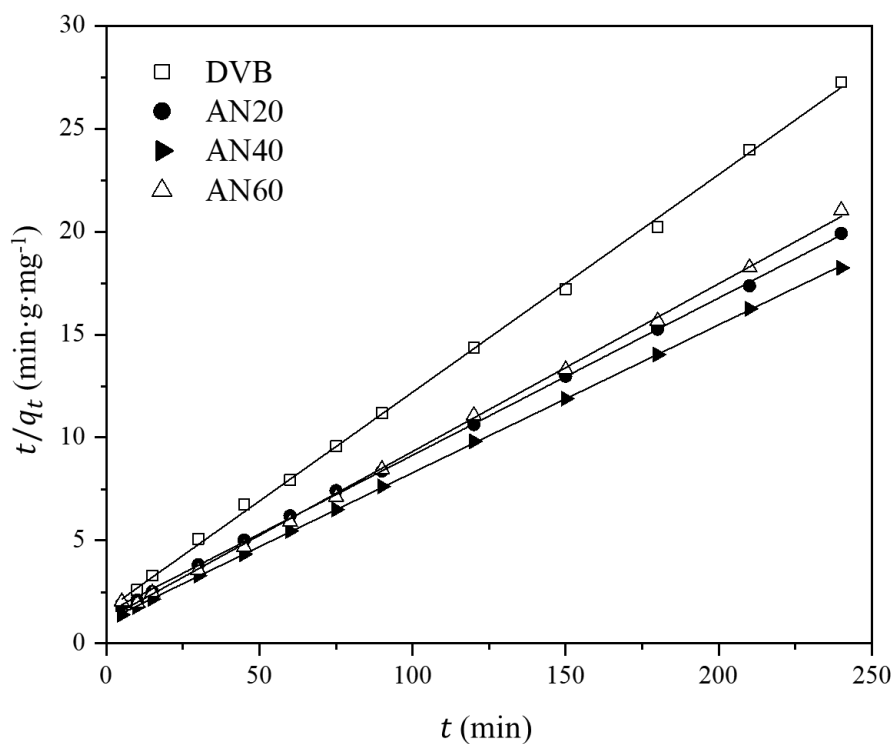


Figura 3. 22. Gráficas del ajuste lineal al modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO) para los polímeros encapsulados con alginato

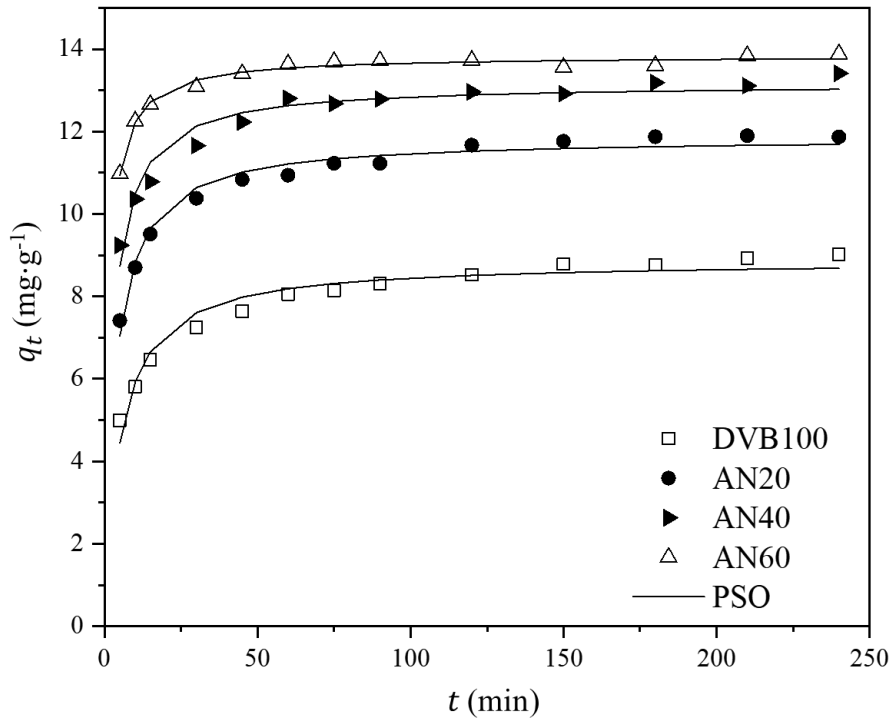


Figura 3. 23. Gráficas del ajuste no lineal al modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO) para los polímeros en polvo

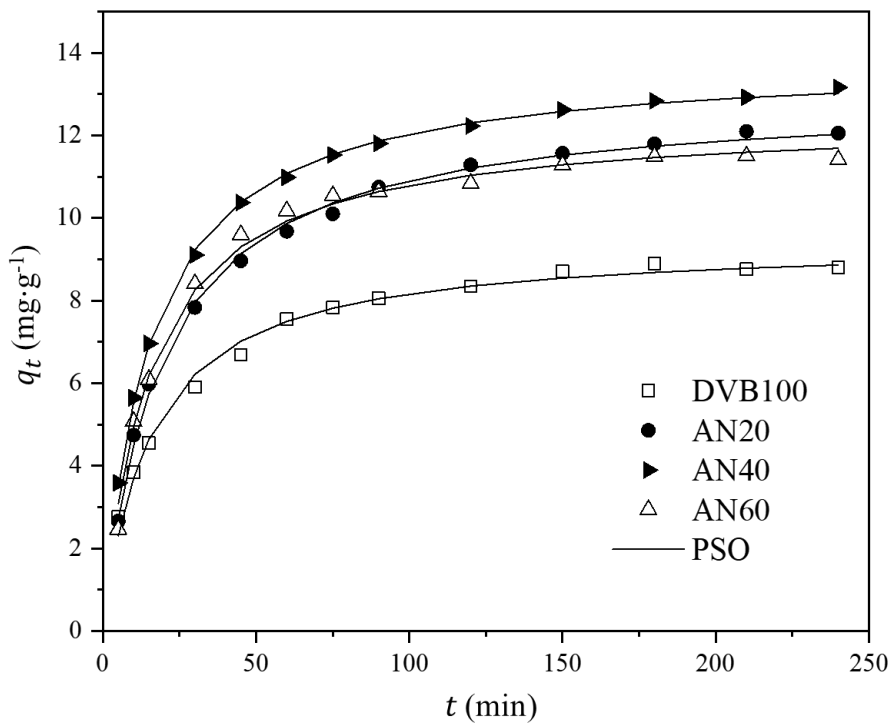


Figura 3. 24. Gráficas del ajuste no lineal al modelo cinético de pseudo-segundo orden (PSO) para los polímeros encapsulados con alginato

3.4.3 Modelo de difusión intrapartícula

Para determinar si la difusión intrapartícula es el paso limitante de la velocidad en el proceso de adsorción, se ajustaron los datos experimentales obtenidos al modelo de Weber-Morris. Los parámetros del modelo se determinaron graficando q_t en función de $t^{1/2}$ como se muestra en las Figuras 3.25 y 3.26. Generalmente, si los pasos del proceso de adsorción son independientes entre sí, la gráfica mostrará dos o más líneas de intercepción dependiendo del mecanismo [156]. Como se puede observar en las Figuras, las gráficas se pueden dividir en varias porciones lineales, que indican que el proceso de adsorción no sólo está limitado por la difusión intrapartícula, sino que otros mecanismos pueden ocurrir simultáneamente.

Los valores de las constantes de difusión intrapartícula se obtuvieron de la pendiente de las distintas porciones lineales señaladas en cada gráfico y se reportan en la Tabla 3. 13. Se observa que siguen el orden $k_{IPD,1} > k_{IPD,2} > k_{IPD,3}$. Esto se puede explicar de la siguiente forma: la primera porción, con pendiente pronunciada, se atribuye a la rápida etapa de adsorción de la superficie externa; la segunda porción, con una pendiente moderada, se relaciona con la etapa más lenta de difusión interna donde la difusión intrapartícula es el paso limitante, y la pendiente de la porción final, cercana a cero, sugiere que se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Se ha reportado comportamientos similares en otros estudios de adsorción [113, 157].

De los resultados también se advierte que los valores obtenidos del intercepto C son mayores para los polímeros en polvo que para los polímeros encapsulados. Este valor representa la resistencia a la transferencia de masa en la capa límite. Cuanto mayor es el valor del intercepto, mayor es el efecto de la capa límite [158]. Esto sugiere que este efecto es mayor para los polvos que para los pellets, lo cual se puede atribuir al diámetro de las partículas, que influye en la difusión de película debido al cambio de área específica y a los caminos de difusión. Una diferencia básica entre la difusión de película e intrapartícula consiste en la dependencia de las condiciones hidrodinámicas, en particular la velocidad del agitador en los reactores de suspensión o la velocidad del flujo en los adsorbedores de lecho fijo. Esta diferencia permite diferenciar entre los mecanismos de transporte y brinda la oportunidad de influir en su impacto relativo en la velocidad de adsorción total. Un aumento en el agitador o la velocidad del flujo aumenta la velocidad de difusión de la película debido

a la reducción del espesor de la capa límite. Por el contrario, la difusión intrapartícula es independiente del agitador o de la velocidad del flujo [61].

Tabla 3. 13. Parámetros del modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris

	Polímeros en polvo				Polímeros encapsulados con alginato			
	DVB100	AN20	AN40	AN60	DVB100	AN20	AN40	AN60
$k_{IPD,1}$ (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	0.8981	1.2862	0.9534	1.0426	1.0990	1.4694	1.6760	1.5195
C_1 (mg·g ⁻¹)	2.9779	4.5668	7.1808	8.7373	0.3255	0.0000	0.1439	0.0000
R^2	0.9998	0.9970	0.9673	0.9548	0.9977	0.9926	0.9822	0.9929
F	6052.0	337.3	29.6	21.1	427.6	269.5	110.0	417.5
p	0.008	0.035	0.116	0.136	0.030	0.004	0.009	<0.000
$k_{IPD,2}$ (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	0.2662	0.2124	0.2804	0.1602	0.6314	0.7175	0.5918	0.4844
C_2 (mg·g ⁻¹)	5.8489	9.3020	10.2931	12.2851	2.4792	4.0149	6.4026	6.3683
R^2	0.9605	0.9287	0.8171	0.8983	0.9796	0.9802	0.9999	0.9913
F	73.0	39.1	13.4	26.5	95.8	99.1	110388.0	113.7
p	0.003	0.008	0.035	0.014	0.010	0.010	0.002	0.060
$k_{IPD,3}$ (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	0.0983	0.0481	0.0952	0.0503	0.1290	0.2234	0.2195	0.1492
C_3 (mg·g ⁻¹)	7.4937	11.1715	11.8457	13.0477	6.9595	8.7563	9.8113	9.3001
R^2	0.9127	0.8022	0.7481	0.3907	0.7760	0.9483	0.9716	0.8294
F	31.4	12.2	8.9	1.9	13.9	73.4	136.8	19.4
p	0.011	0.040	0.058	0.260	0.020	0.001	<0.000	0.012

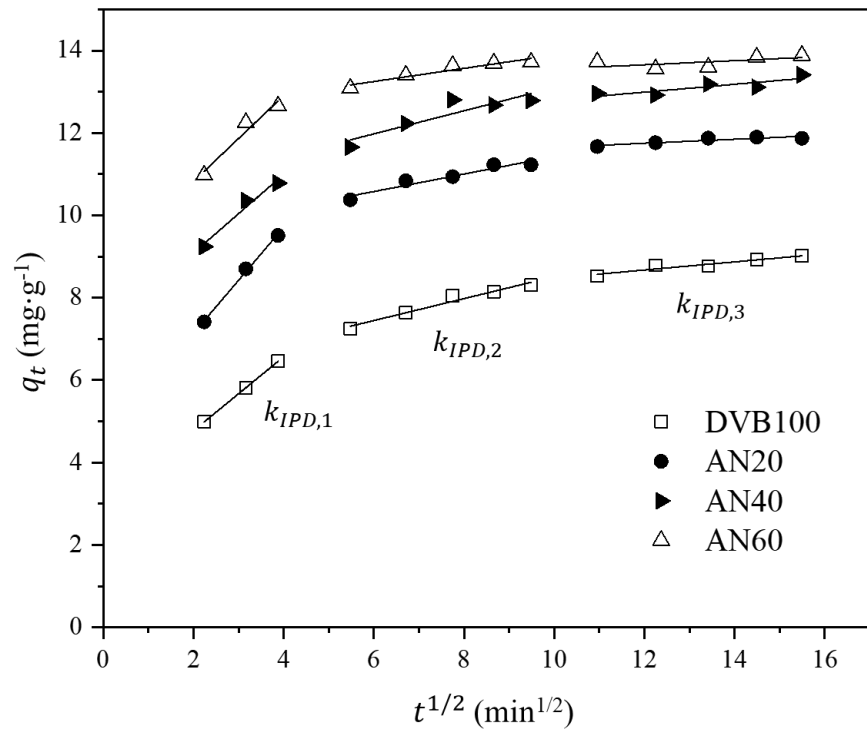


Figura 3. 25. Gráficas del modelo de difusión intrapartícula para los polímeros en polvo

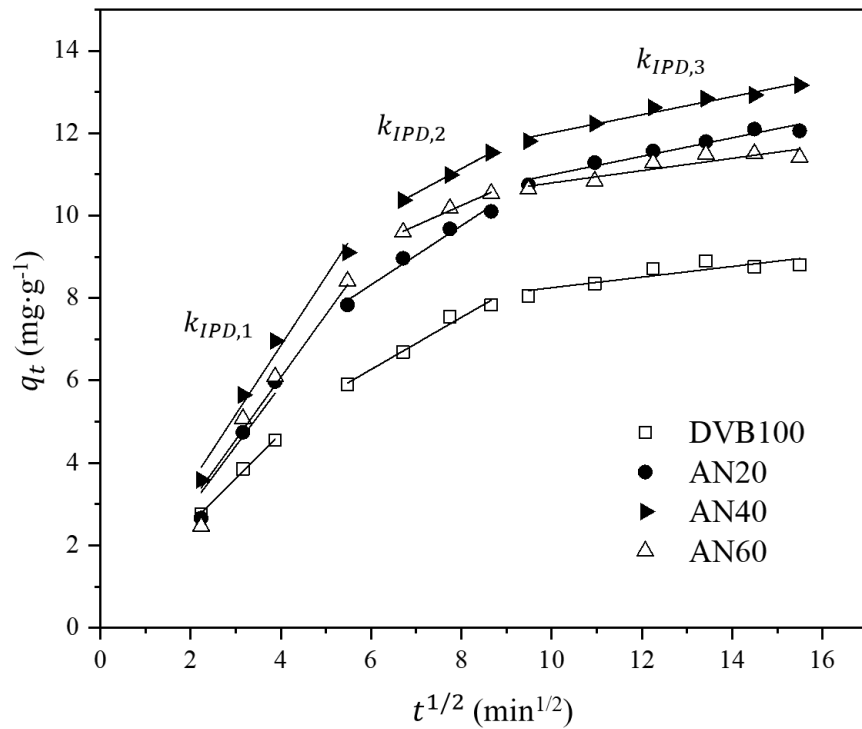


Figura 3. 26. Gráficas del modelo de difusión intrapartícula para los polímeros encapsulados con alginato

CONCLUSIONES

En este trabajo, se elaboraron pellets de materiales poliméricos a base de DVB para su evaluación en la remoción de fenol de soluciones acuosas. A partir de los resultados obtenidos, se generaron las siguientes conclusiones:

- 1) Se sintetizaron copolímeros de DVB/AN mediante polimerización en suspensión advirtiéndose la presencia de una mayor cantidad de grupos vinílicos que permanecen sin reaccionar conforme aumenta la proporción de DVB en el copolímero.
- 2) Del diseño de experimentos realizado se concluye que, para la elaboración de pellets de polímeros adsorbentes mediante encapsulamiento con alginato, las condiciones de gelificación que favorecen la fracción removida de fenol de acuerdo con los efectos de interacción de las variables en los intervalos estudiados son: una alta concentración de polímero en el pellet, una baja concentración de la solución gelificante de CaCl_2 y un alto tiempo de inmersión.
- 3) Por medio de las caracterizaciones realizadas se determinaron los grupos funcionales presentes en la estructura de los polímeros en polvo, así como los eventos térmicos y el factor de hinchamiento tanto para los polímeros en polvo como en pellet. El espectro de Infrarrojo permitió demostrar que la síntesis de los copolímeros se efectuó de forma exitosa. Las curvas de DSC mostraron un aumento en la estabilidad térmica de los materiales conforme incrementa la proporción de DVB en las formulaciones, que se atribuye a la mayor densidad de reticulación de los copolímeros. Los resultados obtenidos para el factor de hinchamiento comprobaron que el hinchamiento de los materiales aumenta conforme disminuye el grado de reticulación, ya que al disminuir la cantidad de enlaces que unen a las cadenas poliméricas éstas se vuelven más flexibles, favoreciendo el hinchamiento.
- 4) El estudio de la cinética de adsorción de fenol en un sistema por lotes demostró que la técnica de gelificación ionotrópica permite la formación de pellets de copolímeros de AN/DVB manteniendo el porcentaje de remoción para los copolímeros con una proporción de AN entre el 20 y 40% molar.

REFERENCIAS

- [1] S. Mohammadi, A. Kargari, H. Sanaeepur, K. Abbassian, A. Najafi, and E. Mofarrah, "Phenol removal from industrial wastewaters: a short review," *Desalin. Water Treat.*, vol. 53, no. 8, pp. 2215–2234, 2015.
- [2] S. H. Lin and R. S. Juang, "Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 3, pp. 1336–1349, 2009.
- [3] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, and M. Barczak, "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review," *Chemosphere*, vol. 58, no. 8, pp. 1049–1070, 2005.
- [4] O. Bizerea Spiridon, E. Preda, A. Botez, and L. Pitulice, "Phenol removal from wastewater by adsorption on zeolitic composite," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, no. 9, pp. 6367–6381, 2013.
- [5] J. Huang, H. Zha, X. Jin, and S. Deng, "Efficient adsorptive removal of phenol by a diethylenetriamine-modified hypercrosslinked styrene-divinylbenzene (PS) resin from aqueous solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 195–196, pp. 40–48, 2012.
- [6] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, and L. Arrighi, "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments," *J. Hazard. Mater.*, vol. 160, no. 2–3, pp. 265–288, 2008.
- [7] S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, and M. Rodríguez, "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation," *Water Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 1034–1042, 2002.
- [8] Z. Tasic, V. K. Gupta, and M. M. Antonijevic, "The mechanism and kinetics of degradation of phenolics in wastewaters using electrochemical oxidation," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 9, no. 7, pp. 3473–3490, 2014.
- [9] A. Mnif, D. Tabassi, M. Ben Sik Ali, and B. Hamrouni, "Phenol removal from water

- by AG reverse osmosis membrane,” *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 34, no. 4, pp. 982–989, 2015.
- [10] F. Khazaali, A. Kargari, and M. Rokhsaran, “Application of low-pressure reverse osmosis for effective recovery of bisphenol A from aqueous wastes,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 52, no. 40–42, pp. 7543–7551, 2014.
- [11] M. Rani and U. Shanker, “Promoting sun light-induced photocatalytic degradation of toxic phenols by efficient and stable double metal cyanide nanocubes,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 24, pp. 23764–23779, 2018.
- [12] N. B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, and Rachna, “Water purification by using Adsorbents: A Review,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 11, pp. 187–240, 2018.
- [13] X. Zeng, Y. Fan, G. Wu, C. Wang, and R. Shi, “Enhanced adsorption of phenol from water by a novel polar post-crosslinked polymeric adsorbent,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, no. 1–3, pp. 1022–1028, 2009.
- [14] M. A. Hararah, K. A. Ibrahim, A. H. Al-Muhtaseb, R. I. Yousef, A. Abu-Surrah, and A. Qatatsheh, “Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto polymeric adsorbents,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 117, no. 4, pp. 1908–1913, 2010.
- [15] V. Rocher, J. M. Siaugue, V. Cabuil, and A. Bee, “Removal of organic dyes by magnetic alginate beads,” *Water Res.*, vol. 42, no. 4–5, pp. 1290–1298, 2008.
- [16] K. László, “Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 265, no. 1–3, pp. 32–39, 2005.
- [17] H. S. Park, J. R. Koduru, K. H. Choo, and B. Lee, “Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of bisphenol A and natural organic matter,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 286, pp. 315–324, 2015.
- [18] V. C. Srivastava, M. M. Swamy, I. D. Mall, B. Prasad, and I. M. Mishra, “Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 272, no. 1–2, pp. 89–104, 2006.
- [19] M. Radhika and K. Palanivelu, “Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous

- solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 138, no. 1, pp. 116–124, 2006.
- [20] V. S. Tran *et al.*, “Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water,” *Bioresour. Technol.*, vol. 182, pp. 353–363, 2015.
- [21] H. Moon, S. K. Kook, and H. C. Park, “Adsorption of phenols onto a polymeric sorbent,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 3, pp. 168–176, 1991.
- [22] W. Kujawski, A. Warszawski, W. Ratajczak, T. Porębski, W. Capała, and I. Ostrowska, “Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 40, no. 2, pp. 123–132, 2004.
- [23] W. C. Yang, W. G. Shim, J. W. Lee, and H. Moon, “Adsorption and desorption dynamics of amino acids in a nonionic polymeric sorbent XAD-16 column,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 20, no. 5, pp. 922–929, 2003.
- [24] K. Abburi, “Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 105, no. 1–3, pp. 143–156, 2003.
- [25] E. H. Crook, R. P. McDonnell, and J. T. McNulty, “Removal and Recovery of Phenols from Industrial Waste Effluents with Amberlite XAD Polymeric Adsorbents,” *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 14, no. 2, pp. 113–118, 1975.
- [26] M. Caetano, C. Valderrama, A. Farran, and J. L. Cortina, “Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 338, no. 2, pp. 402–409, 2009.
- [27] S. P. Deosarkar and V. G. Pangarkar, “Adsorptive separation and recovery of organics from PHBA and SA plant effluents,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 38, no. 3, pp. 241–254, 2004.
- [28] C. Păcurariu, G. Mihoc, A. Popa, S. G. Muntean, and R. Ianoș, “Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized materials,” *Chem. Eng. J.*, vol. 222, pp. 218–227, 2013.
- [29] R. Kunin, “The Use of Macroreticular Polymeric Adsorbents for the Treatment of Waste Effluents,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 46, no. 2–4, pp. 205–211, 1976.

- [30] X. Zhaoyi, Z. Quanxing, W. Changlong, and W. Liansheng, "Adsorption of naphthalene derivatives on different macroporous polymeric adsorbents," *Chemosphere*, vol. 35, no. 10, pp. 2269–2276, 1997.
- [31] 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," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 6, pp. 855–873, 2018.
- [32] M. Otero, M. Zabkova, and A. E. Rodrigues, "Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 45, no. 2, pp. 86–95, 2005.
- [33] D. S. Farrier, A. L. Hines, and S. W. Wang, "Adsorption of phenol and benzoic acid from dilute aqueous solution onto a macroporous resin," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 69, no. 2, pp. 233–237, 1979.
- [34] D. Drechny and A. W. Trochimczuk, "Synthesis and some sorptive properties of highly crosslinked cyanomethyl styrene/divinylbenzene copolymers," *React. Funct. Polym.*, vol. 66, no. 3, pp. 323–333, 2006.
- [35] D. S. S. Nunes and F. M. B. Coutinho, "Acrylonitrile-divinylbenzene copolymer beads: Influence of pre-polymerization step, stirring conditions and polymerization initiator type on the polymer particle characteristics," *Eur. Polym. J.*, vol. 38, no. 6, pp. 1159–1165, 2002.
- [36] B. N. Kolarz, M. Wojaczyńska, J. Bryjak, and B. Pawłó, "Comparison between structure and some properties of methacrylonitrile and acrylonitrile macroporous copolymers," *React. Polym.*, vol. 23, pp. 123–130, 1994.
- [37] N. Fontanals, M. Galià, R. M. Marcé, and F. Borrull, "Solid-phase extraction of polar compounds with a hydrophilic copolymeric sorbent," *J. Chromatogr. A*, vol. 1030, no. 1–2, pp. 63–68, 2004.
- [38] N. Fontanals, M. Galià, R. M. Marcé, and F. Borrull, "Comparison of Hydrophilic Polymeric Sorbents for On-Line Solid-Phase Extraction of Polar Compounds from Aqueous Samples," *Chromatographia*, vol. 60, no. 9–10, pp. 511–515, 2004.
- [39] M. Maciejewska and J. Osypiuk-Tomasik, "Sorption on porous copolymers of 1-

- vinyl-2-pyrrolidone-divinylbenzene,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 114, no. 2, pp. 749–755, 2013.
- [40] N. Fontanals, P. Puig, M. Galià, R. M. Marcé, and F. Borrull, “New hydrophilic polymeric resin based on 4-vinylpyridine-divinylbenzene for solid-phase extraction of polar compounds from water,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1035, no. 2, pp. 281–284, 2004.
- [41] M. Maciejewska, “Synthesis and thermal properties of parent and modified DMN–co-GMA copolymers,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 133, no. 2, pp. 969–980, 2018.
- [42] R. Das, Ed., *Polymeric Materials for Clean Water*. Springer International Publishing, 2018.
- [43] B. Pan *et al.*, “Improved Adsorption of 4-Nitrophenol onto a Novel Hyper-Cross-Linked Polymer,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 14, pp. 5057–5062, Jul. 2007.
- [44] E. Vivaldo-Lima, P. E. Wood, A. E. Hamielec, and A. Penlidis, “An Updated Review on Suspension Polymerization,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 939–965, 1997.
- [45] Q. C. Wang, K. Hosoya, F. Svec, and J. M. J. Fréchet, “Polymeric Porogens Used in the Preparation of Novel Monodispersed Macroporous Polymeric Separation Media for High-Performance Liquid Chromatography,” *Anal. Chem.*, vol. 64, no. 11, pp. 1232–1238, 1992.
- [46] D. Horák, J. Labský, J. Pilař, M. Bleha, Z. Pelzbauer, and F. Švec, “The effect of polymeric porogen on the properties of macroporous poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene dimethacrylate),” *Polymer (Guildf.)*, vol. 34, no. 16, pp. 3481–3489, 1993.
- [47] F. S. Macintyre and D. C. Sherrington, “Control of porous morphology in suspension polymerized poly(divinylbenzene) resins using oligomeric porogens,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 20, pp. 7628–7636, 2004.
- [48] K. A. Kun and R. Kunin, “Macroreticular resins. III. Formation of macroreticular styrene–divinylbenzene copolymers,” *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.*, vol. 6, no. 10, pp. 2689–2701, 1968.
- [49] G. J. Howard and C. A. Midgley, “The formation and structure of suspension-polymerized styrene–divinylbenzene copolymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 26, no.

11, pp. 3845–3870, 1981.

- [50] C. Garcia-Diego and J. Cuellar, “Synthesis of macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) microparticles using n-Heptane as the porogen: Quantitative effects of the DVB concentration and the monomeric fraction on their structural characteristics,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 22, pp. 8237–8247, 2005.
- [51] C. Garcia-Diego and J. Cuellar, “Determination of the quantitative relationships between the synthesis conditions of macroporous poly(styrene-co-divinylbenzene) microparticles and the characteristics of their behavior as adsorbents using bovine serum albumin as a model macromolecule,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 10, pp. 3624–3632, 2006.
- [52] F. M. B. Coutinho, V. G. Teixeira, and C. C. R. Barbosa, “Synthesis and characterization of styrene-divinylbenzene loaded with di(2-ethylhexyl)phosphonic acid. I. Influence of diluent mixture on the porous structure of the copolymer,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 67, no. 5, pp. 781–787, 1998.
- [53] E. Erbay and O. Okay, “Pore Memory of Macroporous Styrene – Divinylbenzene Copolymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, pp. 1055–1062, 1998.
- [54] W. Kangwansupamonkon, S. Damronglerd, and S. Kiatkamjornwong, “Effects of the crosslinking agent and diluents on bead properties of styrene-divinylbenzene copolymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 85, no. 3, pp. 654–669, 2002.
- [55] M. Wojaczyńska and B. N. Kolarz, “Structure of some styrene–divinylbenzene copolymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 56, no. 4, pp. 433–439, 1995.
- [56] C. T. L. Luz and F. M. B. Coutinho, “The influence of the diluent system on the porous structure formation of copolymers based on 2-vinylpyridine and divinylbenzene. Diluent system. III. Heptane/methylethylketone,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, no. 1, pp. 666–669, 2004.
- [57] E. Saldívar-Guerra and E. Vivaldo-Lima, *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. John Wiley & Sons, 2013.
- [58] P. J. Flory and J. Rehner, “Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling,” *J. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 11, pp. 521–526, 1943.

- [59] O. Okay, "Macroporous copolymer networks," in *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 25, no. 6, 2000, pp. 711–779.
- [60] G. M. Gusler, T. E. Browne, and Y. Cohen, "Sorption of Organics from Aqueous Solution onto Polymeric Resins," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 11, pp. 2727–2735, 1993.
- [61] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment*. de Gruyter, 2012.
- [62] Q. Liu, L. Wang, and A. Xiao, "Research progress in macroporous styrene-divinylbenzene co-polymer microspheres," *Des. Monomers Polym.*, vol. 10, no. 5, pp. 405–423, 2007.
- [63] F. M. B. Coutinho and D. Rabelo, "Scanning electron microscopy study of styrene-divinylbenzene copolymers," *Eur. Polym. J.*, vol. 28, no. 12, pp. 1553–1557, 1992.
- [64] C. M. Cheng, J. W. Vanderhoff, and M. S. El-Aasser, "Monodisperse porous polymer particles: Formation of the porous structure," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 30, no. 2, pp. 245–256, 1992.
- [65] C. M. Cheng, F. J. Micale, J. W. Vanderhoff, and M. S. El-Aasser, "Pore structural studies of monodisperse porous polymer particles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 150, no. 2, pp. 549–558, 1992.
- [66] Y. Cai, W. Yan, X. Peng, M. Liang, L. Yu, and H. Zou, "Influence of solubility parameter difference between monomer and porogen on structures of poly (acrylonitrile–styrene-divinylbenzene) resins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 3, pp. 1–7, 2019.
- [67] F. Svec and J. M. J. Fréchet, "Temperature, a Simple and Efficient Tool for the Control of Pore Size Distribution in Macroporous Polymers," *Macromolecules*, vol. 28, no. 22, pp. 7580–7582, 1995.
- [68] B. N. Kolarz, J. Łuczyński, A. Trochimczuk, and M. Wojaczyńska, "Gas chromatographic properties of porous polyacrylonitrile and divinylbenzene copolymers," *J. Chromatogr. A*, vol. 408, pp. 308–315, Jan. 1987.
- [69] A. Tuncel, K. Ecevit, K. Kesenci, and E. Pişkin, "Nonswellable and swellable ethylene glycol dimethacrylate-acrylic acid copolymer microspheres," *J. Polym. Sci. Part A*

- Polym. Chem.*, vol. 34, no. 1, pp. 45–55, 1996.
- [70] N. Fontanals, R. M. Marcé, M. Galià, and F. Borrull, “Synthesis of Hydrophilic Sorbents from N-Vinylimidazole/Divinylbenzene and the Evaluation of Their Sorption Properties in the Solid-Phase Extraction of Polar Compounds,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 42, no. 8, pp. 2019–2025, 2004.
- [71] A. W. Trochimczuk, M. Streat, and B. N. Kolarz, “Highly polar polymeric sorbents: Characterization and sorptive properties towards phenol and its derivatives,” *React. Funct. Polym.*, vol. 46, no. 3, pp. 259–271, 2001.
- [72] N. Fontanals, R. M. Marcé, M. Galià, and F. Borrull, “Preparation and characterization of highly polar polymeric sorbents from styrene-divinylbenzene and vinylpyridine-divinylbenzene for the solid-phase extraction of polar organic pollutants,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 41, no. 13, pp. 1927–1933, 2003.
- [73] 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, pp. 112–119, 2017.
- [74] J. Cousin-Saint-Remi, A. L. Finoulst, C. Jabbour, G. V. Baron, and J. F. M. Denayer, “Selection of binder recipes for the formulation of MOFs into resistant pellets for molecular separations by fixed-bed adsorption,” *Microporous Mesoporous Mater.*, 2019.
- [75] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley-Interscience, 1984.
- [76] X. Du, X. Kong, and L. Chen, “Influence of binder on catalytic performance of Ni/HZSM-5 for hydrodeoxygenation of cyclohexanone,” *Catal. Commun.*, vol. 45, pp. 109–113, 2014.
- [77] R. V. Jasra, B. Tyagi, Y. M. Badheka, V. N. Choudary, and T. S. G. Bhat, “Effect of clay binder on sorption and catalytic properties of zeolite pellets,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 14, pp. 3263–3272, 2003.
- [78] S. K. Kawatra and S. J. Ripke, “Effects of bentonite fiber formation in iron ore pelletization,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 65, no. 3–4, pp. 141–149, 2002.

- [79] F. Dorado, R. Romero, and P. Caizares, "Hydroisomerization of n-butane over Pd/HZSM-5 and Pd/H β with and without binder," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 236, no. 1–2, pp. 235–243, 2002.
- [80] A. De Lucas, J. L. Valverde, P. Sánchez, F. Dorado, and M. J. Ramos, "Influence of the binder on the n-octane hydroisomerization over palladium-containing zeolite catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 26, pp. 8217–8225, 2004.
- [81] P. Sánchez, F. Dorado, A. Fúnez, V. Jiménez, M. J. Ramos, and J. L. Valverde, "Effect of the binder content on the catalytic performance of beta-based catalysts," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 273, no. 1–2, pp. 109–113, 2007.
- [82] A. Martin, H. Berndt, U. Lohse, and U. Wolf, "Effect of Si: Al ratio and type of binder on the catalytic properties of HZSM-5 catalysts," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 89, no. 8, pp. 1277–1282, 1993.
- [83] M. W. Kasture, P. S. Niphadkar, V. V. Bokade, and P. N. Joshi, "On the catalytic performance in isopropylation of benzene over H/ β zeolite catalysts: Influence of binder," *Catal. Commun.*, vol. 8, no. 7, pp. 1003–1008, 2007.
- [84] P. Topka, J. Karban, K. Soukup, K. Jiráková, and O. Šolcová, "Preparation of Al-SBA-15 pellets with low amount of additives: Effect of binder content on texture and mechanical properties. Application to Friedel-Crafts alkylation," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 1, pp. 433–440, 2011.
- [85] K. Y. Lee, H. K. Lee, and S. K. Ihm, "Influence of catalyst binders on the acidity and catalytic performance of HZSM-5 zeolites for methanol-to-propylene (MTP) process: Single and binary binder system," *Top. Catal.*, vol. 53, no. 3–4, pp. 247–253, 2010.
- [86] R. Bingre, B. Louis, and P. Nguyen, "An overview on zeolite shaping technology and solutions to overcome diffusion limitations," *Catalysts*, vol. 8, no. 4, 2018.
- [87] C. A. Grande, V. I. Águeda, A. Spjelkavik, and R. Blom, "An efficient recipe for formulation of metal-organic Frameworks," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 124, pp. 154–158, 2015.
- [88] G. Chandrasekar, M. Hartmann, and V. Murugesan, "Preparation of SBA-15 extrudates: Evaluation of textural and mechanical properties," *J. Porous Mater.*, vol.

- 16, no. 2, pp. 175–183, 2009.
- [89] X. Wu, A. Alkhalid, and R. G. Anthony, “Investigation on acidity of zeolites bound with silica and alumina,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 143, pp. 217–225, 2000.
- [90] A. I. Spjelkavik, Aarti, S. Divekar, T. Didriksen, and R. Blom, “Forming MOFs into spheres by use of molecular gastronomy methods,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 29, pp. 8973–8978, 2014.
- [91] T. Helgerud, O. Gserd, T. Fjreide, P. O. Andersen, and C. K. Larsen, “Alginates,” in *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents*, Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 2010, pp. 50–72.
- [92] W. Gombotz, “Protein release from alginate matrices,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 31, no. 3, pp. 267–285, 1998.
- [93] D. A. Rees, “Polysaccharide shapes and their interactions - some recent advances,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 53, no. 1, pp. 1–14, 1981.
- [94] B. Wang *et al.*, “Alginate-based composites for environmental applications: a critical review,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 4, pp. 318–356, 2019.
- [95] Y. Jodra and F. Mijangos, “Phenol Adsorption in Immobilized Activated Carbon with Alginate Gels,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 8, pp. 1851–1867, 2003.
- [96] S. K. Nadavala, K. Swayampakula, V. M. Boddu, and K. Abburi, “Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 1, pp. 482–489, 2009.
- [97] A. Soni, A. Tiwari, and A. K. Bajpai, “Adsorption of o-nitrophenol onto nano iron oxide and alginate microspheres: Batch and column studies,” *African J. Pure Appl. Chem.*, vol. 6, no. 12, pp. 161–173, 2012.
- [98] A. Ely, M. Baudu, J.-P. Basly, and M. O. S. O. Kankou, “Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate microcapsules,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 405–409, 2009.
- [99] M. Lezehari, M. Baudu, O. Bouras, and J.-P. Basly, “Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads,”

J. Colloid Interface Sci., vol. 379, no. 1, pp. 101–106, 2012.

- [100] H. A. Shawky, “Improvement of water quality using alginate/montmorillonite composite beads,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, no. 4, pp. 2371–2378, 2011.
- [101] A. Bée, D. Talbot, S. Abramson, and V. Dupuis, “Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 362, no. 2, pp. 486–492, 2011.
- [102] A. Ely, M. Baudu, M. O. S. A. O. Kankou, and J. P. Basly, “Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads,” *Chem. Eng. J.*, vol. 178, pp. 168–174, 2011.
- [103] B. Wang, B. Gao, and Y. Wan, “Entrapment of ball-milled biochar in Ca-alginate beads for the removal of aqueous Cd(II),” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 61, pp. 161–168, 2018.
- [104] T. Vincent, A. Parodi, and E. Guibal, “Pt recovery using Cyphos IL-101 immobilized in biopolymer capsules,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 62, no. 2, pp. 470–479, 2008.
- [105] S. F. Lim and J. P. Chen, “Synthesis of an innovative calcium-alginate magnetic sorbent for removal of multiple contaminants,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 13, pp. 5772–5775, 2007.
- [106] C. Escudero, N. Fiol, and I. Villaescusa, “Chromium sorption on grape stalks encapsulated in calcium alginate beads,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 239–242, 2006.
- [107] N. Fiol, C. Escudero, J. Poch, and I. Villaescusa, “Preliminary studies on Cr(VI) removal from aqueous solution using grape stalk wastes encapsulated in calcium alginate beads in a packed bed up-flow column,” *React. Funct. Polym.*, vol. 66, no. 8, pp. 795–807, 2006.
- [108] C. Escudero, N. Fiol, I. Villaescusa, and J. C. Bollinger, “Arsenic removal by a waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 533–541, 2009.
- [109] Y.-L. Lai, G. Annadurai, F.-C. Huang, and J.-F. Lee, “Biosorption of heavy metals from aqueous solution using modified activated carbon: comparison of linear and

- nonlinear methods,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 83, no. 6, pp. 788–798, 2008.
- [110] Y. B. Lin, B. Fugetsu, N. Terui, and S. Tanaka, “Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 120, no. 1–3, pp. 237–241, 2005.
- [111] A. F. Hassan, A. M. Abdel-Mohsen, and M. M. G. Fouda, “Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 102, no. 1, pp. 192–198, 2014.
- [112] N. Fiol, J. Poch, and I. Villaescusa, “Chromium (VI) uptake by grape stalks wastes encapsulated in calcium alginate beads: Equilibrium and kinetics studies,” *Chem. Speciat. Bioavailab.*, vol. 16, no. 1–2, pp. 25–33, 2004.
- [113] Y. Huang *et al.*, “Enhanced copper adsorption by DTPA-chitosan/alginate composite beads: Mechanism and application in simulated electroplating wastewater,” *Chem. Eng. J.*, vol. 339, pp. 322–333, May 2018.
- [114] A. F. Ngomsik, A. Bee, J. M. Siaugue, V. Cabuil, and G. Cote, “Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant,” *Water Res.*, vol. 40, no. 9, pp. 1848–1856, 2006.
- [115] M. İnal and N. Erduran, “Removal of various anionic dyes using sodium alginate/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blend hydrogel beads,” *Polym. Bull.*, vol. 72, no. 7, pp. 1735–1752, 2015.
- [116] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, and H. E. Reynel-Ávila, *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [117] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, and Q. Zhang, “Critical review in adsorption kinetic models,” *J. Zhejiang Univ. A*, vol. 10, no. 5, pp. 716–724, 2009.
- [118] S. Lagergren, “Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe,” *K. Sven. Vetenskapsakademiens*, vol. 24, no. 4, pp. 1–39, 1898.
- [119] Y. . Ho and G. McKay, “Pseudo-second order model for sorption processes,” *Process Biochem.*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, 1999.

- [120] M. A. Hubbe, S. Azizian, and S. Douven, “Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review,” *BioResources*, vol. 14, no. 3, pp. 7582–7626, 2019.
- [121] M. L. Soto, A. Moure, H. Domínguez, and J. C. Parajó, “Batch and fixed bed column studies on phenolic adsorption from wine vinasses by polymeric resins,” *J. Food Eng.*, vol. 209, pp. 52–60, 2017.
- [122] B. Pan, B. Pan, W. Zhang, Q. Zhang, Q. Zhang, and S. Zheng, “Adsorptive removal of phenol from aqueous phase by using a porous acrylic ester polymer,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 2–3, pp. 293–299, 2008.
- [123] X. Zhang, A. Li, Z. Jiang, and Q. Zhang, “Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 2, pp. 1115–1122, 2006.
- [124] X. Qiu *et al.*, “Facile preparation of acrylic ester-based crosslinked resin and its adsorption of phenol at high concentration,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 745–751, 2014.
- [125] W. L. F. Armarego and C. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed. Butterworth-Heinemann, 2003.
- [126] H. G. Yuan, G. Kalfas, and W. H. Ray, “Suspension Polymerization,” *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 31, no. 2–3, pp. 215–299, 1991.
- [127] G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres, and M. Rinaudo, “Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods,” *Biomaterials*, vol. 20, no. 15, pp. 1427–1435, 1999.
- [128] ho y.s, “Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions,” *Scientometrics*, vol. 59, no. 1, pp. 171–177, 2004.
- [129] W. J. Weber and J. C. Morris, “Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution,” *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, no. 2, pp. 31–60, 1963.
- [130] S. Ozgen and K. Sarioglu, “Synthesis and Characterization of Acrylonitrile-co-Divinylbenzene (AN/DVB) Polymeric Resins for the Isolation of Aroma Compounds and Anthocyanins from Strawberry,” *Food Bioprocess Technol.*, vol. 6, no. 10, pp.

2884–2894, 2013.

- [131] G. Schwachula, “Der strukturbestimmende Einfluß des Divinylbenzols auf die Eigenschaften von Polymerisationsionenaustauscherharzen,” *Zeitschrift für Chemie*, vol. 18, no. 7, pp. 242–251, 1978.
- [132] M. Wojaczyńska and B. N. Kolarz, “Structure and sorption properties of porous copolymers of acrylonitrile and divinylbenzene,” *J. Chromatogr. A*, vol. 196, no. 1, pp. 75–83, 1980.
- [133] H. Gutiérrez-Pulido and R. de la Vara-Salazar, *Análisis y diseño de experimentos*, 3era. edic. McGraw-Hill, 2012.
- [134] D. Montgomery, *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley, 2003.
- [135] C. J. Gray and J. Dowsett, “Retention of insulin in alginate gel beads,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 31, no. 6, pp. 607–612, 1988.
- [136] B. B. Lee, P. Ravindra, and E. S. Chan, “Size and shape of calcium alginate beads produced by extrusion dripping,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 36, no. 10, pp. 1627–1642, 2013.
- [137] N. M. Velings and M. M. Mestdagh, “Physico-chemical properties of alginate gel beads,” *Polym. Gels Networks*, vol. 3, no. 3, pp. 311–330, 1995.
- [138] P. Smrdel, M. Bogataj, and A. Mrhar, “The influence of selected parameters on the size and shape of alginate beads prepared by ionotropic gelation,” *Sci. Pharm.*, vol. 76, no. 1, pp. 77–89, 2008.
- [139] B. Smith, *Infrared spectral interpretation : a systematic approach*. CRC Press, 1999.
- [140] S. Mane, S. Ponrathnam, and N. Chavan, “Synthesis and characterization of hypercrosslinked hydroxyl functionalized co-polymer beads,” *Eur. Polym. J.*, vol. 59, pp. 46–58, 2014.
- [141] M. Bartholin, G. Boissier, and J. Dubois, “Styrene-Divinylbenzene Copolymers, Revisited IR Analysis,” *Makromol. Chem*, vol. 2085, pp. 2075–2085, 1981.
- [142] M. Napoli, C. Daniel, I. Immediata, P. Longo, and G. Guerra, “Nanoporous crystalline and cross-Linked polymeric materials,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 15, pp. 5566–

5571, 2009.

- [143] A. L. Smith, *Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals Techniques and Analytical Problem-Solving*. John Wiley & Sons, 1979.
- [144] X. Zeng *et al.*, “Preparation and characterization of polar polymeric adsorbents with high surface area for the removal of phenol from water,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1, pp. 773–780, 2010.
- [145] J. M. Chalmers and R. J. Meier, Eds., *Molecular Characterization and Analysis of Polymers*. Elsevier Science & Technology, 2008.
- [146] Y. Leng, *Materials Characterization*. John Wiley & Sons, 2013.
- [147] M. Maciejewska, “Thermal properties of TRIM–GMA copolymers with pendant amine groups,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 126, no. 3, pp. 1777–1785, 2016.
- [148] J. P. Soares, J. E. Santos, G. O. Chierice, and E. T. G. Cavalheiro, “Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt,” *Eclética Química*, vol. 29, no. 2, pp. 57–64, 2004.
- [149] W. Wrasidlo, *Thermal Analysis of Polymers*. Springer-Verlag, 1974.
- [150] M. Maciejewska, “Characterization of macroporous 1-vinyl-2-pyrrolidone copolymers obtained by suspension polymerization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, no. 1, pp. 568–575, 2012.
- [151] M. Sobiesiak and B. Podkoscielna, “Preparation and characterization of porous DVB copolymers and their applicability for adsorption (solid-phase extraction) of phenol compounds,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 4, pp. 1222–1227, 2010.
- [152] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010.
- [153] M. I. El-Khaiary, “Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 158, no. 1, pp. 73–87, 2008.
- [154] M. S. Bilgili, “Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 1, pp. 157–164, 2006.
- [155] S. M. Yakout, “Removal of the hazardous, volatile, and organic compound benzene

from aqueous solution using phosphoric acid activated carbon from rice husk,” *Chem. Cent. J.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–7, 2014.

- [156] M. Alkan, Ö. Demirbaş, and M. Doğan, “Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 101, no. 3, pp. 388–396, 2007.
- [157] F. Zhao, E. Repo, D. Yin, and M. E. T. Sillanpää, “Adsorption of Cd(II) and Pb(II) by a novel EGTA-modified chitosan material: Kinetics and isotherms,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 409, pp. 174–182, 2013.
- [158] M. Cegłowski, B. Gierczyk, M. Frankowski, and Ł. Popena, “A new low-cost polymeric adsorbents with polyamine chelating groups for efficient removal of heavy metal ions from water solutions,” *React. Funct. Polym.*, vol. 131, pp. 64–74, 2018.

ANEXOS

ANEXO I

ANÁLISIS DE VARIANZA

I.1 Síntesis de copolímeros

La Tabla I. 1 presenta los resultados del análisis de varianza (ANOVA), que muestran que existe una diferencia estadísticamente significativa entre los rendimientos obtenidos para las distintas formulaciones, dado que el valor calculado del estadístico F es mayor al valor tabulado, $F_{0.05,3,24} = 3.01$, donde 0.05 corresponde al nivel de significancia, 3 a los grados de libertad de la fuente de variación intergrupala (efecto del factor) y 24 los grados de libertad de la fuente de variación intragrupal (error).

Tabla I. 1. ANOVA de los rendimientos obtenidos en la síntesis de copolímeros

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	valor- p
Intergrupala	3	230.05	76.68	7.5138	0.001031
Intragrupal	24	244.93	10.21		
Total	27	474.98			

I.2 Diseño de experimentos

La Tabla I. 2 presenta el ANOVA de los resultados del diseño de experimentos, donde se proporcionan los valores del estadístico F y su correspondiente valor- p para los factores estudiados y sus interacciones. De los valores calculados del estadístico F se concluye que todos los factores tienen un efecto significativo en la respuesta en los intervalos estudiados, ya que los valores calculados son mayores que el valor tabulado, $F_{0.05,1,16} = 4.49$, donde 0.05 es el nivel de significancia, 1 los grados de libertad de las fuentes de variación, y 16 los grados de libertad del error. El valor- p indica el menor nivel de significancia en el que los factores son significativos, siendo <0.05 para todos los factores estudiados.

Tabla I. 2. ANOVA para el diseño de experimentos

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	valor- p
x_1	1	0.116963	0.116963	2269.37	<0.0000
x_2	1	0.080992	0.080992	1571.43	<0.0000
x_3	1	0.002599	0.002599	50.42	<0.0000
x_1x_2	1	0.002404	0.002404	46.64	<0.0000
x_1x_3	1	0.011752	0.011752	228.01	<0.0000
x_2x_3	1	0.001577	0.001577	30.61	<0.0000
$x_1x_2x_3$	1	0.006646	0.006646	128.94	<0.0000
Error	16	0.000825	0.000052		
Total	23	0.223757			

I.3 Factor de hinchamiento

La Tabla I. 3 muestra el ANOVA realizado para el factor de hinchamiento de los polímeros en polvo. Ya que el valor calculado para el estadístico F es mayor al valor tabulado, $F_{0.05,3,8} = 4.066$, se concluye la diferencia entre el factor de hinchamiento de las distintas formulaciones es estadísticamente significativa. Esto confirma de forma estadística que la proporción de agente reticulante en el polímero tiene un efecto en el factor de hinchamiento.

Tabla I. 3. ANOVA para el factor de hinchamiento de los polímeros en polvo

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	valor- p
Intergrupar	3	1.727	0.576	133.979	<0.0000
Intragrupar	8	0.034	0.004		
Total	11	1.762			

De igual modo para los polímeros encapsulados, de acuerdo al ANOVA realizado para el factor de hinchamiento de las distintas formulaciones (Tabla I. 4), se concluye que la diferencia entre ellas es estadísticamente significativa de acuerdo al valor del estadístico F encontrado.

Tabla I. 4. ANOVA para el factor de hinchamiento de los polímeros encapsulados

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	valor- p
Intergrupar	3	0.750	0.250	4.883	0.032
Intragrupar	8	0.410	0.051		
Total	11	1.160			

ANEXO II

VERIFICACIÓN DE SUPUESTOS

La validez de los resultados obtenidos del análisis de varianza del diseño de experimentos realizado se demostró mediante la comprobación de los supuestos del modelo que se presentan a continuación:

Normalidad. Para verificar el cumplimiento del supuesto de normalidad de los residuos se utilizó un procedimiento gráfico que consiste en graficar los residuos en la gráfica de probabilidad normal, como se muestra en la Figura II. 1. La gráfica comprueba el supuesto de normalidad del modelo, ya que sigue aproximadamente una línea recta.

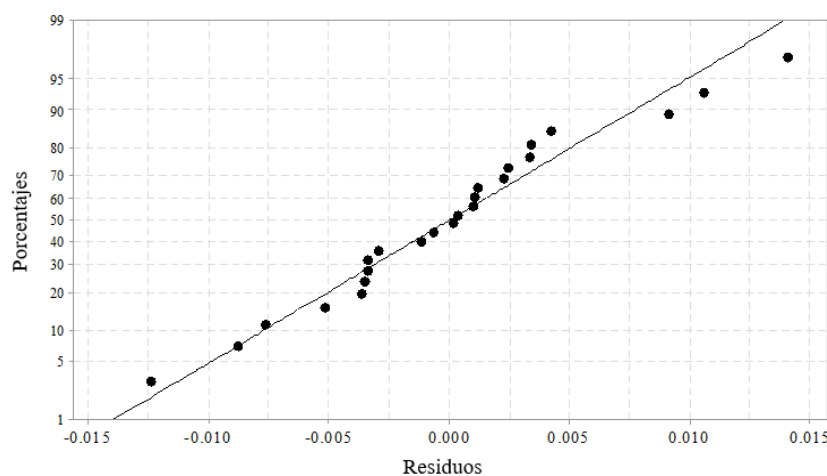


Figura II. 1. Gráfica de probabilidad normal de los residuos

Varianza constante. Con objeto de verificar el supuesto de varianza constante (o que los tratamientos tienen la misma varianza) se graficaron los residuos en función de los ajustes, como se muestra en la Figura II. 2. En la gráfica se observa que los puntos caen aleatoriamente en ambos lados de 0, con patrones no detectables en los puntos, comprobando el supuesto de varianza constante del modelo.

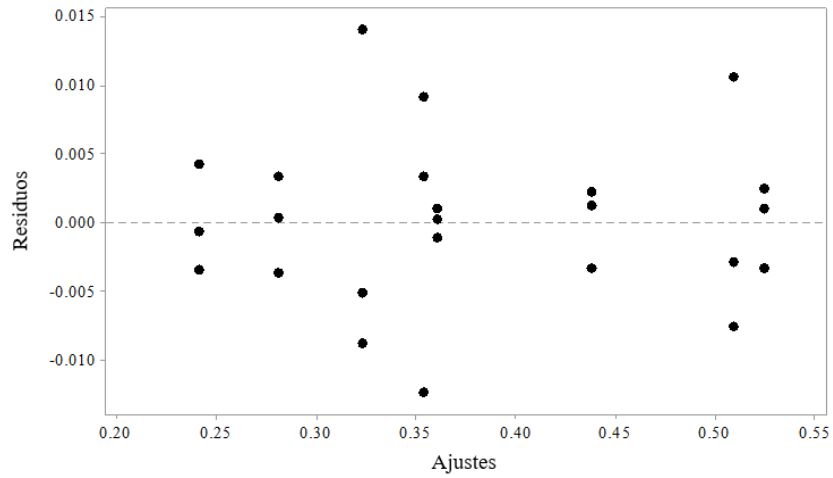


Figura II. 2. Gráfica de residuos en función de ajustes

Independencia. La suposición de independencia en los residuos se verificó graficando el orden en el que se colectó un dato en función del residuo correspondiente. La gráfica se presenta en la Figura II. 3. Ya que el comportamiento de los puntos es aleatorio dentro de una banda horizontal, se concluye que el supuesto de independencia se está cumpliendo.

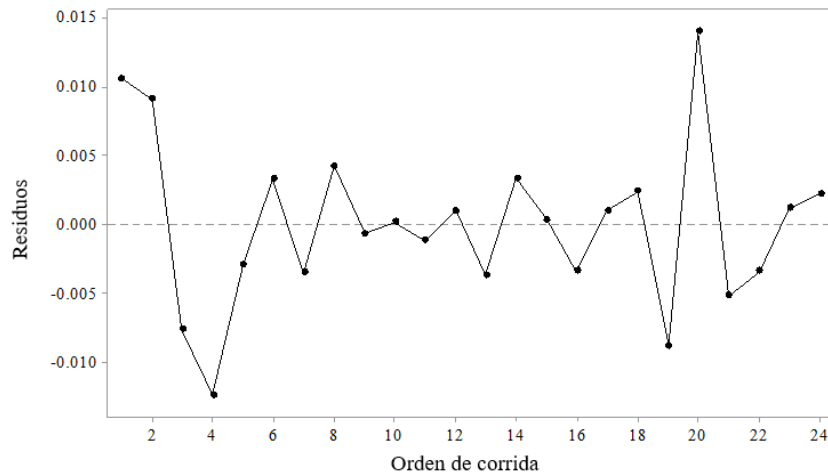


Figura II. 3. Residuos en función del orden de corrida

ANEXO III

CURVA DE CALIBRACIÓN UV/VIS

La Figura III. 1 presenta un ejemplo del espectro de absorción UV/Vis obtenido para las soluciones patrón utilizadas en la generación de la curva de calibración empleada para la determinación de la concentración final de las alícuotas tomadas en la obtención del perfil cinético de adsorción de fenol de los polímeros.

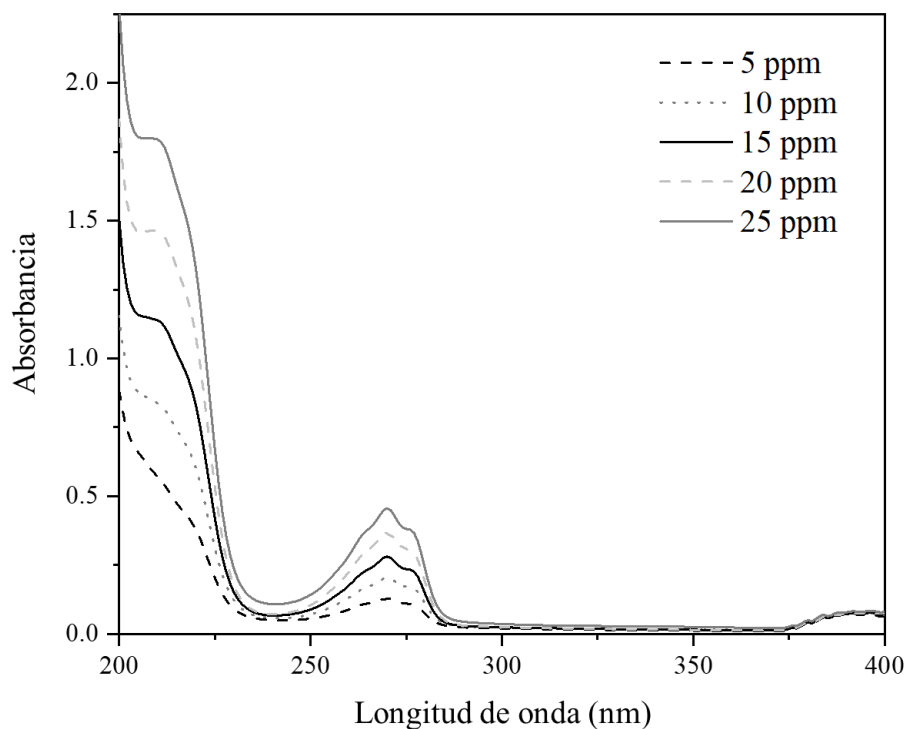


Figura III. 1. Espectro de absorción UV/Vis de las soluciones de fenol utilizadas para la curva de calibración

La Figura III. 2 ilustra la curva de calibración generada a partir de las disoluciones patrón de fenol que muestra el cumplimiento de la ley de Beer, según la cual la absorbancia es directamente proporcional a la concentración para soluciones diluidas.

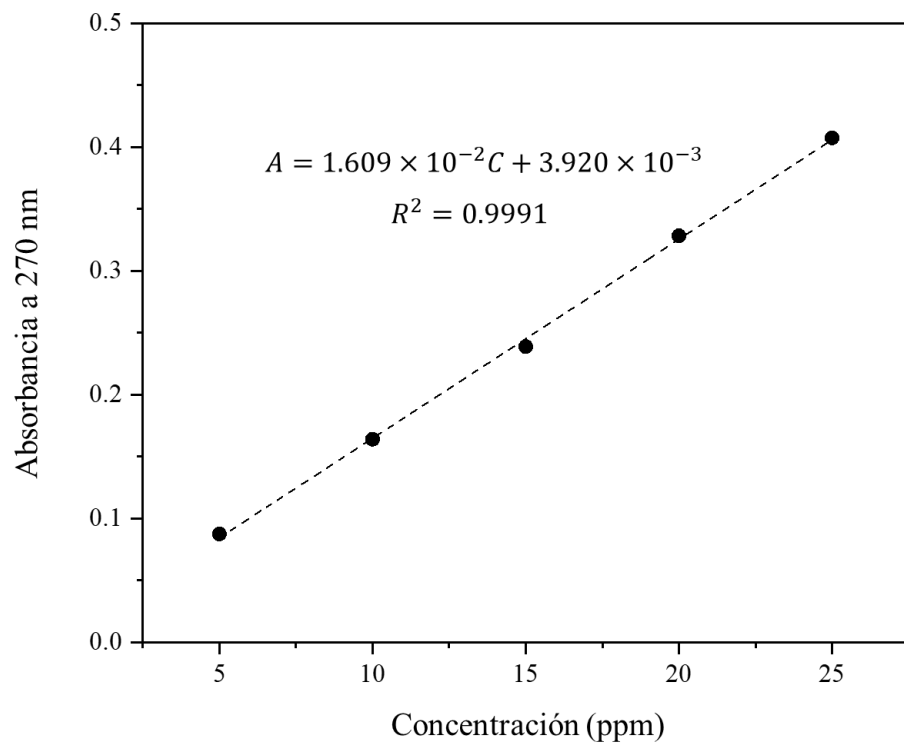


Figura III. 2. Curva de calibración de la absorbancia en función de la concentración de fenol