



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

***SÍNTESIS DE RESINAS MACROPOROSAS Y EL
ESTUDIO TEÓRICO EXPERIMENTAL DE SU
INTERACCIÓN CON Cr (VI)***

T E S I S

Que para obtener el título de

Ingeniero químico

P R E S E N T A N

Conde Mayorga Giovany

García Torres Sara

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Cardoso Martínez Judith

ASESORA DE TESIS

Dra. Anleu Avila Eloisa



Cd. Mx., diciembre de 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a nuestra directora de tesis la Dra. Judith Cardoso Martínez, nuestro más profundo agradecimiento por haber depositado su confianza en nosotros para realizar este trabajo, por su paciencia, sus consejos y su valiosa dirección. Por proporcionarnos todos los recursos que necesitábamos y por el apoyo incondicional que siempre nos brindó, muchas gracias.

A nuestra asesora de tesis, la Dra. Eloisa Anleu Avila, por el esmero y la disciplina con la que nos guio durante toda la tesis, por el tiempo y los conocimientos que compartió con nosotros dentro del laboratorio, nuestro más sincero agradecimiento.

Y a nuestros padres y familiares, muchas gracias, por darnos ánimos para seguir adelante, por creer siempre en nosotros, por estar con nosotros a lo largo de toda la carrera, gracias.

AGRADECIMIENTO A CONACYT

Por el apoyo económico que brindo al proyecto CB-2013/220232, bajo la responsabilidad de la Dra. Judith Cardoso Martínez del área de polímeros en el departamento de Física de la división de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de México unidad Iztapalapa.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	6
1 ANTECEDENTES.....	10
2 MARCO TEÓRICO	14
2.1 POLÍMEROS.....	14
2.1.1 ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS.....	14
2.1.2 HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS	15
2.2 POLIMERIZACIÓN.....	16
2.2.1 POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN	17
2.3 TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN.....	20
2.3.1 POLIMERIZACIÓN EN MASA.....	20
2.3.2 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN	20
2.3.3 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	21
2.3.4 POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN.....	21
2.4 ADSORCIÓN	25
2.4.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	26
2.4.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN	29
2.5 RESINAS MACROPOROSAS	32
2.6 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	33
2.7 RESINAS ZWITTERIÓNICAS.....	36
2.8 CARACTERIZACIÓN FISIQUÍMICA.....	36
2.8.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	36
2.8.2 HINCHAMIENTO	37
2.8.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)	37
2.8.4 ANÁLISIS ELEMENTAL (AE)	38
2.8.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	42
2.8.6 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	43
3 DISEÑO EXPERIMENTAL	46
4 OBJETIVOS.....	48
4.1 OBJETIVO GENERAL	48
4.2 OBJETIVO PARTICULAR.....	48

4.3	HIPÓTESIS	49
5	PARTE EXPERIMENTAL	50
5.1	SÍNTESIS DE RESINAS MACROPOROSAS	50
5.2	FUNCIONALIZACIÓN DE LA RESINA	53
5.2.1	FUNCIONALIZACIÓN CON YODURO DE METILO.....	54
5.2.2	FUNCIONALIZACIÓN CON 1,3-PROPANOSULTONA.....	55
5.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS	55
5.4	PRUEBAS DE ADSORCIÓN	56
5.4.1	CURVA DE CALIBRACIÓN	57
5.4.2	ISOTERMA DE ADSORCIÓN	59
5.4.3	CINÉTICA DE ADSORCIÓN	60
5.5	SÍNTESIS DEL HOMOPOLÍMERO	62
5.6	FUNCIONALIZACIÓN DEL HOMOPOLÍMERO	63
5.6.1	FUNCIONALIZACIÓN CON YODURO DE METILO.....	63
5.6.2	FUNCIONALIZACIÓN CON 1,3-PROPANOSULTONA.....	64
5.7	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS DE 4VP	64
5.8	REGENERACIÓN DE LAS RESINAS.....	65
6	RESULTADOS Y ANÁLISIS	66
6.1	SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE LAS RESINAS.....	66
6.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS RESINAS.....	68
6.2.1	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	68
6.2.2	PRUEBAS DE HINCHAMIENTO	71
6.2.3	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)	72
6.2.4	ANÁLISIS ELEMENTAL (AE)	74
6.2.5	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	76
6.3	PRUEBAS DE ADSORCIÓN	80
6.3.1	CURVA DE CALIBRACIÓN	80
6.3.2	ISOTERMA DE ADSORCIÓN	81
6.3.3	CINÉTICA DE ADSORCIÓN	91
6.4	SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DEL HOMOPOLÍMERO	97
6.5	CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS DE 4VP	98
6.5.1	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)	98

6.5.2	ANÁLISIS ELEMENTAL (AE)	101
6.5.1	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	102
6.5.2	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	104
6.6	REGENERACIÓN	107
	CONCLUSIONES.....	109
	PERSPECTIVAS.....	110
	BIBLIOGRAFÍAS	111
	ANEXOS	117

INTRODUCCIÓN

El cromo se encuentra presente en el agua y en el suelo principalmente en sus estados de oxidación +3 y +6. El primero corresponde al óxido crómico (Cr_2O_3), a las sales crómicas como el cloruro crómico (CrCl_3) y el anión cromito ($\text{Cr}(\text{OH})^{-4}$); y al segundo, pertenecen el trióxido de cromo (CrO_3) y los oxianiones cromato (CrO_4^{-2}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$), cromato monoácido (HCrO_4^{-1}) y dicromato monoácido ($\text{HCr}_2\text{O}_7^{-1}$); éste último grupo es su forma más tóxica [1].

Muchas industrias utilizan la forma hexavalente del cromo y sus derivados debido a que son un grupo de compuestos químicos que tiene propiedades benéficas, tales como resistencia a la corrosión, durabilidad y dureza. Estos compuestos se han usado en amplia medida como anticorrosivos y para fabricación de pigmentos, acabado de metales y producción de acero inoxidable, curtido de cueros y en algunos preparados de protección para la madera. También se han utilizado en procesos de teñido en la industria textil, tintas de impresión, fuegos artificiales y síntesis de sustancias químicas, como el amoníaco. Lo descrito anteriormente, así como la gestión inadecuada de los desechos, genera una alta contaminación en las aguas residuales [2].

Además, se ha podido correlacionar que las comunidades que se encuentran expuestas a este contaminante comparten los mismos daños en la salud. Con estudios recientes, la Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer (IARC) ha demostrado que los diversos compuestos del Cr (VI) son carcinógenos para los animales y para los humanos. Las intoxicaciones agudas en seres humanos con compuestos de Cr (VI) se manifiestan en lesiones renales, mutaciones en el tracto gastrointestinal y bioacumulaciones en el hígado, en el riñón, en la glándula tiroides y en la medula ósea. También ocasiona dermatitis y conjuntivitis en los ojos. En las plantas causa lesiones en el sistema radicular, las raíces no se desarrollan adecuadamente y las hojas se mantienen angostas, tomando una coloración pardo-rojiza con aparición de pequeñas manchas necróticas [3].

Debido a esta problemática, recientemente se han implementado limitaciones más estrictas en las normas que regulan a las industrias para disminuir la contaminación en los efluentes. Atendiendo a lo anterior se han puesto en marcha diversos métodos para la remoción de Cr (VI), uno de los métodos más usados es a través del intercambio iónico usando resinas macroporosas.

El presente trabajo de investigación comprende los siguientes puntos:

- a) Síntesis de resinas macroporosas a partir de divinilbenceno (DVB) y 4-vinilpiridina (4VP) en una proporción molar de 60 y 40 %, respectivamente, modificando la agitación, tipo de agitador, cantidad de alcohol polivinílico (PVA) y la relación agua/monómeros para obtener resinas con diámetro de 1 mm mediante la técnica de polimerización en suspensión.
- b) Funcionalización de la resina precursora con yoduro de metilo (resina de intercambio iónico) y 1,3-propanosulfona (resina zwitteriónica) para aumentar su capacidad de adsorción.
- c) Caracterización de las resinas obtenidas por: espectroscopía infrarroja (FT-IR) para identificar los grupos funcionales presentes; análisis elemental (AE) para obtener la composición de N, H, C, y S; análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la estabilidad térmica; y microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer la morfología.
- d) Pruebas de cinética e isoterma de adsorción de las resinas.

En el transcurso de la investigación se observó que al analizar las resinas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) no es posible estudiar las interacciones que existen entre los oxianiones dicromato y cromato monoácido y el sitio activo de las resinas debido a que están altamente entrecruzadas, por lo que surge la necesidad de los siguientes puntos:

- e) Síntesis del homopolímero de 4VP mediante la técnica de polimerización en solución.

- f) Funcionalización de la poli-4-vinilpiridina (P4VP) con yoduro de metilo y 1,3-propanosulfona.
- g) Caracterización de los polímeros con y sin Cr (VI) por: espectroscopía infrarroja (FT-IR) para identificar los grupos funcionales presentes y para observar las interacciones con los oxianiones; análisis elemental (AE) para obtener la composición de N, H, C, y S; análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la estabilidad térmica y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para observar las interacciones de los oxianiones con los centros activos de los polímeros.

Con los resultados de los puntos anteriores se puede proponer el compuesto que servirá para la regeneración de la resina de forma que los oxianiones del Cr (VI), que están interactuando con la resina sean remplazados por alguna especie química con carga negativa y de mayor intensidad para dar lugar al siguiente punto:

- h) Pruebas de regeneración de las resinas en columna.

La tesis se encuentra dividida de la siguiente forma:

- En el capítulo I se presentan los antecedentes del proyecto.
- En el capítulo II se presenta el marco teórico del proyecto, en el que se define que es un copolímero y un homopolímero; que son resinas macroporosas, resinas de intercambio iónico y resinas zwitteriónicas, así como las técnicas de polimerización en suspensión y solución. También se describen las técnicas de caracterización y los fundamentos teóricos de los diferentes modelos cinéticos y de isothermas de adsorción.
- En el capítulo III se muestra el diseño experimental del proyecto.
- En el capítulo IV los objetivos planteados y la hipótesis.
- En el capítulo V se describe la parte experimental de la reacción de síntesis y funcionalización de las resinas, su caracterización y sus pruebas de adsorción, así como la reacción de síntesis y funcionalización del homopolímero, su caracterización y la regeneración de las resinas.

- En el capítulo VI se discuten los resultados y su análisis.
- Finalmente, se encuentran las conclusiones del proyecto, se plantean las perspectivas y se presentan las bibliografías y los anexos.

1 ANTECEDENTES

La contaminación del agua por el Cr (VI) es de especial interés para las dependencias del medio ambiente y de la salud (SEMARNAT y CONAGUA). Se sabe que las exposiciones a altas concentraciones de Cr (VI) causan una amplia variedad de efectos adversos en la salud, tales como úlceras, insuficiencia renal, fallas en el hígado y cáncer. La principal fuente de contaminación por este metal en el agua se debe a los desechos industriales descargados hacia las alcantarillas.

En México, para que las industrias puedan descargar sus desechos al alcantarillado, deben de cumplir con los límites permisibles de Cr (VI), según la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), establecidos en la norma oficial mexicana NOMM-002-SEMARNAT-1996, los cuales indican que la cantidad de Cr (VI) en promedio diario debe de ser de 0.75 ppm [4].

Para cumplir con estas normas existen varias técnicas empleadas para la remoción de Cr (VI), entre las cuales se encuentran: reducciones de Cr (VI) a Cr (III), seguidas de precipitaciones químicas bajo condiciones alcalinas; este método genera una gran cantidad de residuos tóxicos y tiene una baja eficiencia. También existe la filtración mediante membranas a altas presiones que impiden el paso de las sales de cromo, éste es un método bastante costoso y suelen ser sensibles a la temperatura; otra técnica es la extracción con disolventes que es poco rentable ya que requiere de una gran cantidad de estos; finalmente se encuentran los bioadsorbentes, la adsorción y el intercambio iónico. Estas últimas dos son las técnicas más usadas para la remoción de Cr (VI) [5, 6].

Existe una amplia variedad de adsorbentes naturales y sintéticos que han sido empleados en la remoción del cromo. El quitosano, alginato, carbón activado, óxido de hierro, aluminio, arcillas, zeolitas y fibras de poliacrilonitrilo son algunos ejemplos que, aunque han demostrado ser útiles en la remoción del cromo, presentan algunos inconvenientes, tales como: baja capacidad de adsorción, tiempos de equilibrio de

adsorción muy largos y dificultades para regenerarse. También se han utilizado resinas de intercambio iónico las cuales ofrecen algunas ventajas sobre los materiales anteriores, principalmente en su estabilidad térmica, su resistencia mecánica y la posibilidad de regenerarse.

Las resinas de intercambio iónico utilizadas comúnmente son resinas obtenidas a partir de estireno (St) y divinilbenceno (DVB), que poseen una buena capacidad en la eliminación de Cr (VI), en intervalos de pH de 3-4; sin embargo, a pH neutros o superiores disminuye drásticamente su capacidad de adsorción [7]. Por otra parte, Pakade et. al. [8], desarrollaron un copolímero iónico especializado para la adsorción de Cr (VI), que demostró tener una alta capacidad de adsorción a pH ácido. Estos antecedentes demuestran la importancia de la influencia del pH en la adsorción del Cr (VI). En medio acuoso las especies de Cr (VI) se encuentra en forma de oxianiones los cuales dependen del pH del medio, de acuerdo con el diagrama de especiación de Cr (VI), mostrado en la figura 1; el dicromato $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{-2}$, el cromato monoácido $(\text{HCrO}_4)^{-1}$ y el dicromato monoácido $(\text{HCr}_2\text{O}_7)^{-1}$ existen a pH ácido, mientras que el cromato $(\text{CrO}_4)^{-2}$ existe a pH neutro o básico [9].

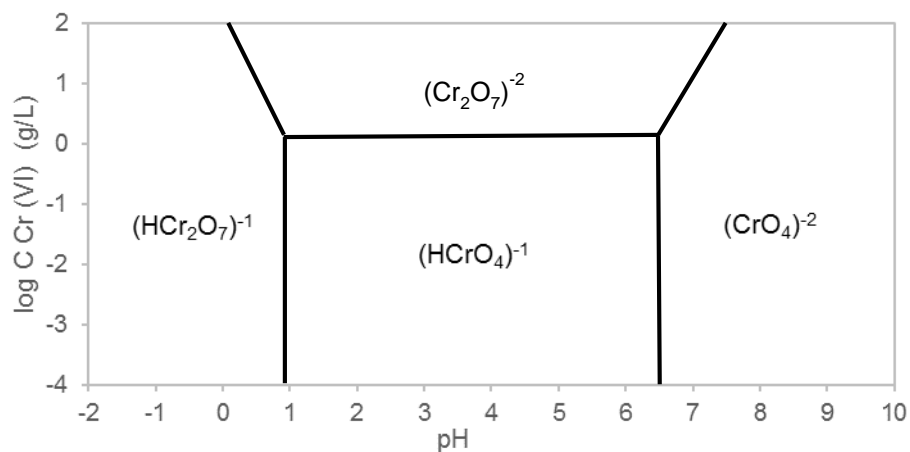


Figura 1. Diagrama de especiación del Cr (VI) en agua en función de su pH.

Debido a lo anterior, se han desarrollado nuevos materiales que permiten una capacidad alta en la remoción del Cr (VI) a diferentes pH, tal es el caso de la investigación de Gang et. al. [10], quienes sintetizaron un adsorbente con recubrimiento de poli(4-vinilpiridina)

sobre la superficie de un gel de sílice, permitiendo una cinética rápida con una gran capacidad de adsorción en el intervalo de pH de 4.5-5.5.

Neagu et. al. [11], sintetizaron resinas aniónicas de copolímeros de 4VP y DVB, para después funcionalizar con diferentes grupos (metilo, etilo y butilo), demostrando que las resinas funcionalizadas con el grupo metilo tienen una mayor capacidad en la adsorción de Cr (VI) trabajando a pH neutro.

Nodehi et. al. [12] sintetizaron resinas macroporosas de St-DVB con diferentes cantidades de entrecruzante, en presencia de 5 diferentes relaciones de porógenos (tolueno/heptano), para estudiar el efecto de estas variables en el área superficial de las resinas. Reportaron que la resina sintetizada con 40 % de entrecruzante, un factor de dilución de 2 porógeno/comonómero y una relación de porógenos 50/50, presentaba la mayor área superficial y disminuía considerablemente al emplear menos entrecruzante en la misma relación de porógenos.

Ortiz et. al. [13], sintetizaron resinas macroporosas en forma de perlas para la adsorción de Cr (VI), polimerizando 4VP y DVB mediante la técnica de polimerización en suspensión, modificando la relación entre estos, siendo la relación de 0.4 y 0.6 mol respectivamente la que presentó mejores características; también emplearon en diferentes proporciones disolventes como porógenos, para aumentar el área superficial de las resinas y realizaron pruebas de regeneración de las resinas con HCl y NaCl [14].

Aún las investigaciones continúan en el desarrollo y la mejora de nuevos materiales útiles para la remoción eficiente de Cr (VI) y que además tengan la capacidad de regenerarse. De la Cruz [15], reportó que la eficiencia de la adsorción del Cr (VI) se ve favorecida al funcionalizar las resinas. En su trabajo sintetizó resinas macroporosas de 0.4 mm de diámetro de 4VP y DVB, que posteriormente funcionalizó. Otra característica que se debe de tomar en cuenta para el desarrollo de nuevos materiales es el tamaño de la partícula, ya que estas resinas son utilizadas para empacarse en diferentes equipos. El tamaño de la partícula condiciona numerosos aspectos operativos y el rendimiento que se consigue

durante la adsorción, la cual se ve disminuida al aumentar el tamaño de la resina; mientras que al disminuir el tamaño aumenta la caída de presión llegando a provocar la fractura de las resinas, por lo cual en el diseño de este tipo de resinas se debe detener un balance entre ambas propiedades.

La síntesis de estas resinas está orientada a su aplicación en distintas técnicas para la remoción de Cr (VI), como es el caso de la electrodesionización (EDI), donde se combinan las tecnologías de electrodiálisis (ED) e intercambio iónico, logrando una gran eficiencia en la remoción de Cr (VI), además de permitir la regeneración de las resinas “in situ” [16]. Lu et. al. [17], reportaron que con el tamaño óptimo de las partículas de resina (0.71-0.9 mm) y a las condiciones operativas óptimas, las aguas residuales que contenían iones de níquel podrían purificarse eficientemente con el proceso EDI.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 POLÍMEROS

Los polímeros son macromoléculas conformadas por un gran número de monómeros (moléculas pequeñas) los cuales presentan uno o varios grupos funcionales, así como un enlace covalente y un centro reactivo. Estos monómeros se unen uno tras otro, como se muestra en la figura 2, para formar enormes cadenas de diversas formas y características.

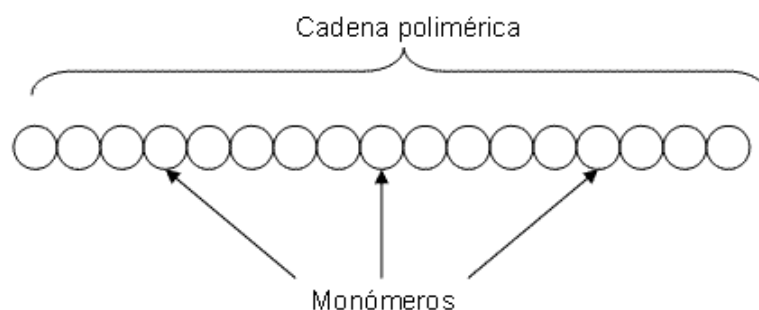


Figura 2. Representación de un polímero lineal.

Lo que distingue a los polímeros de los materiales contruidos por moléculas de tamaño normal, son sus propiedades mecánicas y térmicas. En general los polímeros tienen excelente resistencia mecánica, debido a las fuerzas intermoleculares presentes en la cadena; además de que se obtiene un mayor control de su estabilidad térmica, de forma que se puedan manipular a bajas temperaturas o que puedan soportar altas temperaturas [18].

2.1.1 ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS

Las estructuras de las cadenas poliméricas pueden ser lineales, ramificadas o entrecruzadas. En un polímero lineal los monómeros se unen uno a otro, formando cadenas sencillas, las cadenas pueden estar enmarañadas, pero no unidas por

enlaces permanentes; en los polímeros ramificados la cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias. Estos dos tipos de polímeros se reblandecen por la acción del calor y así se les puede dar forma por moldeo, compresión, extrusión, etc. Otras de sus características es que suelen ser solubles en algún disolvente y además se pueden reprocesar.

En los polímeros entrecruzados las cadenas lineales adyacentes se encuentran conectadas en varias posiciones por enlaces covalentes. Para sintetizar este tipo de material se lleva a cabo un entrecruzamiento químico durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a altas temperaturas. Este tipo de polímeros son llamados termofijos ya que no se reblandecen al ser calentados y tampoco pueden disolverse, solo hincharse [18, 19].

En la figura 3 se muestran los tipos de polímeros de acuerdo a su estructura.

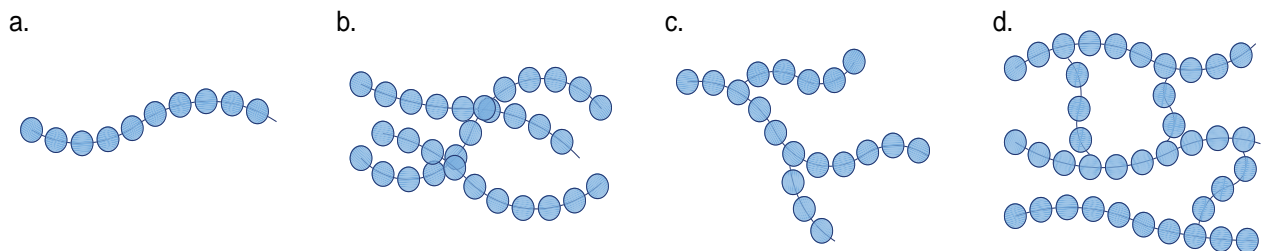


Figura 3. Tipo de estructura de los polímeros: a. Polímero lineal, b. Polímero lineal enmarañado, c. Polímero ramificado y d. Polímero entrecruzado.

2.1.2 HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS

Los homopolímeros son aquellos que contienen un mismo monómero como unidad repetitiva, tal es el caso de la 4VP que se muestra en la figura 4.

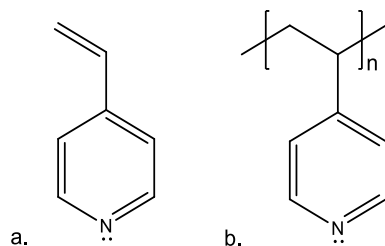


Figura 4. a. Monómero de la 4VP. b. Unidad repetitiva de la 4VP.

Los copolímeros son aquellos que contienen dos o más monómeros diferentes que juntos actúan como unidad repetitiva. Esta combinación de monómeros se realiza con el fin de modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Al cambiar las proporciones de los monómeros, las propiedades de los copolímeros van cambiando también, de manera que el proceso de copolimerización permite fabricar polímeros a la medida [18, 20]. En la figura 5 se muestra un ejemplo de un copolímero formado entre el monómero DVB y el monómero 4VP.

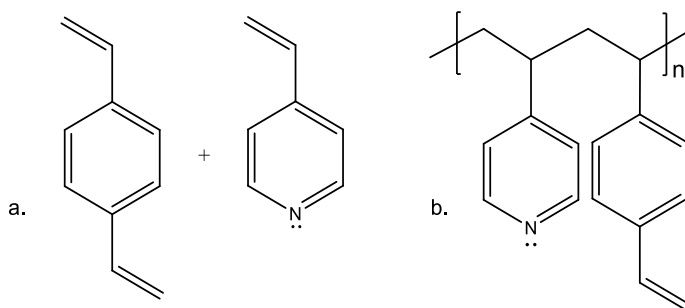


Figura 5. a. Monómeros: DVB y 4VP. b. Unidad repetitiva del copolímero.

2.2 POLIMERIZACIÓN

La síntesis de los polímeros se denomina polimerización: los monómeros se unen entre sí para generar las gigantescas moléculas que constituyen el material. Las reacciones de polimerización pueden transcurrir de diferentes formas, sin embargo, solo se hablará de los tipos de polimerización representativos en el presente trabajo.

2.2.1 POLIMERIZACIÓN POR ADICIÓN

La polimerización por adición es un proceso en el cual reaccionan monómeros vinílicos que se van uniendo uno a uno a modo de cadena o en bloque para formar una macromolécula lineal que se inicia por un radical, un catión o un anión. La composición de la molécula resultante es un múltiplo exacto del monómero original [21].

2.2.1.1 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES

La iniciación de una cadena de radicales libres se produce por la adición de un radical libre ($R\bullet$) a una molécula de vinilo. Los iniciadores orgánicos de radicales libres más ampliamente utilizados son los peróxidos y azo compuestos, como el peróxido de benzoilo (BPO) y el 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) [21].

Este tipo de polimerización se lleva a cabo en tres etapas:

Iniciación: Los iniciadores de radicales libres al ser compuestos que contienen enlaces covalentes, experimentan una ruptura homolítica con baja energía para producir radicales libres.

En el caso de la polimerización de la 4VP la etapa de iniciación se presenta en la figura 6:

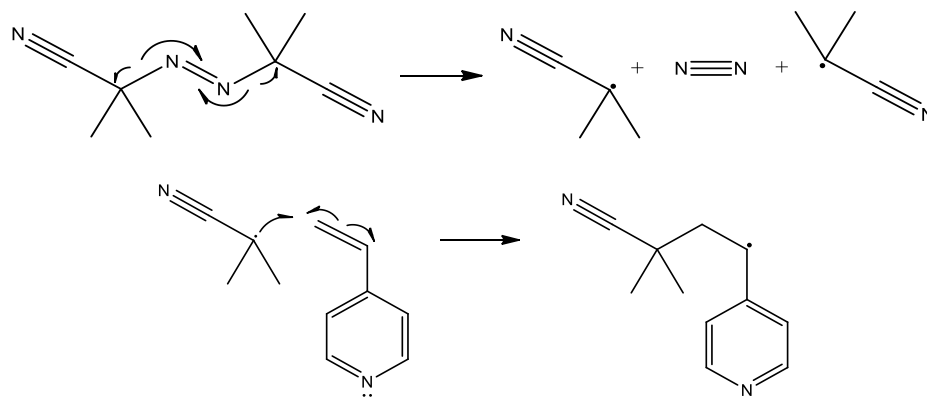


Figura 6. Formación del radical libre iniciador y reacción de adición a doble enlace de la 4VP.

Propagación: Es el proceso de adicionar más moléculas a la cadena a través de la formación continua del radical más estable, por esto, en la 4VP el radical libre se forma en el carbono secundario del doble enlace, este proceso se repite creando una larga cadena polimérica como se muestra en la figura 7:

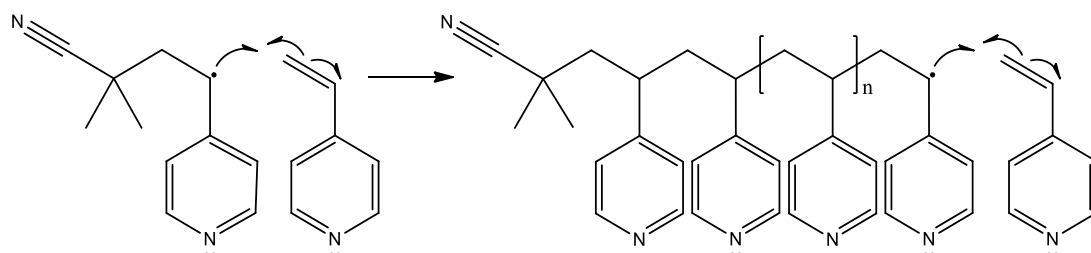


Figura 7. Propagación de la cadena polimérica.

Terminación: La reacción en cadena puede terminar al encontrarse dos cadenas en crecimiento (acoplamiento) donde los electrones desapareados se unirán para formar el enlace químico entre las respectivas cadenas como podemos observar en la figura 8.

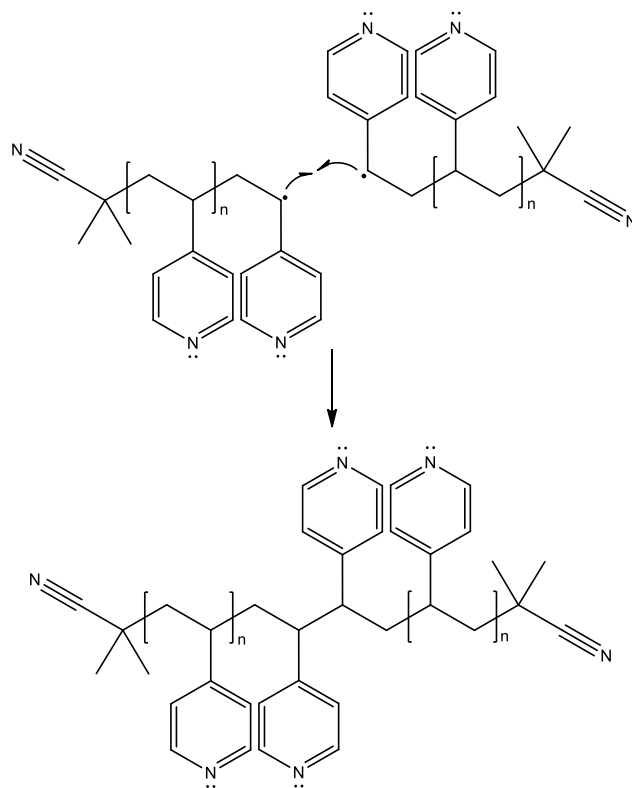


Figura 8. Terminación por acoplamiento de la P4VP.

De la misma manera ocurre con un copolímero, como por ejemplo de DVB-4VP, formándose también un polímero entrecruzado, el cual se puede observar en la figura 9.

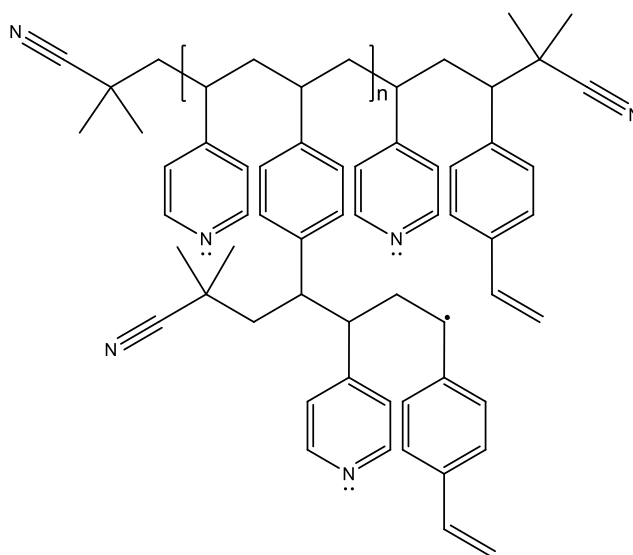


Figura 9. Polímero entrecruzado de DVB-4VP.

2.3 TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN

Existen principalmente cuatro procesos de polimerización por radicales libres: polimerización en masa, en solución, en emulsión y en suspensión. Los primeros dos son procesos homogéneos, pero algunos de estos sistemas homogéneos se pueden llegar a convertir en heterogéneos conforme progresa la polimerización, debido a que el polímero formado es insoluble en su monómero (para la polimerización en masa) o en un disolvente usado para diluir el monómero (para polimerización en solución). Los procedimientos de polimerización en suspensión y emulsión son de tipo heterogéneos, en donde se utiliza un no disolvente (usualmente agua) que actúa como medio de dispersión para el monómero líquido inmiscible en este medio [18, 20].

2.3.1 POLIMERIZACIÓN EN MASA

En este caso el monómero se agrega al reactor con el iniciador y se realiza la polimerización. Esta técnica proporciona polímeros muy puros por su facilidad de purificar; sin embargo, es muy difícil controlar la temperatura debido al gran desprendimiento de calor que produce la reacción y que puede tomar un carácter explosivo. Además, la viscosidad se incrementa drásticamente y surgen problemas de agitación [18].

2.3.2 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN

En este proceso la polimerización se lleva a cabo en un disolvente inerte, el cual funciona como medio de reacción, el monómero y el iniciador deben de ser solubles en éste. En esta técnica el disolvente que actúa como diluyente reduce el incremento de la viscosidad con la conversión y permite una agitación eficaz del medio, efectuando así una mejor transferencia y disipación del calor. El polímero resultante puede o no ser soluble en el disolvente y existe la posibilidad de separarlo en forma de solución, por evaporación de película delgada, por secado y por precipitación [20].

2.3.3 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Esta técnica se lleva a cabo en un medio continuo (generalmente agua), en donde se disuelve el agente emulsificante (jabón) para formar estructuras esféricas llamadas micelas. Luego se adiciona el monómero, que es insoluble en el agua y parte de este monómero se introduce a las micelas mientras que otra parte forma gotitas en el agua. Posteriormente se agrega un iniciador soluble en agua que se descompone generando radicales libres, que entran en las micelas para reaccionar con el monómero que está dentro de ella. Una vez que la reacción de polimerización inicia estas micelas se denominan partículas. Cuando el monómero que está dentro de las partículas se consume, el monómero de las gotas es transferido a las partículas para continuar la reacción. La reacción termina dentro de las partículas y el producto de una polimerización en emulsión es un látex. Esta técnica es bastante rápida, tiene una baja variación en la viscosidad, buen control térmico y buena agitación, sin embargo, el producto obtenido es difícil de purificar [20].

2.3.4 POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN

Esta técnica combina las ventajas tanto de la técnica de polimerización en masa como la técnica de polimerización en solución y es ampliamente utilizada para la producción de polímeros en grandes cantidades. En la polimerización en suspensión los monómeros (fase dispersa), insolubles en la fase acuosa (fase continua), se encuentran suspendidos en forma de gotas en un gran volumen de ésta, debido a la agitación mecánica y a la acción de un agente estabilizador. Los estabilizadores son solubles en la fase acuosa, tales como alcohol polivinílico (PVA), carboximetilcelulosa (CMC), gelatina, etc., los cuales estabilizan las gotitas evitando que se rompan formando una delgada capa sobre ellas. Los iniciadores utilizados son insolubles en agua y solubles en el monómero, de modo que prefieran residir en la fase del monómero donde inicia la polimerización; éstos pueden ser peróxidos orgánicos o azo compuestos. Cada gotita de monómero se comporta como un pequeño reactor, dando como resultado la obtención de producto en forma

de perlas, con diámetro regular de entre 20 μm -2 mm, altamente entrecruzado e insoluble en agua y cualquier otro tipo de disolvente. Estas características lo hacen fácil de purificar [18, 20]. En la figura 10 se representa la forma en la que transcurre la polimerización en suspensión.

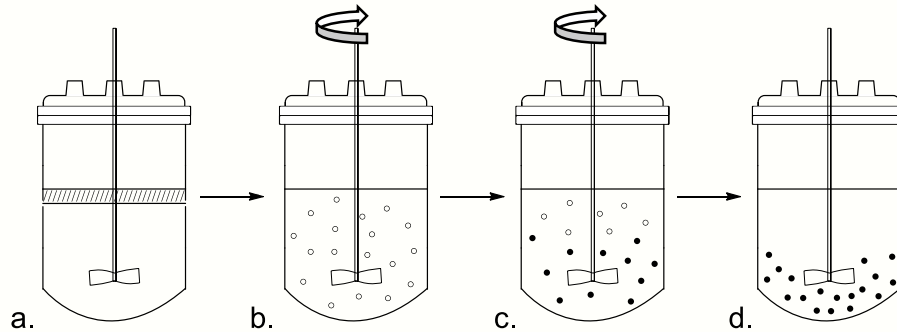


Figura 10. Sistema de polimerización en suspensión: a. fase acuosa y fase monomérica sin agitación, b. suspensión de las gotas de monómero en la fase acuosa debido a la agitación, c. formación de perlas dentro de las gotas suspendidas y d. formación y precipitación de las perlas.

2.3.4.1 CONTROL DEL TAMAÑO DE GOTA

En la práctica el intervalo de tamaño, la forma y a menudo la uniformidad de las perlas de un polímero entrecruzado es vital en la mayoría de las aplicaciones. Por ejemplo, las partículas de forma irregular son más susceptibles al desgaste mecánico y a la ruptura, produciendo polvos también llamados “finos”. Una de las ventajas del uso de polímeros entrecruzados en forma de perlas es su fácil manipulación y su resistencia mecánica. La técnica de suspensión permite que este tipo de polímeros se produzcan de manera fácil y altamente reproducibles, para esto es importante controlar la agitación, tipo de agitador y estabilizador [22]:

Agitación: En la polimerización en suspensión, la agitación se lleva a cabo de forma mecánica con un rotor y es un factor muy importante, ya que estabiliza la suspensión permitiendo la formación de las gotas y la dispersión de éstas en el medio. Cabe mencionar que sin la agitación se formarían dos

fases continuas, lo que cambiaría el proceso de polimerización en suspensión a polimerización en masa con todos sus problemas. La agitación tiene alta influencia en la uniformidad y la variación del tamaño de las gotas y en consecuencia en el tamaño del polímero obtenido. Por esta razón, es importante mantener un equilibrio entre la tasa de ruptura y coalescencia de las gotas. Este factor puede ser controlado por la velocidad de agitación de la mezcla y la forma del agitador. Además de la cantidad de agentes tensoactivos y la relación de la fase acuosa con la fase monomérica. Por ejemplo, una agitación muy lenta produce tamaños de partículas más grandes, sin embargo, también produce partículas con deformaciones de alargamiento o aglomeración. Este fenómeno se produce cuando dos o más gotas se unen y debido a la baja velocidad de agitación no logran separarse; por el contrario, cuando la velocidad de agitación es más alta las partículas obtenidas son más pequeñas [22, 23].

Agitador: Es importante hacer una elección adecuada del tipo de propela, ya que éste es el mecanismo físico que permite la dispersión eficaz de las fases en la mezcla, evita aglomeraciones en las paredes y en el fondo del reactor y reduce los efectos del aumento de la viscosidad durante la polimerización en suspensión. En esta técnica de polimerización se usan generalmente tres tipos de agitadores: de paletas, de reja o de ancla y de hélices. Las propelas de paletas son los más sencillos y trabajan a velocidades de 20 a 150 RPM con movimientos radiales y tangenciales. Son utilizados cuando el cambio de la viscosidad de la reacción es mínimo. Las propelas de reja o ancla son una variante de las anteriores; se usan en mezclas de gran viscosidad y están compuestas por paletas diseñadas para limpiar las paredes y el fondo del reactor. Las propelas de hélice trabajan a velocidades de 400 a 1750 RPM según su tamaño; se utilizan para mezclas poco viscosas y para mantener las partículas suspendidas con movimientos axiales y radiales impulsando el líquido hacia el fondo del tanque, donde las corrientes se extienden subiendo

por las paredes y retornando hasta la hélice [24, 25]. En la figura 11 se pueden observar los tres tipos de agitadores mencionados.

Según el tamaño del reactor o las necesidades de la reacción, se pueden utilizar uno o más agitadores sobre el mismo eje con movimientos en la misma dirección o en direcciones contrarias.

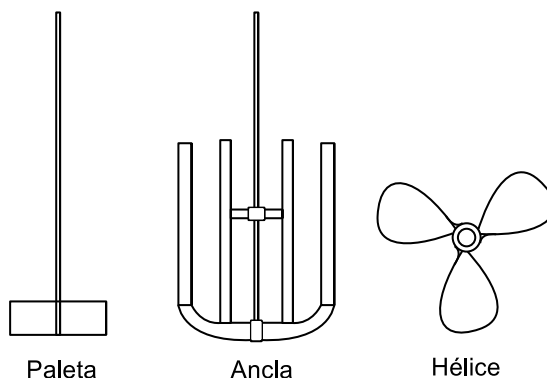


Figura 11. Tipos de agitadores.

Estabilizador: El agente estabilizador o de suspensión, también llamado tensoactivo, es una sustancia anfifílica que presenta una dualidad polar-apolar; la parte polar que es soluble en disolventes polares, como el agua, se denomina parte hidrofílica y la parte apolar que es insoluble en disolventes polares se denomina hidrofóbica [26].

En la polimerización en suspensión, las gotas del monómero tienden a formar una dispersión estable con ayuda de la agitación, hasta que la reacción llega a una etapa en la que aumenta su viscosidad, por la formación de partículas parcialmente polimerizadas y en consecuencia forma aglomerados. Debido a esto, es importante que durante toda la reacción se mantenga una dispersión estable, empleando un agente estabilizador que auxilia en la formación de las gotas, ya que forma una capa protectora alrededor de ella, evitando la coalescencia, rompimiento de la gota y las aglomeraciones. La cantidad del estabilizante influye en la forma y tamaño de las partículas. Cuando aumenta

la cantidad de estabilizante, incrementa la formación de gotas disminuyendo su tamaño y por lo tanto, el tamaño de la partícula resultante. Caso contrario, al disminuir la cantidad de estabilizante, la formación de gotas disminuye y el tamaño de éstas aumenta [23, 27].

2.3.4.2 SECUENCIA DE OPERACIÓN

Para lograr con éxito la obtención de perlas uniformes y dentro del intervalo especificado del diámetro, se debe aplicar la siguiente secuencia experimental en una corriente constante de nitrógeno:

1. Formar la fase orgánica inicial mezclando el monómero y el iniciador.
2. Preparar la fase continúa disolviendo el estabilizador en el agua.
3. Anadir la fase orgánica a la fase acuosa, preferentemente gota a gota para evitar aglomeraciones, bajo condiciones de agitación suficientes para producir los diámetros de partícula deseados.
4. Aumentar la temperatura a la que se pretende llevar a cabo la polimerización (típicamente entre 50 y 80°C) y mantenerla hasta la terminación de la reacción.
5. Bajar la temperatura a la temperatura ambiente y separar las perlas formadas de la fase acuosa para lavarlas.

2.4 ADSORCIÓN

La adsorción se conoce como un proceso de superficie, donde la fase adsorbente, líquida o sólida, concentra en la interfase al material adsorbido o adsorbato, gas, líquido o sólido. Es un fenómeno que se presenta en la mayoría de los sistemas naturales: físicos, biológicos y químicos. Debido a este proceso, una sustancia se une a una superficie al ser atraída por fuerzas que pueden ser electrostáticas, de Van der Waals o químicas. Cuando las fuerzas que intervienen son predominantemente electrostáticas, los procesos son más o menos reversibles y se les designa como cambio iónico, debido a

que además de la adsorción de un ion se libera un número igual de otro. Cuando se forma un enlace químico entre el adsorbato y el sitio activo del adsorbente, ocurre una quimisorción. Mientras que cuando la unión se debe a fuerzas de Van der Waals, se tiene una adsorción física [28].

Para determinar la velocidad de adsorción, así como la capacidad máxima de un adsorbente, se realizan pruebas tanto de isoterma de adsorción como de cinética de adsorción. Para realizar estas pruebas hay que considerar los factores que influyen en estos procesos de adsorción, incluida la concentración inicial del adsorbato, la temperatura del proceso, el pH de la solución, el tamaño de partícula, la cantidad del adsorbente y la naturaleza del adsorbato.

2.4.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El estudio de las isotermas de adsorción nos permite determinar para un sistema adsorbente-adsorbato dado, el grado de separación que puede ser logrado y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del soluto. Sin embargo, para el desarrollo del modelo de la adsorción es necesario poder establecer mediante el empleo de coeficientes de transferencia de masa, la velocidad de la adsorción o el tiempo necesario para alcanzar una cierta separación. La velocidad efectiva de la adsorción depende tanto de las condiciones de operación (flujo, temperatura, composición y presión), como de la configuración del sistema (intermitente, columna, etc.) y del tamaño del equipo donde se realizará la operación [29].

Las ecuaciones de isoterma de equilibrio se utilizan para describir los datos de adsorción experimentales. Los parámetros de la ecuación, y los supuestos termodinámicos subyacentes de estos modelos de equilibrio, proporcionan una cierta visión tanto en el mecanismo de adsorción como en las propiedades de superficie y afinidad del adsorbente [30].

2.4.1.1 ISOTERMA DE LANGMUIR

Es un modelo que describe los datos experimentales producidos en el equilibrio en las superficies homogéneas, se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción considerando que [31]:

- a) La energía de las especies adsorbidas es la misma en cualquier lugar de la superficie.
- b) Solamente una molécula puede ser adsorbida en un sitio y la adsorción sucede en una monocapa.
- c) No existen interacciones entre las moléculas adsorbidas.
- d) La velocidad de desorción depende únicamente de la cantidad de material adsorbido en la superficie.

El modelo de Langmuir en su forma no lineal se representa con la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

donde: q_e es la concentración del soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g); Q_0 es la capacidad máxima de adsorción (mg/g); K_L es la constante de Langmuir y define la afinidad del adsorbato por el adsorbente (L/mg) y C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio (mg/L).

Y q_e se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} * V \quad (2)$$

donde: C_0 es la concentración inicial (mg/L); W es la masa del adsorbente (g) y V es el volumen de la disolución (L).

Su linealización está dada por la ecuación de la pendiente $y = mx + b^*$ y para este modelo su forma linealizada puede ser una de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (3)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0C_e} \quad (4)$$

$$q_e = Q_0 - \frac{q_e}{bC_e} \quad (5)$$

$$\frac{q_e}{C_e} = bQ_0 - bq_e \quad (6)$$

donde: $b = K_L$ es la constante de Langmuir y define la afinidad del adsorbato por el adsorbente (L/mg) [32, 34].

Otro parámetro de la isoterma de Langmuir es el factor de separación o parámetro de equilibrio, R_L , que está dado por la ecuación 7 y su valor indica la naturaleza de la adsorción como se muestra en la tabla 1 [32, 33].

$$R_L = \frac{1}{1+k_LC_0} \quad (7)$$

Tabla 1. Tipo de isoterma de acuerdo a R_L .

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorable
$R_L = 1$	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

2.4.1.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

Es un modelo que representa el proceso de adsorción no ideal en superficies heterogéneas, así como a la adsorción multicapa; considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de sitios ; el modelo en su forma no lineal se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

donde: q_e es la concentración del soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g); K_F es la constante de Freundlich e indica la capacidad de adsorción en la fase de la solución (L/g); C_e es la concentración de soluto en equilibrio (mg/L) y n es la intensidad de adsorción (valores entre 1-10) [31, 32].

Su forma lineal es:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

2.4.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

En la adsorción, como proceso dependiente del tiempo, es necesario conocer su rapidez para el diseño y evaluación de adsorbentes. Para representar los modelos cinéticos de adsorción se emplean dos criterios: la concentración de la solución o la carga en el adsorbente. Los modelos de Lagergren de pseudo-primer orden y de Ho de pseudo-segundo orden han sido comúnmente usados como modelos simplificados en la dinámica de adsorción [35]. Estos serán descritos posteriormente.

Los pasos secuenciales en la adsorción son [34]:

1. Difusión de una especie (adsorbato o ión) desde el seno del fluido hacia la frontera de la película que rodea el sólido (adsorbente o resina). Esta etapa está controlada por el flujo convectivo y la mezcla turbulenta.
2. Difusión de la especie a través de la película hasta la superficie del sólido. Esta etapa está controlada por la difusión molecular y el flujo convectivo en la película.
3. Difusión desde la superficie hacia el interior del sólido a través de una red de poros. Esto ocurre de dos maneras: a través del fluido en los poros y a través de la superficie del poro.
4. En el interior de los poros, la especie encuentra un sitio activo donde se produce una interacción física o química con la superficie del sólido en el caso de la adsorción. En el intercambio iónico se produce la reacción química de intercambio y los iones intercambiados salen fuera del sólido hacia el líquido externo.

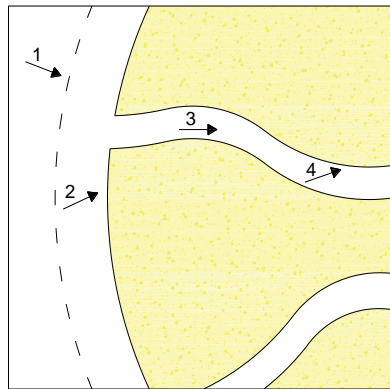


Figura 12. Proceso de adsorción.

2.4.2.1 PSEUDO-PRIMER ORDEN (LAGERGREN)

Este modelo considera que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado. Se basa en la suposición de que a cada ión se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, de modo

que la velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente ecuación [37, 38]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

donde: q_t es la cantidad de soluto en la superficie del adsorbente en cualquier momento (mg/g); q_e es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio (mg/g) y k_1 es la constante cinética de adsorción de primer orden (min^{-1}).

Bajo las condiciones de frontera $t = 0$ con $q_t = 0$ y $t = t$ con $q_t = q_t$, la forma lineal integrada de este modelo está dada por:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

2.4.2.2 PSEUDO-SEGUNDO ORDEN (HO)

La expresión de pseudo-segundo orden se ha aplicado con éxito a la adsorción de iones metálicos, colorantes, herbicidas, aceites y sustancias orgánicas a partir de soluciones acuosas. Este modelo asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de centros activos del adsorbente y que la velocidad de adsorción se encuentra controlada por quimisorción. Está representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

donde: q_t es la cantidad de soluto en la superficie del adsorbente en cualquier momento (mg/g); q_e es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio (mg/g) y k_2 es la constante de la velocidad de adsorción ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$).

Bajo las condiciones de frontera $t = 0$ con $q_t = 0$ y $t = t$ con $q_t = q_e$, la forma lineal integrada de este modelo está dada por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

La constante k_2 es utilizada para calcular la tasa de adsorción inicial h , en $t \rightarrow 0$, de la siguiente manera:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (15)$$

donde: h es la velocidad de adsorción inicial.

Así, la constante de velocidad k_2 , la velocidad de adsorción inicial h y la q_e experimental pueden calcularse a partir de la gráfica de t/q_t en función del tiempo t , usando la ecuación 13 [39].

2.5 RESINAS MACROPOROSAS

Son una clase de resinas altamente entrecruzadas que tiene una estructura porosa permanente bien desarrollada y que poseen una superficie rugosa, visible en un microscopio. Las resinas macroporosas se producen en la copolimerización en suspensión de resinas macroreticulares, en la presencia de uno o más porógenos inertes. Los porógenos deben tener un parámetro de solubilidad apropiado en la composición de los monómeros para evitar la separación de la fase orgánica y lograr la separación de fases de la matriz polimérica. En el transcurso de la polimerización las perlas formadas llegan a ser insolubles en el medio de reacción (gotas), provocando su precipitación. En la conversión total, cada perla está compuesta por una fase polimérica entrecruzada y una fase porógena que actúa como molde para la estructura permanentemente porosa y que posteriormente se elimina durante el lavado y el secado de las perlas obtenidas como se muestra en la figura 13. El material resultante es opaco, puede tener áreas superficiales muy altas y aunque no necesiten hincharse en un

disolvente para permitir la difusión en su interior, pueden hincharse ligeramente haciendo que la difusión sea más rápida. Este tipo de resinas también son resistentes al choque osmótico, que se produce cuando una resina se hincha y después regresa a su tamaño original, afectando la estructura de la red polimérica provocando la formación de grietas y fracturas en la resina [22].

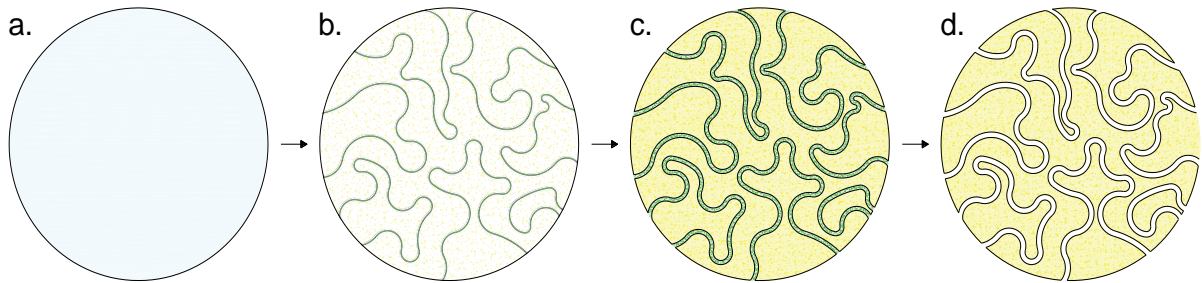


Figura 13. Etapas de la formación de la estructura porosa en resinas poliméricas: a. Gota de monómero, entrecruzante y porógeno, b. Polimerización y formación de la red polimérica, c. Separación de fases donde los porógenos actúan como moldes de poros creando canales a través de la resina y d. Resina macroporosa después de la remoción de los porógenos.

La cantidad de poros y en consecuencia el área superficial en este tipo de resinas depende de la cantidad de entrecruzante, el tipo de porógenos que se emplee y la relación que existe entre estos.

Las resinas macroporosas no son intercambiadores iónicos y por lo tanto no son higroscópicas, pero debido a sus propiedades son ampliamente utilizadas como base en el diseño y producción de resinas de intercambio iónico [40].

2.6 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico es un tipo de adsorción de intercambio reversible de iones que se da cuando el ión de una disolución se intercambia por un ión de la misma carga, que se encuentra fijo en la matriz de un sólido denominado intercambiador iónico, caracterizado por ser poroso e insoluble. Si los iones intercambiados son positivos, el material de intercambio se denomina catiónico y aniónico si los iones son negativos. En la figura 14

se muestra un ejemplo de un intercambio entre aniones en donde: R representa el intercambiador aniónico y B^- es el ión presente en la disolución; cuando se produce el intercambio iónico, el ión B^- de la disolución queda fijo en la matriz polimérica, mientras que el ión A^- de la matriz polimérica pasa a la disolución [40].

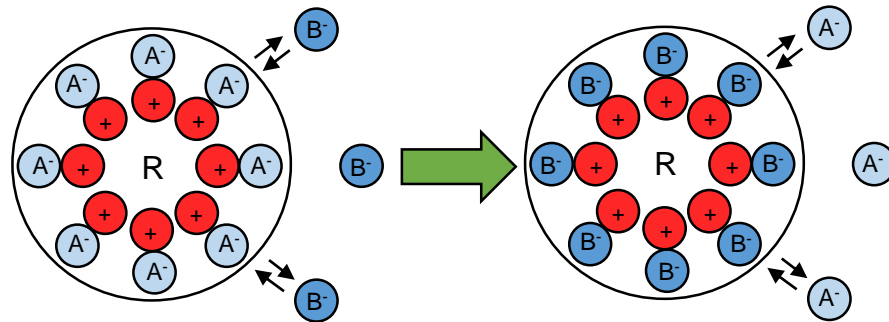


Figura 14. Intercambio iónico.

En la actualidad, los intercambiadores iónicos, principalmente utilizados en aplicaciones industriales, son polímeros sintéticos conocidos como resinas de intercambio iónico. Las resinas de intercambio iónico consisten en un polímero reticulado y con un cierto número de grupos funcionales. Los requerimientos esenciales que debe tener una resina de intercambio iónico para su buen desempeño son los siguientes [40, 41, 42]:

Capacidad de intercambio iónico: deben tener un número adecuado de lugares de intercambio iónico (sitios activos) accesibles para permitir una alta capacidad de intercambio. Esta capacidad se puede ver afectada debido a impedimentos estéricos en la incorporación de los iones en la matriz polimérica.

Estabilidad química: la estabilidad química sirve para evitar la degradación de la resina durante su uso, causada por reacciones indeseables que afectan la estructura de la matriz polimérica, propiciando su desgaste o incluso su fractura; por lo tanto, si una resina presenta una buena estabilidad química, su tiempo de vida puede ser de aproximadamente 20 años o más sin que presente deterioros en su propiedades físicas y químicas.

Entrecruzamiento: las resinas de intercambio iónico deben de estar lo suficientemente entrecruzadas para ser insolubles en agua y otros disolventes; también para ser mecánicamente resistentes y térmicamente estables. El grado de entrecruzamiento de estos materiales influye en la capacidad de intercambio iónico, un alto grado de entrecruzamiento produce resinas muy duras, densas y poco elásticas provocando la disminución de su capacidad de hincharse y de absorber agua. El aumento en la densidad de la estructura desfavorece el movimiento iónico, ya que reduce su accesibilidad dentro de la resina y en consecuencia su capacidad de intercambio.

Las resinas de intercambio iónico se pueden obtener de tres formas diferentes:

1. Polimerizar un monómero previamente funcionalizado.
2. Injertar un polímero previamente preparado con algún grupo funcional.
3. Modificar un polímero entrecruzado a través de una reacción química

El grupo funcional que está incorporado en la matriz polimérica proporciona a la resina sus propiedades. A continuación, se describe la clasificación de los tipos de resinas existentes, con base en su grupo funcional [42, 43]:

Resinas catiónicas de ácido fuerte: se producen por la sulfonación con el ácido sulfúrico, en donde el grupo funcional presente en la matriz polimérica es un ácido sulfónico -HSO_3 . Este tipo de resinas atraen cationes que se intercambian por protones.

Resinas catiónicas de ácido débil: se producen a partir del ácido acrílico o metacrílico con un agente entrecruzante, su grupo funcional es un ácido carboxílico -COOH y se utilizan principalmente para la recuperación de cationes en disoluciones básicas.

Resinas aniónicas de base fuerte: se obtiene a partir de aminas terciarias, en donde su grupo funcional es una sal de amonio cuaternaria R_4N^+ y son muy estables con una elevada capacidad de intercambio iónico.

Resinas aniónicas de base débil: se obtiene a partir de aminas primarias, secundarias y terciarias; tienen una buena capacidad de adsorción de ácidos fuertes, pero exhiben una cinética lenta.

2.7 RESINAS ZWITTERIÓNICAS

Un zwitterión es un compuesto que presenta una carga positiva y una carga negativa unidas por enlaces covalentes sobre átomos diferentes; las cargas opuestas están unidas por fuerzas de tipo electrostática. Las resinas zwitteriónicas dependiendo del medio en el que se encuentren pueden aceptar o liberar protones.

2.8 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA

2.8.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El sistema óptico-electrónico del SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscope) está constituido por un cañón de electrones y un sistema de lentes. Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire. El haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra punto a punto siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Las señales generadas por la interacción entre el haz y la muestra son captadas por detectores adecuados para cada una de ellas y posteriormente se convierten en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CTR). El resultado es una imagen topográfica muy amplia de la muestra con información sobre la morfología y características de la superficie.

Para materiales que no son conductores, como la mayoría de los polímeros, es necesario recubrirlos con una película conductora metálica (oro, platino, aluminio, etc.), para evitar que la muestra se cargue cuando sea irradiada [44].

2.8.2 HINCHAMIENTO

El hinchado del polímero se produce cuando el disolvente penetra en los poros de la estructura polimérica, ensanchándolos y abriendo la estructura. El proceso de hinchamiento favorece la permeabilidad de iones en la matriz de la resina y mejora la accesibilidad a los grupos funcionales.

El hinchamiento de la resina se debe principalmente a la presión osmótica y depende del número de partículas en disolución.

El porcentaje de hinchamiento puede determinarse gravimétricamente utilizando la ecuación 15, en donde: W_h se refiere al peso de la resina húmeda y W_s al peso de la resina seca [45].

$$\%h = \frac{W_h - W_s}{W_s} * 100 \quad (15)$$

2.8.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica que permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto; esta información se obtiene a partir del espectro de absorción de dicho compuesto al someterlo a la acción de radiación infrarroja.

Para que una molécula absorba la radiación, la frecuencia de la radiación incidente debe coincidir con la frecuencia natural del movimiento vibracional de ésta. Una molécula sólo absorbe radiación cuando su momento dipolar interacciona con el campo eléctrico de la onda, por lo tanto, solamente aquellos enlaces cuya vibración provoque un cambio en el momento dipolar de la molécula absorberán en el infrarrojo. Además, cuanto mayor sea la variación del momento dipolar durante la vibración, más intensa será la banda de absorción en el espectro. Las vibraciones de enlaces C=O, O-H, N-H dan lugar a bandas muy intensas.

Los espectros de infrarrojo son los gráficos que presentan los resultados de una muestra analizada, en donde se representa la frecuencia (o número de onda= $1/\lambda$) frente al porcentaje de la luz transmitida (transmitancia). El barrido de frecuencia para el estudio de las vibraciones fundamentales y la estructura vibracional oscila de entre 4000 a 400 cm^{-1} . Debido al gran número de vibraciones posibles, es improbable que dos compuestos diferentes tengan las mismas frecuencias de vibración; de hecho, la región que contiene la mayoría de las vibraciones (1500 a 600 cm^{-1}) se conoce como la región de la huella dactilar del espectro, como se observa en la figura 15 [46].

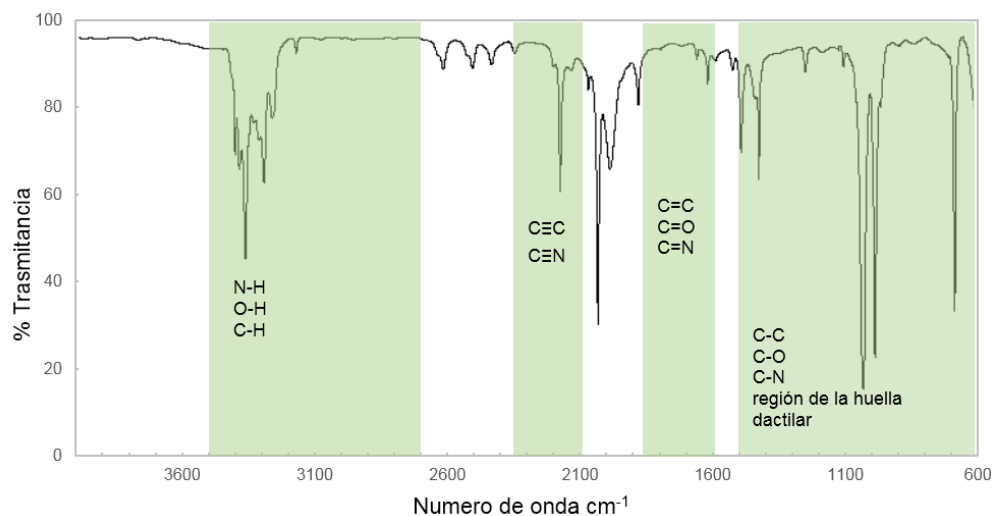


Figura 15. Región infrarroja del espectro de algunos grupos funcionales.

2.8.4 ANÁLISIS ELEMENTAL (AE)

El análisis elemental es una técnica utilizada para determinar el peso porcentual de hidrógeno, carbono, nitrógeno y azufre de una muestra orgánica o inorgánica. Esta técnica se basa en la completa e instantánea oxidación de la muestra a elevadas temperaturas y en presencia de oxígeno puro, que convierten a los elementos de interés en moléculas gaseosas (CO_2 , N_xO_y , H_2O y SO_2). Los gases producidos son arrastrados por una corriente de helio a un horno tubular en donde se reducen y posteriormente pasan a una cámara de mezclado en la que alcanzan una temperatura constante. Finalmente, se analiza la mezcla homogénea pasándola

por una serie de tres deflectores de conductividad térmica de precisión, cada uno constituido por un par de celdas sensoras, en donde los gases son separados y analizados, originando una señal proporcional a la cantidad de cada componente de la muestra [47].

El porcentaje de C, H y N de los copolímeros, considerando que no contiene azufre según su estructura química, se determina con las siguientes ecuaciones:

$$\%C = \frac{(x_1n_{C,1} + x_2n_{C,2})M_C}{x_1M_1 + x_2M_2} * 100 \quad (16)$$

$$\%H = \frac{(x_1n_{H,1} + x_2n_{H,2})M_H}{x_1M_1 + x_2M_2} * 100 \quad (17)$$

$$\%N = \frac{(x_1n_{N,1} + x_2n_{N,2})M_N}{x_1M_1 + x_2M_2} * 100 \quad (18)$$

En el caso del copolímero DVB-4VP los subíndices 1 y 2 se refieren a los monómeros utilizados DVB y 4VP respectivamente, los subíndices *C*, *H* y *N* se refieren a los elementos carbono, hidrógeno y nitrógeno, respectivamente, *x* es la fracción mol del monómero según sea el caso y *M* es la masa atómica del átomo o del monómero indicada por el subíndice.

La suma de las fracciones molares en los copolímeros está dada por la ecuación 19. Donde: *x*₁ y *x*₂ son las fracciones mol de DVB y 4VP respectivamente.

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (19)$$

Por otra parte, las ecuaciones 16 y 18 se dividen para formar la siguiente ecuación:

$$\frac{\%C}{\%N} = \frac{(x_1n_{C,1} + x_2n_{C,2})M_C}{x_2n_{N,2}M_N} \quad (20)$$

Finalmente, para determinar la fracción mol real de los monómeros en los copolímeros se resuelve el sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones 19 y 20:

$$x_2 = \frac{n_{C,1}M_C}{n_{N,2}M_N \frac{\%C}{\%N} + n_{C,1}M_C - n_{C,2}M_C} \quad (21)$$

donde:

$$x_1 = 1 - x_2 \quad (22)$$

Para el cálculo de los porcentajes de C, H, N y S en los copolímeros funcionalizados se deben considerar las siguientes ecuaciones:

$$\%C = \frac{(x_1n_{C,1} + x_2n_{C,2} + x_3n_{C,3})M_C}{x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3} * 100 \quad (23)$$

$$\%H = \frac{(x_1n_{H,1} + x_2n_{H,2} + x_3n_{H,3})M_H}{x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3} * 100 \quad (24)$$

$$\%N = \frac{(x_1n_{N,1} + x_2n_{N,2} + x_3n_{N,3})M_N}{x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3} * 100 \quad (25)$$

$$\%S = \frac{(x_1n_{S,1} + x_2n_{S,2} + x_3n_{S,3})M_S}{x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3} * 100 \quad (26)$$

En el caso del copolímero DVB-4VP funcionalizado los subíndices 1, 2 y 3 se refieren al DVB, 4VP y 4VPMet o 4VPSb (funcionalizada con yoduro de metilo o con 1,3 propanosultona) respectivamente, los subíndices *C*, *H*, *N* y *S* se refieren a los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre respectivamente, *x* es la fracción mol del componente según sea el caso y *M* es la masa atómica del componente indicado por el subíndice.

Entonces si el DVB no tiene átomos de N, el S solo se encuentra en el copolímero ya funcionalizado y la suma de la fracción mol y de su masa atómica total del copolímero es igual a: $x_1M_1 + x_3M_3$, las ecuaciones 25 y 26 quedan reducidas de la siguiente manera:

$$\%N = \frac{(x_2n_{N,2} + x_3n_{N,3})M_N}{x_1M_1 + x_3M_3} * 100 \quad (27)$$

$$\%S = \frac{(x_3n_{S,3})M_S}{x_1M_1 + x_3M_3} * 100 \quad (28)$$

La suma de las fracciones molares en el copolímero funcionalizado está dada por la siguiente ecuación:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (29)$$

donde: x_1 , x_2 y x_3 son las fracciones mol del DVB, 4VP y 4VPMet o 4VPSb respectivamente.

Como se hizo anteriormente, se dividen las ecuaciones 23 y 25 en el caso de la 4VPMet y las ecuaciones 23 y 28 para la 4VPSb, quedando de la siguiente forma:

$$\frac{\%C}{\%N} = \frac{(x_1n_{C,1} + x_2n_{C,2} + x_3n_{C,3})M_C}{(x_2n_{N,2} + x_3n_{N,3})M_N} \quad (30)$$

$$\frac{\%N}{\%S} = \frac{(x_1n_{C,1} + x_2n_{C,2} + x_3n_{C,3})M_C}{(x_3n_{S,3})M_S} \quad (31)$$

Finalmente, para determinar la fracción mol real de los componentes de los copolímeros funcionalizados se resuelve el sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones 29 y 30 para uno y las ecuaciones 29 y 31 para el otro.

$$x_3 = \frac{[x_1 n_{C,1} + (1-x_1) n_{C,2}] M_C - [(1-x_1) n_{N,3} M_N \frac{\%C}{\%N}]}{n_{N,3} M_N \frac{\%C}{\%N} + (n_{C,2} - n_{C,3}) M_C} \quad (32)$$

$$x_3 = \frac{[x_1 n_{C,1} + (1-x_1) n_{C,2}] M_C}{n_{S,2} M_S \frac{\%C}{\%S} + n_{C,2} M_C - n_{C,3} M_C} \quad (33)$$

Ya con las fracciones mol reales se puede calcular el grado de funcionalización de los copolímeros.

2.8.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La técnica de Análisis Termogravimétrico mide la cantidad y rapidez del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada. De manera general, permite realizar medidas para determinar la composición de los materiales y su estabilidad térmica. Esta técnica puede caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, absorción, oxidación o deshidratación [48].

Con los datos obtenidos por TGA se genera una gráfica conocida como termograma como se muestra en la figura 16 y proporciona información sobre el porcentaje de humedad de la muestra, así como su mecanismo de descomposición. Además, es posible obtener la derivada del termograma que representa la variación de la masa con respecto a la temperatura [44].

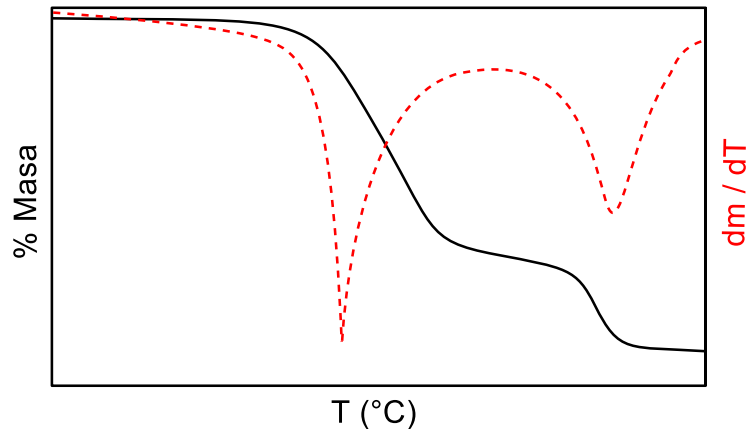


Figura 16. Termograma convencional y diferencial propio del TGA.

2.8.6 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), por sus siglas en inglés (Differential Scanning Calorimetry) consiste en evaluar las transformaciones físicas y químicas en función de la cantidad de calor que es suministrada a la sustancia. Esto se obtiene debido a un diferencial de entalpía que existe entre una cápsula que contiene la muestra a analizar y otra cápsula vacía que sirve de referencia, permitiendo medir transiciones endotérmicas y exotérmicas en función de dicha temperatura. Generalmente las cámaras de la muestra y de la referencia en un equipo de DSC están diseñadas para permitir la circulación de un gas inerte, tal como el nitrógeno o un gas reactivo, como oxígeno o aire. Algunos sistemas también tienen la capacidad de operar a altas o bajas presiones [47].

El flujo de calor (q/t) dividido por la velocidad de calentamiento ($\Delta T/t$), permite conocer el calor suministrado entre el aumento de temperatura ($q/\Delta T$), que es igual a la capacidad calorífica. En este proceso se pueden identificar las siguientes transiciones [49]:

Temperatura de transición vítrea (T_g). El origen de la transición vítrea es cuando se considera que la macromolécula alcanza los grados de libertad internos para que los segmentos de las cadenas puedan desarrollar movimientos conjuntos en

sólidos amorfos. A temperaturas muy bajas, únicamente son posibles movimientos de tipo vibracional de los átomos alrededor de su posición de equilibrio. Cuando se alcanza la T_g los movimientos adquieren tal amplitud que se producen deformaciones locales de las cadenas poliméricas [50]. En el termograma que se obtiene, la T_g aparece como un desplazamiento de la línea base de la curva; esto se puede observar en la figura 17. El valor medio de T_g depende del peso molecular del polímero, humedad, plastificantes y de la tasa de calentamiento o enfriamiento.

Cristalización (T_c). Por encima de la T_g los polímeros tienen una gran movilidad, éstos nunca se quedan en una posición durante mucho tiempo y cuando llegan a la temperatura adecuada, han ganado suficiente energía para entrar en arreglos muy ordenados, lo que llamamos cristales a través de una recristalización. En el momento que alcanzan su T_c , los polímeros liberan calor provocando una caída en el flujo de calor suministrado, por lo que en la curva del termograma se puede ver una depresión como se muestra en la figura 17.

Fusión (T_m). Al seguir calentando el polímero más allá de su T_c se llega a la última transición térmica causando la destrucción del ordenamiento molecular, T_m . Alcanzando la T_m los cristales poliméricos empiezan a separarse ya que las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente (se funden). Durante esta transición los cristales poliméricos deben absorber calor, por lo que el flujo de calor suministrado es mayor, generando un pico hacia arriba de la línea base de la curva del termograma, como se muestra en la figura 17.

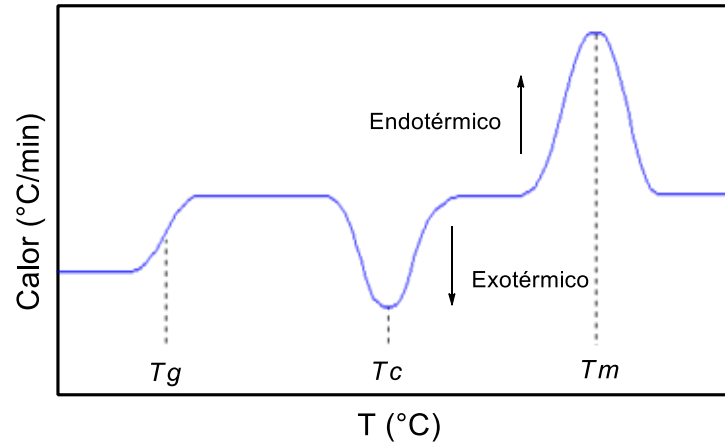


Figura 17. Termograma propio de DSC representando las 3 transiciones.

3 DISEÑO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se sintetizarán resinas macroporosas para la adsorción de Cr (VI) con diámetro de entre 0.8-1.0 mm, con base en el divinilbenceno (DVB) y la 4-vinilpiridina (4VP), mediante la técnica de polimerización en suspensión.

El DVB que se usará como entrecruzante contiene en su estructura dos grupos vinilo que se convierten en un constituyente de dos cadenas de polímero uniendo efectivamente las cadenas entre sí (entrecruzamiento), lo que permitirá obtener una resina termoestable, con buena resistencia mecánica e insoluble en cualquier disolvente. La 4VP es el monómero que facilita la protonación y la funcionalización mediante el par de electrones libres del grupo nitrógeno que contiene en su estructura, el cual será usado como el sitio activo de la resina.

Por otra parte, la polimerización en suspensión se usará para la obtención de perlas con tamaño y forma bien definidos, así como de partículas entrecruzadas. Entre las variables que se deberán considerar y modificar para la obtención de dichas perlas están las siguientes: la cantidad de agente de suspensión (PVA), la velocidad de agitación (RPM), tipo de agitador y relación entre la fase acuosa y los monómeros.

Es importante resaltar que una resina fina tiene una excelente capacidad de adsorción por su área superficial alta, pero la resina de mayor tamaño evitará que se generen caídas de presión al ser empacadas en columna; sin embargo, al aumentar el tamaño de la resina disminuirá la superficie de contacto por lo que se emplearán disolventes orgánicos (heptano/tolueno) que generarán más poros y aumentarán el área superficial del material.

También se llevará a cabo la funcionalización de las resinas con yoduro de metilo y 1,3-propanosultona para aumentar la adsorción de Cr (VI). Los materiales obtenidos se

caracterizarán fisicoquímicamente y se les aplicarán pruebas de cinética e isoterma de adsorción.

En este trabajo también se realizará el estudio de las interacciones de los oxianiones de Cr (VI) con la resina, para encontrar un compuesto que permita la regeneración de las resinas y hacer que el uso de estas resinas sea un método factible en la remoción de Cr (VI) al poderse usar más de una vez.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar resinas macroporosas con diámetro entre 0.8-1.0 mm a partir de DVB y 4VP, mediante la técnica de polimerización en suspensión, funcionalizar el copolímero con yoduro de metilo y 1,3-propanosultona y analizar teórica y experimentalmente su interacción con el Cr (VI) para su regeneración.

4.2 OBJETIVO PARTICULAR

- Realizar la síntesis experimental de resinas por el método de polimerización en suspensión con una matriz polimérica de DVB y 4VP, empleando disolventes orgánicos como porógenos para que las resinas obtenidas sean macroporosas.
- Desarrollar una metodología que se ajuste a la obtención de un producto con las características deseadas, buscando las condiciones adecuadas de reacción para obtener una resina de entre 0.8 y 1 mm de diámetro.
- Funcionalizar el copolímero con yoduro de metilo y 1,3-propanosultona.
- Caracterizar las resinas obtenidas por: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía Infrarroja (FT-IR), Análisis Elemental (AE) y Análisis Termogravimétrico (TGA).
- Determinar la cinética de adsorción de Cr (VI) y ajustar a los modelos cinéticos de Lagergren de pseudo-primer y de Ho de pseudo-segundo orden.
- Determinar la capacidad máxima de adsorción de Cr (VI) analizando a través de los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich.
- Sintetizar un homopolímero de 4VP mediante la técnica de polimerización en solución.
- Funcionalizar el homopolímero con yoduro de metilo y 1,3-propanosultona.
- Analizar las interacciones del Cr (VI) con los grupos piridina, metilo y propanosultona, mediante la caracterización del homopolímero por

Espectroscopía Infrarroja (FT-IR), Análisis Elemental (AE), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

- Realizar pruebas de regeneración en columna a las resinas.

4.3 HIPÓTESIS

- En la polimerización en suspensión la disminución de la velocidad de agitación y de agente tensoactivo, así como la propela adecuada, permiten la obtención de perlas de aproximadamente 1 mm de diámetro.
- Las interacciones iónicas del grupo metilo y sulfona con el Cr (VI) mejoran considerablemente la capacidad de adsorción de las resinas macroporosas, compensando la disminución de su área superficial.
- La regeneración de las resinas es posible mediante la sustitución de los oxianiones del Cr (VI) por un ión de mayor tamaño y que tenga interacciones más fuertes con la resina que los oxianiones.

5 PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las técnicas experimentales empleadas para la síntesis de las resinas, sus respectivas caracterizaciones y las pruebas de su interacción con el Cr (VI). Todos los reactivos fueron obtenidos de Sigma Aldrich.

5.1 SÍNTESIS DE RESINAS MACROPOROSAS

Las resinas macroporosas fueron obtenidas por la técnica de polimerización en suspensión, utilizando alcohol polivinílico (PVA) como agente de suspensión y azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador, en atmósfera inerte. También se utilizaron heptano y tolueno como agentes porógenos. La reacción se produjo vía radicales libres empleando 4VP y DVB como monómeros, en una relación de 60:40 mol.

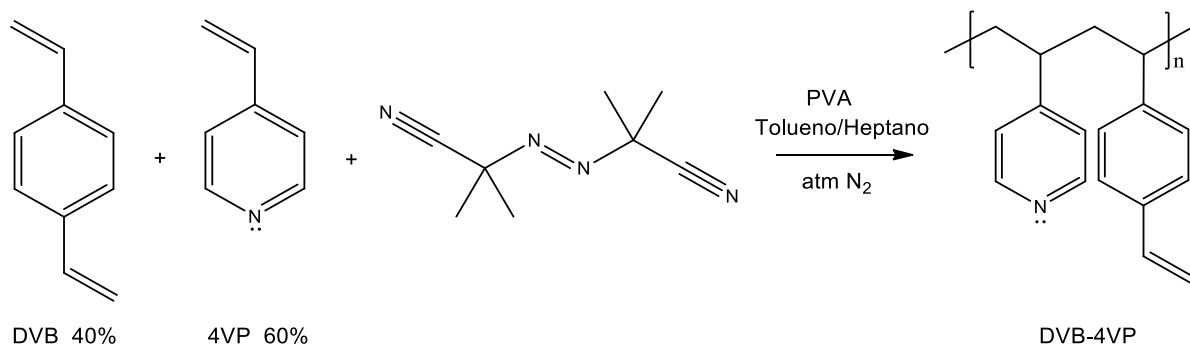


Figura 18. Reacción de síntesis de las resinas macroporosas.

Los monómeros fueron purificados antes de la polimerización de la siguiente manera:

- La 4VP se destiló a vacío a una temperatura de 120 °C, utilizando el equipo Kugelrhor, para eliminar el inhibidor (hidroquinona) se agregó un exceso de éste para evitar que polimerizara durante la destilación. La 4VP purificada es incolora.



Figura 19. Sistema Kugelrohr de destilación al vacío de la 4VP.

- El DVB se lavó con una disolución de NaOH al 5 %. Se realizaron varios lavados hasta eliminar el color rojo producido por el inhibidor (4-terbutilcatecol), después se lavó con agua desionizada hasta pH neutro. El DVB purificado es amarillo.

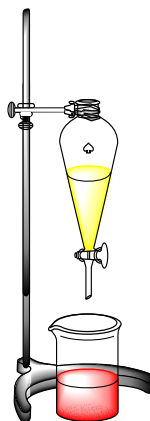


Figura 20. Sistema de lavado del DVB.

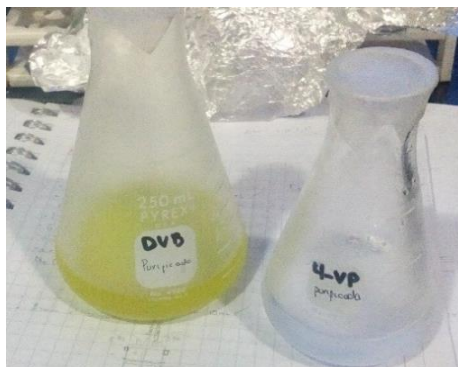


Figura 21. Monómeros purificados.

Se establecieron diferentes condiciones para obtener diferentes tamaños de partícula, modificando principalmente el tipo de propela, el número de propelas, la velocidad de agitación y la cantidad de PVA como se muestra en la tabla 2. Las resinas obtenidas se nombraron R2SAG, R8SAG y R16SAG.

Tabla 2. Condiciones para la polimerización en suspensión.

Copolímero	A:M	% AIBN	% PVA	% Hep/Tol	RPM
R2SAG	6:1	1	1	10	100
R8SAG	10:1	1	1	20	80-150
R16SAG	10:1	1	0.7	20	80

Los porcentajes están en relación a los monómeros.
 La relación entre los porógenos es 1:1.
 A: agua y M: monómeros.

En la figura 22 se muestran el arreglo de propelas utilizadas para cada reacción.

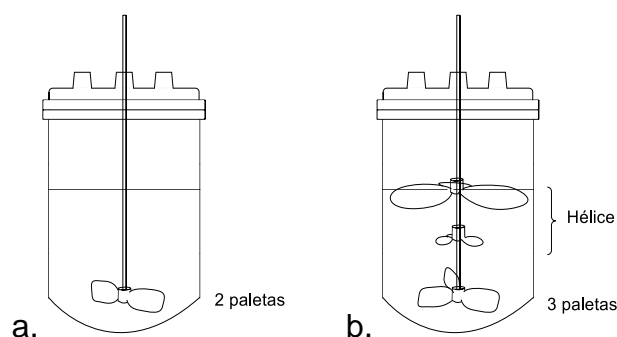


Figura 22. a. Agitador con una propela utilizado para R2SAG y R8SAG, b. Agitador con tres propelas utilizado para R16SAG

La polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de un litro, adaptado con un agitador mecánico, un refrigerante y un accesorio para la entrada del flujo de nitrógeno. Se utilizó un baño de aceite para el calentamiento como se muestra en la figura 23.

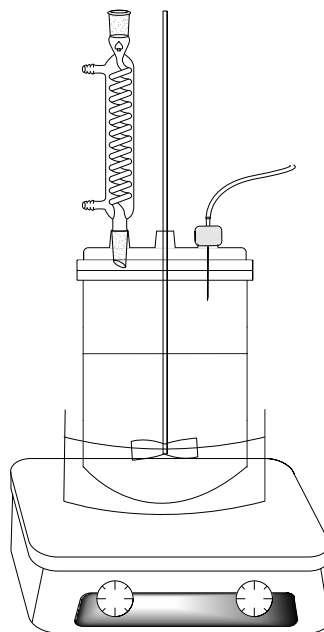


Figura 23. Sistema de la polimerización en suspensión a T cte. antes de agregar los reactivos.

Antes de adicionar el PVA al reactor, éste se disolvió en agua desionizada a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ con ayuda de un agitador magnético. Posteriormente el PVA se agregó al reactor con el agua restante, a flujo constante de nitrógeno y a una temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se mantuvo así durante 1 h para eliminar el oxígeno presente. Ya transcurrido el tiempo se adicionaron los porógenos y enseguida los monómeros se mezclaron con el AIBN en un embudo de adición y se agregaron gota a gota con agitación controlada. Una vez que se agregaron los monómeros la temperatura se incrementó a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. El reactor se cubrió de la luz y la reacción se dejó por 18 h. El copolímero obtenido se filtró y se lavó con metanol y agua, finalmente se secó en un horno a vacío a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h.

5.2 FUNCIONALIZACIÓN DE LA RESINA

La funcionalización se llevó a cabo para aumentar la cantidad de Cr (VI) que se puede adsorber por las resinas, ya que la R16SAG disminuyó su área superficial respecto a la R2SAG.

Se eligió R16SAG como resina precursora para ser funcionalizada, debido a que presentó un color homogéneo y un tamaño de 1 mm de diámetro. Un lote se funcionalizó con yoduro de metilo (figura 24) y otro con 1,3-propanosultona (figura 25) cuaternizando el nitrógeno de la 4VP.

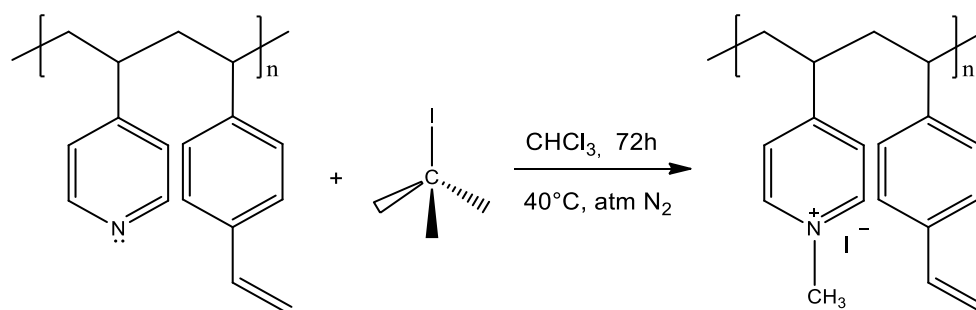


Figura 24. Reacción de funcionalización de la 4VP con yoduro de metilo.

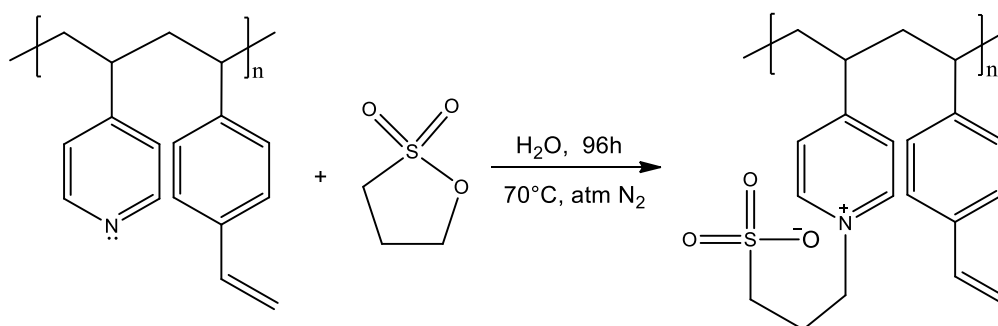


Figura 25. Reacción de funcionalización de la 4VP con 1,3-propanosultona.

5.2.1 FUNCIONALIZACIÓN CON YODURO DE METILO

En un matraz bola de doble boquilla provisto con un agitador magnético, un refrigerante y un accesorio para la entrada del flujo de nitrógeno, se colocó a hinchar 10 g de R16SAG con 150 mL de cloroformo. Se calentó con un baño de aceite a 40 °C durante 12 h en atmosfera inerte y con agitación constante. Posteriormente, se agregó 15.5 g de yoduro de metilo y se dejó reaccionar por 72 h a 40 °C disminuyendo al mínimo la agitación para evitar que la resina se destruyera. El producto obtenido se filtró y se lavó con etanol. Finalmente se secó en un horno a vacío a 60 °C. La resina funcionalizada se nombró R16SAGMet.

5.2.2 FUNCIONALIZACIÓN CON 1,3-PROPANOSULTONA

Empleando el mismo sistema que en la funcionalización anterior, se colocaron a hinchar 10 g de R16SAG con 150 mL de agua desionizada. Se calentó con un baño de aceite a 70 °C durante 12 h, en atmosfera inerte y con agitación constante. Posteriormente, se agregó 7 g de 1,3-propanosultona y se dejó reaccionar por 96 h a 70 °C disminuyendo al mínimo la agitación para evitar que la resina se destruyera. El producto obtenido se filtró y se lavó con acetona. Finalmente se secó en un horno a vacío a 60 °C. La resina funcionalizada se nombró R16SAGSb.

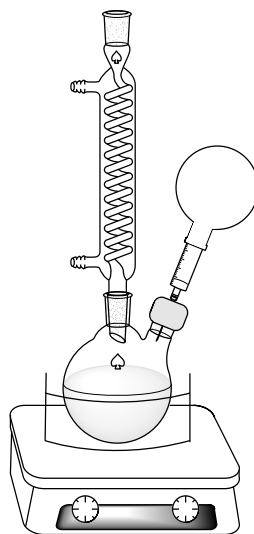


Figura 26. Sistema para las reacciones de funcionalización.

5.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS

La caracterización fisicoquímica de las resinas se llevó a cabo mediante las siguientes pruebas:

En la determinación de su composición mediante la identificación de los grupos funcionales y para constatar que la resina tuviera la composición deseada. Se molieron las perlas con un mortero, se secaron y de cada una se colocó una pequeña muestra en un espectrofotómetro de infrarrojo “Perkin Elmer Spectrum 6X FT-IR System” con un

accesorio de ATR, en un intervalo de longitud de onda de entre 580 y 4000 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} y 16 escaneos por espectro.

Para obtener el contenido porcentual de C, H, N y S y de esta forma corroborar el contenido las fracciones molares obtenidos en las resinas sintetizadas con los valores teóricos esperados de $x_{DVB} = 0.4$ y $x_{4VP} = 0.6$. Se tomaron muestras para su evaluación en un analizador elemental "Perkin Elmer PE2400".

Para conocer su estabilidad térmica y comprobar los resultados del análisis elemental se pesaron aproximadamente 10 mg de cada copolímero perfectamente molido, usando una termobalanza "Perkin Elmer Analyzer Pyris 1 TGA". Se calentó hasta la temperatura de 800 °C a una velocidad de 10 °C/min en una atmósfera inerte.

Con el grado de hinchamiento se puede saber que resina es más higroscópica, además de saber si es posible aumentar su área superficial y la cantidad de sitios activos expuestos para la adsorción, este resultado se obtuvo poniendo en contacto 0.1 g de resina con 10 mL de agua desionizada por 48 h. Transcurrido este tiempo se eliminó el exceso de agua y se pesó.

Finalmente, para conocer el tamaño y morfología de las perlas se analizaron en un microscopio electrónico de barrido "Zess DSM 940 A".

5.4 PRUEBAS DE ADSORCIÓN

Las pruebas de adsorción se realizaron con el fin de conocer la capacidad máxima de adsorción de la resina, su velocidad de adsorción y la afinidad adsorbato/adsorbente; así como identificar el modelo que describe mejor el comportamiento de las resinas cuando están interactuando con el Cr (VI).

Las pruebas de adsorción que se realizaron fueron la cinética química y la isoterma, en las cuales, se colocó una muestra de cada resina obtenida en contacto con una

disolución de Cr (VI). Posteriormente, la disolución que estuvo en contacto con la resina fue analizada en un espectrofotómetro de luz ultravioleta “Cary 8454 UV-Vis Agilent Technologies”, usando una curva de calibración como referencia y midiendo su absorbancia a una longitud de onda de 540 nm con celdas de polimetilmetacrilato (PMMA).

Las disoluciones empleadas para las pruebas de adsorción fueron preparadas a partir de una disolución madre de 1000 ppm de Cr (VI). Para preparar esta disolución se pesó 1.41 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y se aforó con agua desionizada a 500 mL.

5.4.1 CURVA DE CALIBRACIÓN

Antes de realizar las pruebas de adsorción fue necesario hacer una curva de calibración que permitió la cuantificación del Cr (VI) en un intervalo de concentraciones estándar de referencia. La curva de calibración se realizó de acuerdo a la norma mexicana NMX-AA-044-SCFI-2014 [51] y al método colorimétrico 3500-Cr D [52].

Se preparó una disolución de 100 ppm de Cr (VI), de la cual se tomó una alícuota de 10 mL de la disolución de 1000 ppm y se aforó a 100 mL. De la disolución hecha se prepararon las disoluciones para la curva de calibración en un intervalo de 0.1-1.8 ppm, en la tabla 3 se indican los volúmenes de alícuotas necesarios para preparar dichas disoluciones aforadas a 100 mL.

Tabla 3. Aforo de las alícuotas.

Concentración de Cr (VI) (ppm)	Alícuota (mL)
0.1	0.1
0.2	0.2
0.4	0.4
0.6	0.6
0.8	0.8
1.0	1.0
1.2	1.2
1.4	1.4
1.6	1.6
1.8	1.8

Después se tomaron 50 mL de cada disolución y se llevaron a un pH de 1.0 ± 0.3 con ayuda de un potenciómetro “Fisher Scientific AE150 pH Benchtop Meter”, utilizando una disolución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 3 M, la cual se preparó aforando 81.66 mL de ácido sulfúrico a 500 mL. Finalmente se agregó 1 mL de una disolución de 1,5-difenilcarbazida ($C_{13}H_{14}N_4O$) a cada muestra y se dejó reposar por 5 min para la formación del complejo rojo violeta, como se muestra en la figura 27. Esta disolución se preparó pesando 0.125 g de 1,5-difenilcarbazida y se aforó a 25 mL con acetona y se almacenó en un frasco cubriéndolo de la luz y se mantuvo en refrigeración.



Figura 27. Muestras listas para pasar al UV-Vis.

Pasados los 5 min se realizaron las lecturas de la absorbancia en el espectrofotómetro de UV-Vis a 540 nm, cuidando que no transcurrieran más de 10 min, después de agregar la 1,5-difenilcarbazida para evitar que se oxidara tomando un color café.

5.4.2 ISOTERMA DE ADSORCIÓN

En la isoterma de adsorción se hicieron disoluciones de Cr (VI) en un intervalo de 100-1000 ppm, las cuales se hicieron tomando diferentes alícuotas de la disolución de 1000 ppm como se muestra en la tabla 4 y se aforaron a 25 mL con agua desionizada. Posteriormente, se bajó su pH a 2 con una disolución de ácido sulfúrico 3 M. En diferentes viales se pesaron 0.1 g de las resinas R2SAG, R16SAG, R16SAGMet y R16SAGSb. Se pusieron en contacto con 10 mL de las disoluciones preparadas y se dejaron en un agitador orbital “CVP-2000P Scientific” durante 72 h.

Transcurrido el tiempo, se separaron las fases por filtración. Del filtrado se tomaron diferentes alícuotas como se muestra en la tabla 4 y se aforaron a 100 mL con agua desionizada. Se tomaron 50 mL de estas disoluciones y se llevaron a pH 1 con una disolución de ácido sulfúrico 3 M. Después se les agregó 1 mL de 1,5-difenilcarbazida dejándolas reposar por 5min y enseguida se tomaron las lecturas en el espectrofotómetro UV-Vis.

Tabla 4. Alícuotas para la Isoterma.

Vial	Concentración (ppm)	Alícuota de la solución de 1000ppm (mL)	Alícuota del filtrado(mL)
1	100	2.5	1.8
2	200	5	0.9
3	300	7.5	0.6
4	400	10	0.45
5	500	12.5	0.36
6	600	15	0.3
7	800	20	0.23
8	1000	25	0.18

5.4.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

En la cinética de adsorción se hizo una disolución 100 ppm de Cr (VI), donde se tomó 10 mL de la disolución de 1000 ppm y se aforó a 100 mL con agua desionizada. La disolución se llevó a pH 2 con una disolución de ácido sulfúrico 3 M. En diferentes viales se pesaron 0.1 g de las resinas R2SAG, R16SAG, R16SAGMet y R16SAGSb, se pusieron en contacto con 10 mL de la disolución preparada y se dejaron en el agitador orbital como se muestra en la figura 28. Se quitaron de la agitación a diferentes tiempos como se muestra en la tabla 5 y se separaron las fases por medio de filtración.

Tabla 5. Tiempo de agitación para cada vial.

Vial	Tiempo (min)
1	0
2	1
3	5
4	10
5	15
6	20
7	30
8	40
9	50
10	60

De la fase líquida se tomaron alícuotas de 1.8 mL y se aforaron a 100 mL con agua desionizada. Se tomaron 50 mL de cada una de estas disoluciones y se llevaron a pH 1 con una disolución de ácido sulfúrico 3 M. Después se les agregó 1 mL de 1,5-difenilcarbazida y se dejaron reposar por 5 min; pasado este tiempo se tomaron las lecturas en el espectrofotómetro UV-Vis.

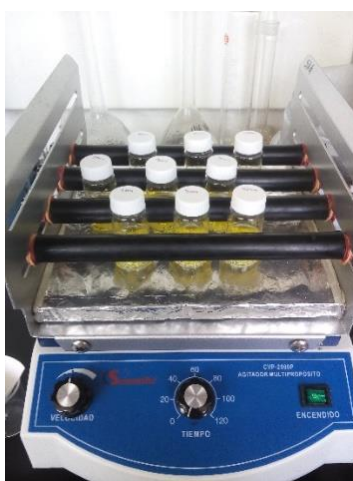


Figura 28. Muestras de resina con la solución de Cr (VI) en agitación.

5.5 SÍNTESIS DEL HOMOPOLÍMERO

Para poder regenerar las resinas, es importante estudiar las interacciones de los oxianiones del Cr (VI) con el anillo piridínico de la resina sin funcionalizar y de los grupos metilo y sultona de las resinas funcionalizadas. Para su análisis se sintetizó el homopolímero como se describe a continuación. Cabe mencionar que su análisis mediante el copolímero no fue posible ya que está altamente entrecruzado.

El homopolímero se obtuvo por la técnica de polimerización en solución, la reacción se produce vía radicales libres empleando como monómero 4VP, la cual se destiló previo a la reacción del mismo modo que en la síntesis de resinas macroporosas. Se utilizó AIBN como iniciador y metanol como disolvente.

En un matraz bola de 1000 mL provisto con un adaptador de doble boquilla, un agitador magnético, un refrigerante y un accesorio para la entrada del flujo de nitrógeno, se adicionaron 476 mL de metanol y 54 mL del monómero purificado. Se puso en agitación constante y se calentó con un baño de aceite a 60 °C. Una vez alcanzado el equilibrio térmico se adicionó 0.15 g de AIBN, la reacción se dejó durante 96 h en atmósfera inerte como se muestra en la figura 29.

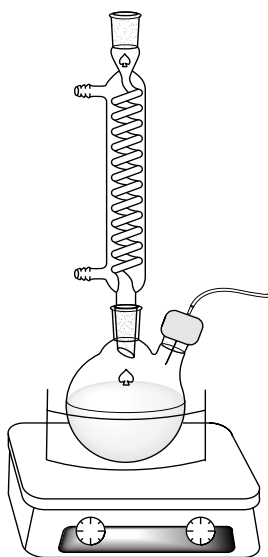


Figura 29. Sistema de polimerización en solución de la 4VP.

Al finalizar la reacción, el líquido viscoso obtenido se precipitó en agua destilada fría, obteniéndose un sólido viscoelástico color rosa pálido que se secó a 60 °C en un horno a vacío durante 24 h. El polímero seco y purificado fue un sólido quebradizo de color ámbar el cual se nombró como P4VP.

5.6 FUNCIONALIZACIÓN DEL HOMOPOLÍMERO

Para la funcionalización de la P4VP se tomaron dos lotes, un lote fue funcionalizado con yoduro de metilo y otro con 1,3-propanosultona, con el fin de analizar las interacciones que hay con el Cr (VI).

5.6.1 FUNCIONALIZACIÓN CON YODURO DE METILO

En un matraz bola provisto de una entrada de nitrógeno y de un agitador magnético se disolvió 5 g de P4VP en 45 mL de dimetilformamida a 40 °C. Posteriormente se adicionó 8.1 g de yoduro de metilo y se dejó reaccionar durante 24 h con agitación constante y en atmósfera de nitrógeno. El homopolímero obtenido se redisolvió en agua destilada y posteriormente se liofilizó para eliminar los disolventes; éste se nombró como P4VPMet.

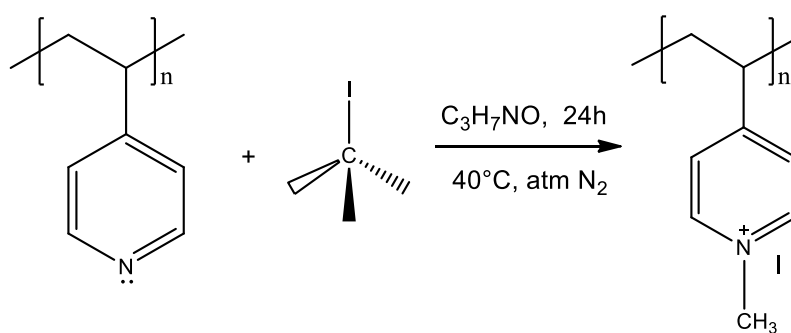


Figura 30. Reacción de funcionalización de la 4VP con yoduro de metilo.

5.6.2 FUNCIONALIZACIÓN CON 1,3-PROPANOSULTONA

En un matraz bola de doble boquilla provisto de un refrigerante, una entrada para el gas nitrógeno y de un agitador magnético; se disolvió 5 g de P4VP en 45 mL de dimetilformamida a 60 °C. Posteriormente se adicionó 7.11 g de 1,3-propanosultona y se dejó reaccionar por 24 h con agitación constante y atmósfera de nitrógeno. El homopolímero obtenido se redisolvió en agua destilada y posteriormente se liofilizó para eliminar los disolventes; éste se nombró como P4VPSb.

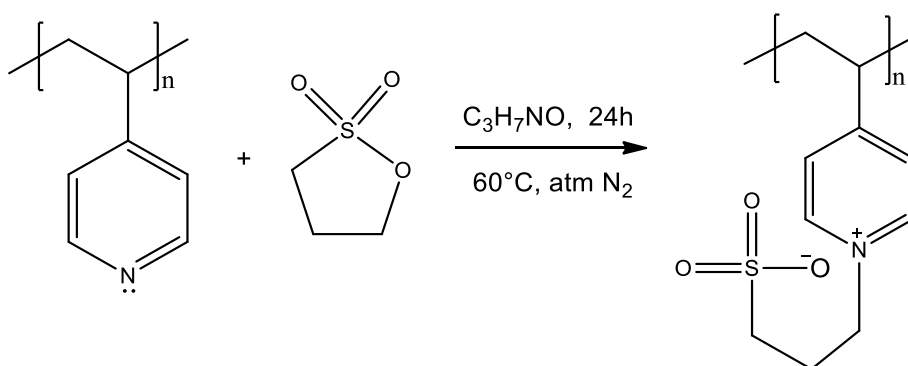


Figura 31. Reacción de funcionalización de la 4VP con 1,3-propanosultona.

5.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS DE 4VP

Las pruebas fisicoquímicas realizadas a los polímeros P4VP, P4VPMet y P4VPSb con y sin Cr (VI), se llevaron a cabo de la misma forma que con los copolímeros (FT-IR, AE y TGA).

También se determinaron sus T_g y sus ΔC_p los cuales ayudaron a analizar las interacciones que existen entre el Cr (VI) y los sitios activos del homopolímero, mediante el equipo de calorimetría diferencial de barrido “TA Instruments DSC 2920 Modulated” Se molieron y se pesaron aproximadamente 15 mg de cada polímero en una charola de aluminio, se sellaron y se pasaron dos ciclos en los que en cada ciclo se analizó en el intervalo de temperaturas de 25 a 250 °C, a una velocidad de 20 °C/min.

5.8 REGENERACIÓN DE LAS RESINAS

La regeneración de estas resinas tiene como propósito reutilizarlas varias veces, al sustituir al oxianión del Cr (VI) adsorbido por las resinas por un anión de mayor tamaño. Para esto, se pesaron 1 g de las resinas R16SAG, R16SAGMet y R16SAGSb; cada una se colocó en una bureta usando algodón antes y después de colocarlas, se adicionó 25 mL de una solución de ácido 1 M a cada bureta dejándolo pasar lentamente para activar las resinas. Posteriormente se les agregó 10 mL de agua desionizada para eliminar el exceso de ácido. Luego se adicionó lentamente 25 mL de una solución de Cr (VI) de 50, 100 y 150 ppm a las columnas empacadas con las resinas R16SAG, R16SAGMet y R16SAGSb, respectivamente lo que provocó que las resinas se colorearan (amarillo) y que la solución que salió de la bureta fuera incolora. Una vez que terminó de pasar la solución de Cr (VI), se adicionó lentamente 40 mL de la solución regenerante, donde se observó la decoloración de las resinas (todo este proceso se consideró un ciclo de regeneración). Se repitió el proceso, sin volver a activar la resina, por 9 ciclos más para cada una. En cada ciclo se tomaron muestras de la solución de Cr (VI) y de la solución regenerante para cuantificar la concentración por UV-Vis.

Los regenerantes usados fueron soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorhídrico (HCl), hidróxido de sodio (NaOH) y ácido perclórico ($HClO_4$).

6 RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE LAS RESINAS

Los productos obtenidos de las diferentes reacciones presentan las siguientes características (figura 32):

- R2SAG se obtuvo en forma de polvo fino y homogéneo, principalmente porque la agitación fue muy rápida provocando el rompimiento de las gotas junto con la relación A:M que no permitía una buena dispersión.
- R8SAG se obtuvo en forma de perlas con distintos colores, debido a la cantidad de PVA usado y junto con una lenta agitación que provocó aglomeraciones durante la reacción; en consecuencia, la velocidad de agitación se tuvo que variar para mantener las gotas dispersas y obtener perlas del tamaño deseado; sin embargo, esto impidió que la fase dispersa se estabilizara y que los componentes no se integraran homogéneamente.
- R16SAG se obtuvo en forma de perlas de color y tamaño homogéneos, esto gracias a que la relación A:M, junto con la velocidad de agitación constante y el arreglo de propelas utilizado, permitieron una buena dispersión de las gotas y una integración adecuada de los componentes, además de evitar las aglomeraciones. También por la disminución en la cantidad de PVA que al generar menor cantidad de gotas el tamaño puede ser mayor.

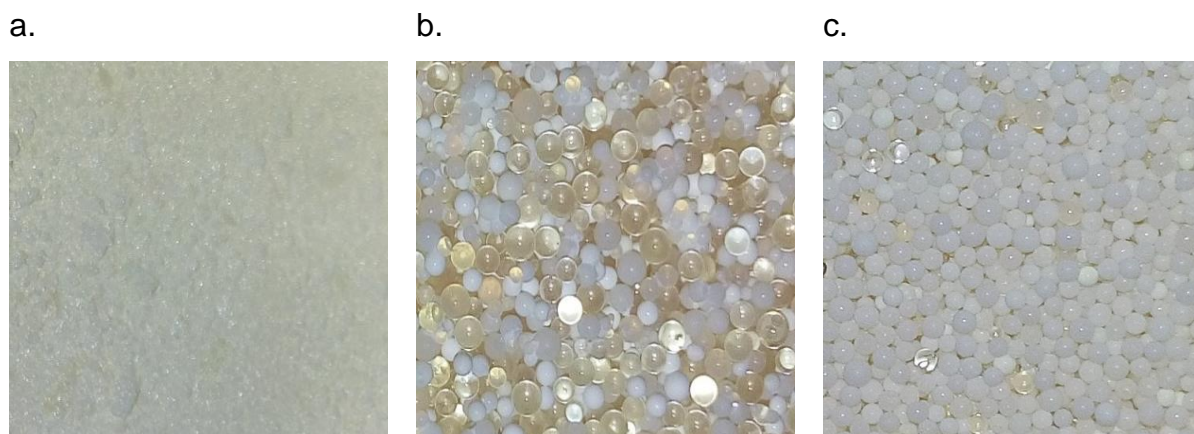


Figura 32. Resinas obtenidas con diferentes condiciones de polimerización en suspensión. a. R2SAG, b. R8SAG y c. R16SAG.

Debido a que la resina R16SAG presentó las mejores características en cuanto a tamaño (óptimo para empacar en columna y evitar caídas de presión), forma y color se eligió como resina precursora para la funcionalización y se observó que gracias a la mínima agitación durante la reacción de funcionalización se rompieron una mínima cantidad de perlas. En la figura 33 se muestra el cambio de color de crema brillante a amarillo de la resina R16SAGMet, que fue funcionalizada con yoduro de metilo. De igual forma se puede apreciar que la resina R16SAGSb funcionalizada con 1,3-propanosultona cambió ligeramente su color a beige opaco.

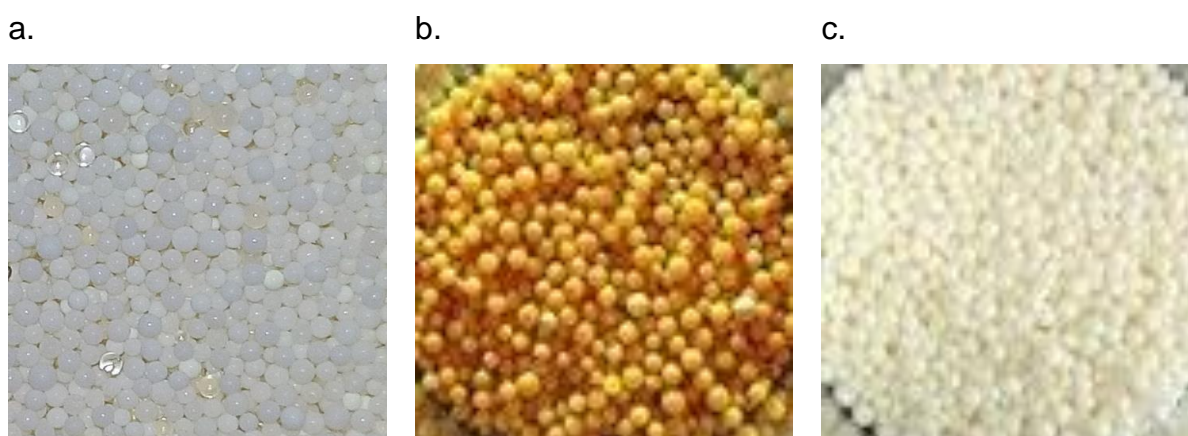


Figura 33. a. R16SAG, b. R16SAGMet. y c. R16SAGSb.

6.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS RESINAS

6.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las micrografías de R2SAG se muestran en la figura 34, de la imagen “a” se puede decir que la morfología de estas partículas es indefinida y su tamaño promedio es de 95 μm ; en la imagen “b” con una ampliación de X3500 se observa una superficie bastante rugosa; y en la imagen “c”, cuando la ampliación aumentó a X22000 se apreciaron claramente aglomerados o microgeles que indican la presencia de poros en las resinas macroporosas [22].

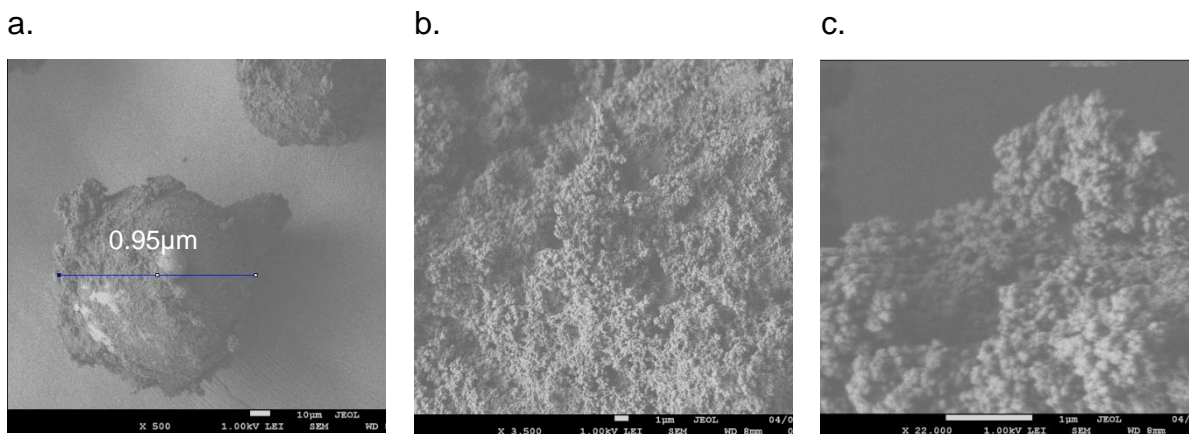


Figura 34. Partículas de R2SAG: a. ampliación X500 y escala 10 μm , b. aplicación X3500 y escala 1 μm y c. ampliación X22000 y escala 1 μm .

En la figura 35 se muestran las imágenes de la resina R8SAG, en donde se puede observar que el diámetro de las partículas obtenidas se encuentra entre 1 y 1.3 mm. En la imagen “b” se muestra una partícula con ampliación de X5500 en la que se puede apreciar una superficie lisa sin poros, pero contaminada, pudiendo ser pedazos de alguna otra partícula rota o residuos de PVA. Por el contrario, en la imagen “d” con ampliación de X3000 se observa la morfología de una perla con pocos relieves y con muy pocos poros. Con esto se corrobora que la morfología de la resina R8SAG es heterogénea.

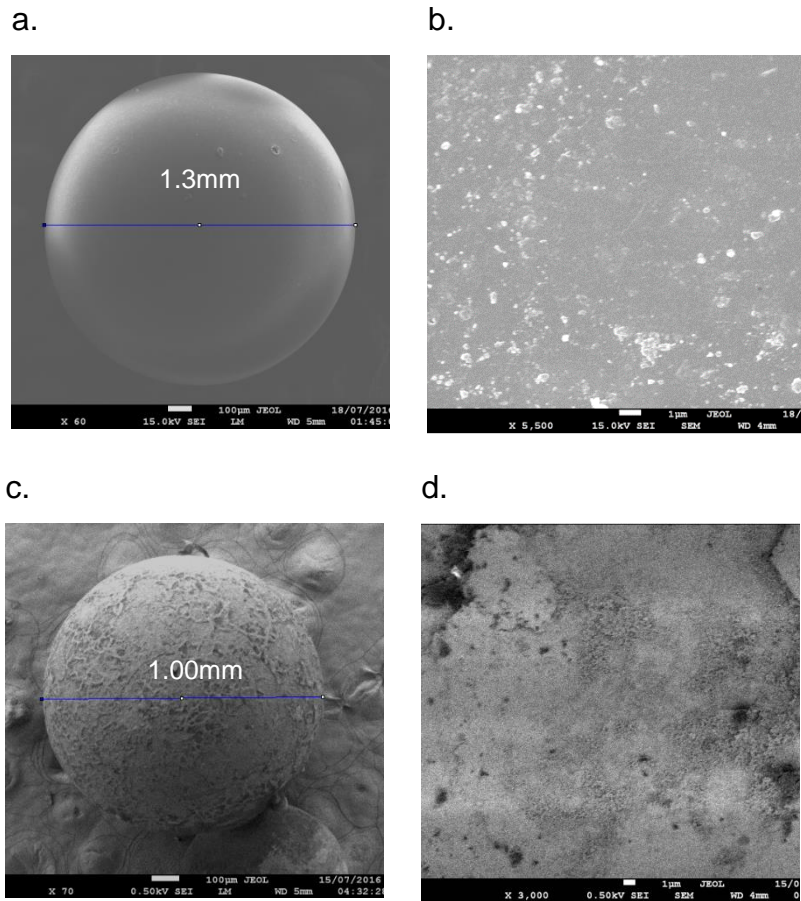


Figura 35. Partículas de R8SAG: a. ampliación X63 y escala 100 µm, b. ampliación X5500 y escala 1 µm, c. ampliación X70 y escala 100µm y d. ampliación X3000 y escala 1 µm.

En la figura 36 se presentan las micrografías de la resina R16SAG, la cual tiene un tamaño de entre 0.9 y 1.00 mm de diámetro, presentan una morfología con relieves como se puede observar en la imagen “a” y debido a que la amplificación no es alta no se puede distinguir la presencia de poros.

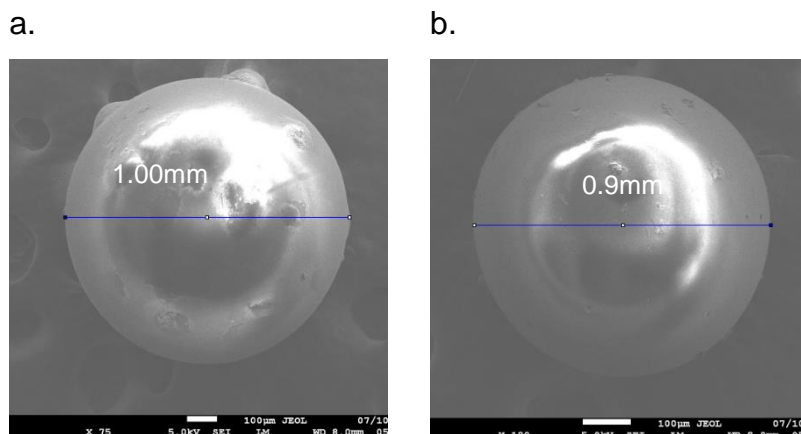


Figura 36. Partículas de R16SAG: a. ampliación X75 y escala 100 μm y b. aplicación X120 y escala 100 μm .

Finalmente, se presentan en la figura 37 las micrografías de las resinas funcionalizadas R16SAGMet y R16SAGSb, las cuales tienen un tamaño de entre 1.1 y 1.3 mm; esto indica que al ser funcionalizadas el tamaño de partícula aumenta debido a que la funcionalización se llevó a cabo sobre la superficie formando una capa. La morfología de R16SAGMet presenta bordes mientras que la de R16SAGSB en su mayoría es lisa, como ya se ha mencionado, estos bordes se pueden atribuir a residuos de PVA.

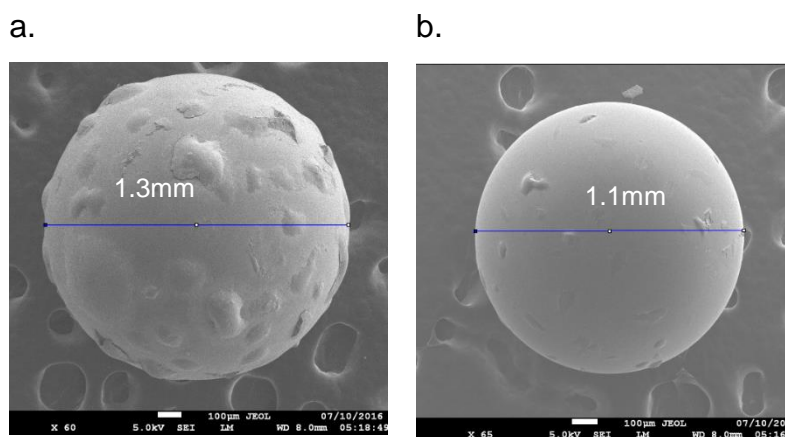


Figura 37.: a. R16SAGMet ampliación X60 y escala 100 μm y b. R16SAGSb aplicación X65 y escala 100 μm .

Este estudio permitió observar que todas las resinas presentan muy pocos poros por lo cual es posible deducir que su porcentaje de hinchamiento será bajo, así

como también afirmar que el área superficial de las resinas R8SAG y R16SAG es menor que la de la resina R2SAG y en consecuencia su capacidad de adsorción será pequeña.

6.2.2 PRUEBAS DE HINCHAMIENTO

Los resultados de las pruebas de hinchamiento se muestran en la tabla 6, en donde se observa que la R2SAG tiene el porcentaje de hinchamiento más alto, debido a que por su forma de polvo tiene mayor superficie de contacto y de acuerdo con los análisis de SEM tiene mayor número de poros, en comparación con las otras resinas. R8SAG y R16SAG presentan valores de hinchamientos más bajos ya que ambas tienen forma de perla provocando que su superficie de contacto disminuyera; mientras que en R16SAGMet y R16SAGSb aumenta considerablemente, debido a que la interacción entre los iones presentes en las resinas funcionalizadas y el agua son más intensas, resultando en resinas más higroscópicas. Cabe resaltar que debido a que todos los materiales sintetizados son resinas macroporosas presentan porcentajes de hinchamiento relativamente bajos [22].

Tabla 6. % de hinchamiento de los copolímeros.

<i>Nombre</i>	<i>% Hinchamiento</i>
<i>R2SAG</i>	15
<i>R8SAG</i>	12
<i>R16SAG</i>	13
<i>R16SAGMet</i>	22
<i>R16SAGSb</i>	33

6.2.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)

En la figura 38 se muestran los espectros FT-IR de los copolímeros R2SAG, R8SAG y R16SAG, en donde se observan las mismas bandas de absorción en los tres espectros, ya que están compuestos por los mismos monómeros en las mismas proporciones. Los espectros presentan bandas medianas en 3020 cm^{-1} correspondiente al enlace de $-\text{C}=\text{CH}$ de los anillos aromáticos; las bandas fuertes en 2914 cm^{-1} se atribuyen al enlace $-\text{CH}_2$ de la cadena alifática; las señales débiles de 2175 a 1900 cm^{-1} son referentes al enlace $-\text{C}=\text{CH}$ de los anillos aromáticos. Los espectros también presentan bandas de intensidad variable en 1636 , 1600 y 1558 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de los enlaces $\text{C}=\text{N}$ y junto con la banda de 1506 cm^{-1} , también pertenecen a las vibraciones de $\text{C}=\text{C}$; el par de bandas de 1446 a 1416 cm^{-1} son del enlace de $-\text{CH}_2$ de la cadena alifática; las señales débiles en un intervalo de 1346 a 1221 cm^{-1} se adjudican al enlace $-\text{C}=\text{CH}$ de los anillos aromáticos. Las bandas intensas de 994 y 902 cm^{-1} se atribuyen al enlace $\text{C}=\text{C}$ de los aromáticos, a los estiramientos del $\text{C}-\text{C}$ y $\text{C}-\text{N}$ y finalmente las bandas en 818 a 700 cm^{-1} se atribuyen a el enlace $-\text{C}=\text{CH}$ de los anillos aromáticos.

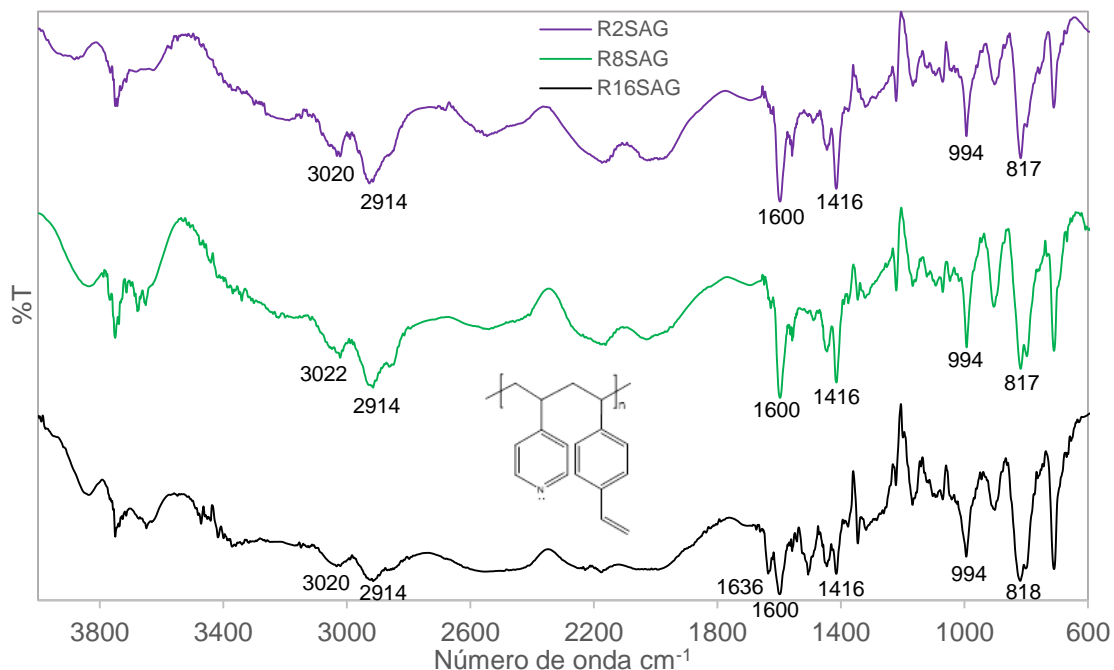


Figura 38. Espectros de absorción infrarroja de las resinas R2SAG, R8SAG y R16SAG.

En la figura 39 se presentan los espectros infrarrojos de las resinas R16SAGMet y R16SAGSb, en comparación con la R16SAG, en donde en los espectros de R16SAGMet y R16SAGSb aparecen bandas de 3410 y 3370 cm^{-1} , respectivamente, pertenecientes al enlace -O-H del agua, indicando absorción de agua y corroborando que los materiales funcionalizados son altamente higroscópicos. También se observa que en el intervalo de 3000 a 1700 cm^{-1} , las bandas de las resinas funcionalizadas son prácticamente las mismas que existen en el espectro de la resina precursora. Finalmente, en el área de la huella digital se observa que las resinas funcionalizadas con respecto a la resina precursora, presentan un desplazamiento de una zona de menor intensidad a una de mayor que se atribuye a la funcionalización de la resina. Para R16SAGMet las bandas pertenecientes a las vibraciones de los enlaces C=N y C=C se desplazan a 1641, 1604, 1575 y 1515 cm^{-1} debido a la funcionalización que provoca un cambio en el ambiente químico del N al ser cuaternizado; el par de bandas del enlace -CH_2 de la cadena alifática y la flexión de vibración del enlace CH del $\text{-CH}_2\text{-N}^+$ se desplazan a 1453 y 1449 cm^{-1} ; las bandas pertenecientes al enlace C=C de los anillos aromáticos, los estiramientos del C-C y C-N se encuentran en 996 y 905 cm^{-1} y las bandas del enlace -C=CH de los anillos aromáticos se encuentran en 829 y 712 cm^{-1} . Para R16SAGSb se observa que las bandas del enlace C=N y C=C se desplazan a 1637 y 1601 cm^{-1} ; el par de bandas del enlace CH del $\text{-CH}_2\text{-N}^+$ se encuentran en 1446 y 1418 cm^{-1} y las bandas del enlace C=CH de los anillos aromáticos se encuentran en 823 y 712 cm^{-1} . En el espectro de R16SAGSb también se observa la aparición de dos bandas intensas, una en 1160 cm^{-1} perteneciente al enlace -SO- y la otra en 1032 cm^{-1} del enlace -SO_3 .

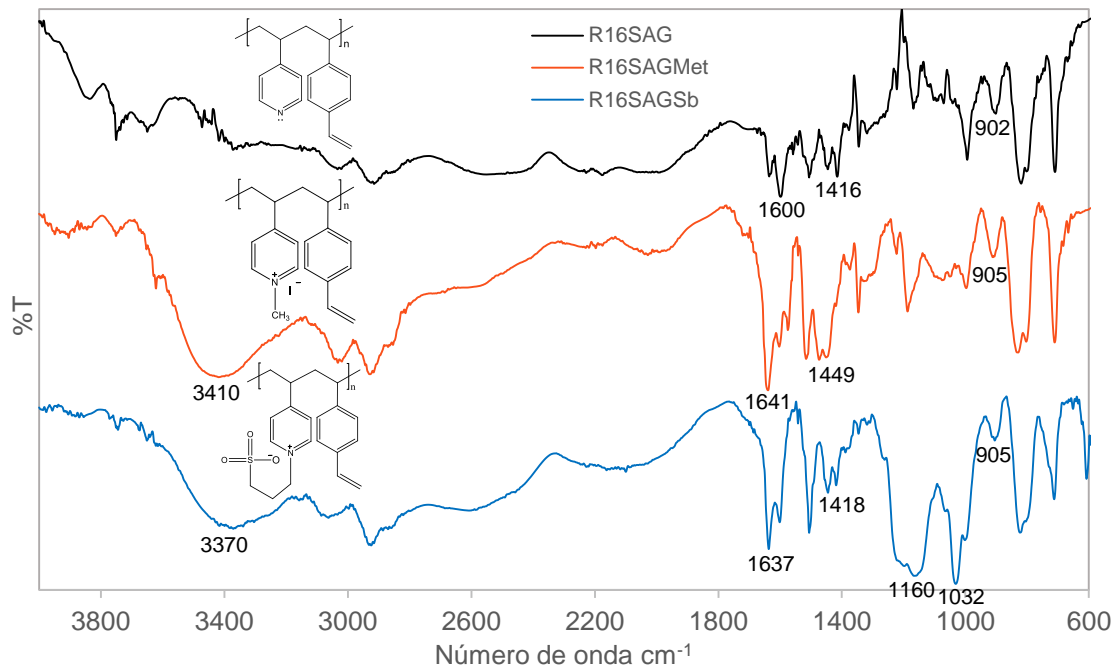


Figura 39. Espectros de absorción infrarroja de R16SAG, R16SAGMet y R16SAGSb.

El análisis de los espectros anteriores permite afirmar que en las resinas sin funcionalizar se integraron los dos monómeros ya que tienen en su estructura bandas pertenecientes a los enlaces de la 4VP y el DVB, mientras que en las resinas funcionalizadas las desviaciones que presentaron las bandas nos indican que se efectuó la funcionalización. Sin embargo, este análisis no permite conocer la cantidad de monómero que se integró ni el grado de funcionalización.

6.2.4 ANÁLISIS ELEMENTAL (AE)

Los resultados del análisis elemental se muestran en la tabla 7, los datos teóricos fueron ajustados de acuerdo al porcentaje de agua contenido en las resinas que se obtuvo del TGA (tabla 9).

Tabla 7. Resultados del análisis elemental de todas las resinas.

	%C		%H		%N		%S	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
R2SAG	83.73	86.11	6.98	8.20	7.15	6.60	-	-
R8SAG	81.85	84.56	6.82	7.19	6.99	5.70	-	-
R16SAG	82.03	83.43	6.84	7.64	7.00	5.86	-	-
R16SAGMet	81.09	57.02	6.76	6.14	6.92	3.91	-	-
R16SAGSb	80.74	65.76	6.73	7.19	6.89	4.31	9.63	5.54

Con los resultados de la tabla anterior y aplicando las ecuaciones de la sección 2.7.4, se calcularon las composiciones molares de cada resina mostradas en la tabla 8, en donde se puede observar que en ninguna resina se incorporó totalmente la 4VP, debido al flujo constante de nitrógeno, parte de la 4VP que se evaporó es arrastrada fuera del reactor.

Tabla 8. Composición molar de las resinas.

	DVB		4VP		4VP Funcionalizada		% Fn
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	
R2SAG	0.4	0.45	0.6	0.55	-	-	-
R8SAG	0.4	0.51	0.6	0.49	-	-	-
R16SAG	0.4	0.49	0.6	0.51	-	-	-
R16SAGMet	0.4	0.49	0	0.31	0.6	0.20	39.84
R16SAGSb	0.4	0.49	0	0.21	0.6	0.30	57.97

% Fn: Porcentaje de funcionalización.

En la tabla también se observa que R2SAG es el copolímero que más porcentaje de 4VP contiene; esto se debe a que durante la reacción la agitación permitió la buena integración de los monómeros. Por otro lado, R8SAG presenta una mayor cantidad de DVB en su composición que de 4VP, debido a que las condiciones de reacción no fueron las adecuadas para lograr integrar bien los monómeros, provocando que el producto obtenido fuera de forma y color heterogéneo. De igual forma el porcentaje molar de 4VP de R16SAG fue menor al esperado. Una posible

explicación para el hecho de haber obtenido porcentajes molares de DVB mayores a los esperados en todas las resinas es que ambos monómeros tienen una reactividad parecida por lo que reaccionan simultáneamente y al evaporarse la 4VP, el DVB se encontrara en mayor proporción.

Para el caso de R16SAGMet y R16SAGSb el porcentaje de funcionalización fue muy bajo, esto pudo deberse, según los resultados de la técnica de SEM, a la escasa presencia de poros y al bajo porcentaje de hinchamiento de la resina precursora, lo que impidió el acceso de los grupos metilo y sulfona, al interior del copolímero provocando la funcionalización sólo sobre la superficie externa de la resina.

Gracias a este estudio y en conjunto con los análisis anteriores, se pudo confirmar que para obtener una resina del tamaño deseado y con la composición esperada, de acuerdo a los objetivos del proyecto, las condiciones de reacción más adecuadas fueron las correspondientes a la síntesis de la resina R16SAG.

6.2.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El termograma de la R2SAG mostrado en la figura 40, indica que tiene 2 % de humedad y su mecanismo de descomposición se lleva a cabo en una sola etapa, de 300 a 586 °C perdiendo 82 % en masa, lo que indica que no se descompone completamente el copolímero.

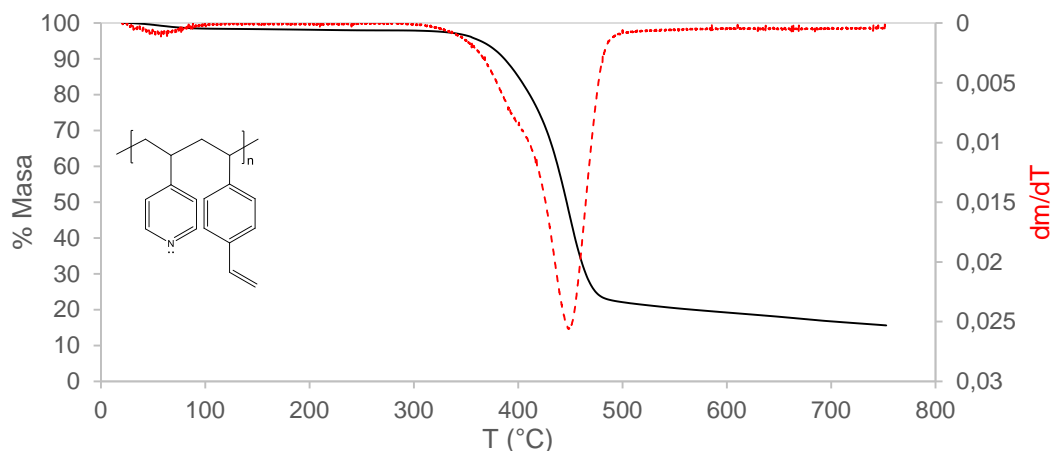


Figura 40. Termograma de la R2SAG con su derivada.

Mientras que el termograma de la R8SAG presentado en la figura 41 mostró como aumentó ligeramente su humedad a 4.2 % y que su descomposición se realizó en dos etapas: la primera de 280 a 470 °C. perdiendo 53 % en masa equivalente a 125 g/mol, esto se puede atribuir al DVB (130 g/mol) y la segunda etapa de 470 a 735 °C perdiendo 46 % en masa equivalente a 109, la cual pertenece a la 4VP (105 g/mol) que de acuerdo a su ficha de seguridad su temperatura de descomposición se encuentra alrededor de 490 °C. Esto se corrobora con el análisis elemental que indica que R8SAG contiene en su estructura más DVB que 4VP, también se puede decir que su comportamiento se debe a que esta resina presentó perlas de diferentes composiciones

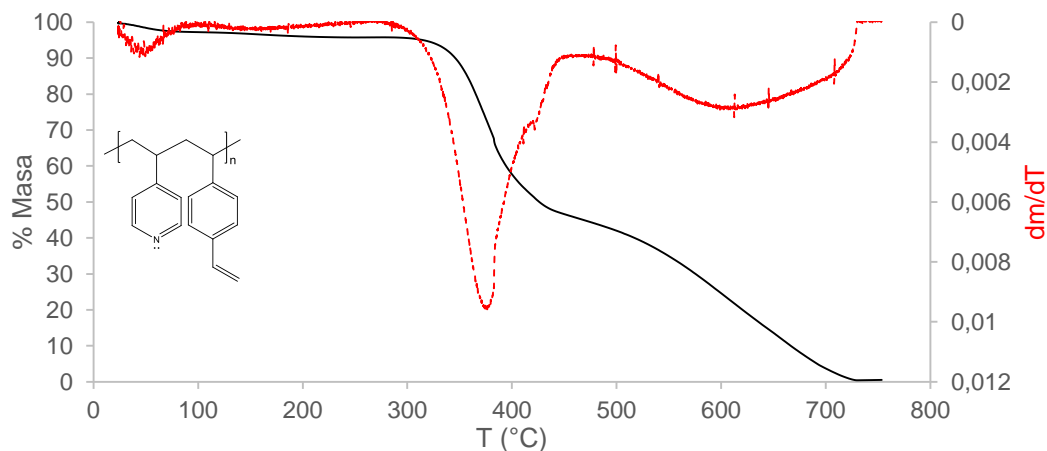


Figura 41. Termograma de la R8SAG con su derivada.

De acuerdo al termograma de la resina R16SAG, mostrado en la figura 42, esta contiene 4 % humedad incluyendo el agua intersticial que pudiera contener [20]. Su mecanismo de descomposición establece que la resina empieza a descomponerse a 290 °C en una sola etapa hasta los 630 °C, perdiendo un 85 % en masa donde se descompone prácticamente todo el copolímero.

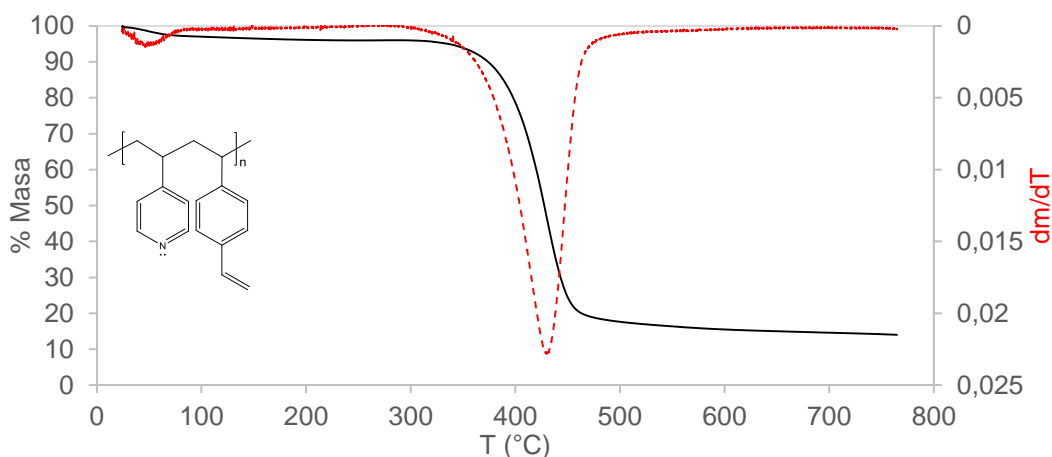


Figura 42. Termograma de la R16SAG con su derivada.

Se pudo observar en los resultados anteriores que R2SAG y R16SAG presentaron termogramas muy similares debido a que presentan una estructura uniforme, mientras que el termograma de la R8SAG presenta un mecanismo de descomposición muy diferente; como se ha mencionado en los estudios anteriores se debe a que no presenta una estructura ni color uniforme y de acuerdo al análisis elemental el hecho de que se descompusiera en dos etapas se atribuye a que contiene mucho más DVB.

Como se observa en el termograma de la figura 43, la resina R16SAGMet contiene 5.1 % de humedad. Su mecanismo de descomposición establece que existen dos etapas de descomposición: la primera de entre 160 y 318 °C perdiendo 32 % en masa que equivale a 120 g/mol correspondiente al grupo metilo (142 g/mol), esto va de acuerdo con su hoja de seguridad que menciona que su temperatura de descomposición está alrededor de los 270 °C; en la segunda etapa de entre 318 y 670 °C pierde 52 % en masa donde se descompone el resto del copolímero que

coincide con lo obtenido en los termogramas anteriores. También se puede observar que al estar funcionalizada la resina disminuye su estabilidad térmica.

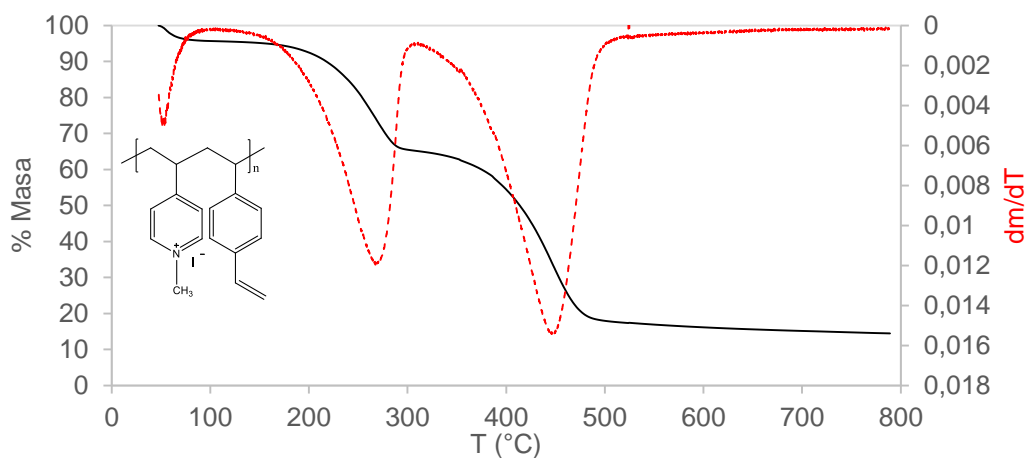


Figura 43. Termograma de la R16SAGMet con su derivada

De acuerdo al termograma la resina R16SAGSb, mostrado en la figura 44, ésta contiene 5.5 % de humedad corroborando los resultados del espectro IR que indica que es la resina más higroscópica; así como también los resultados del porcentaje de hinchamiento. Su mecanismo de descomposición establece que existen dos etapas de descomposición, de las cuales, la primera de 160 a 445 °C pierde 45 % en masa equivalente a 168 g/mol, que corresponde al grupo sulfona (122 g/mol) , el resto se debe a que antes de terminar la primera etapa ya ha comenzado la descomposición de la VP como se puede observar tanto en la curva de % masa como en la curva de la derivada; en la segunda etapa de 445 a 760 °C pierde 5,3% en masa que pertenece a ambos anillos y la cadena alifática. Finalmente, a la temperatura de 800 °C se ha descompuesto el 98.2 % de copolímero, dejando únicamente ceniza de residuo.

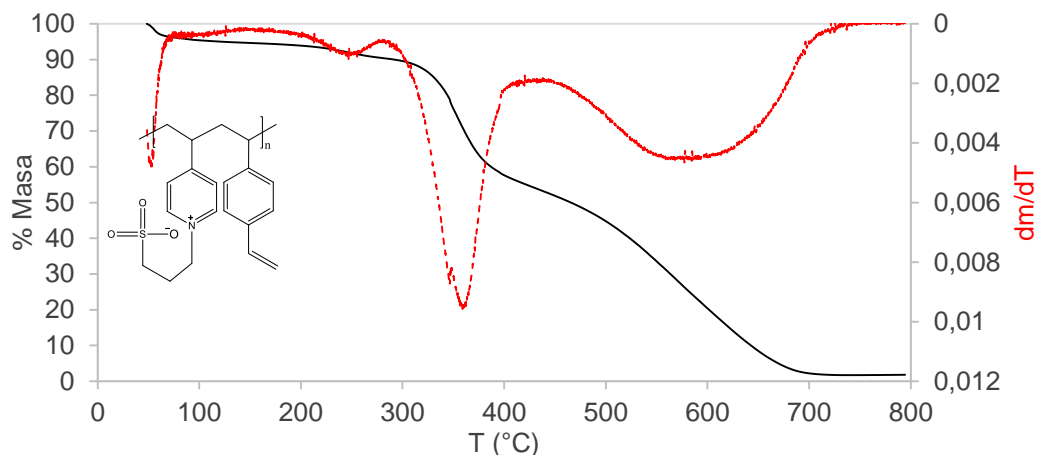


Figura 44. Termograma de la R16SAGSb con su derivada.

Los resultados de los copolímeros analizados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Datos obtenidos del TGA de los copolímeros.

	% H ₂ O	T _{10%} (°C)	T _{máx} (°C)	%Wp _{Tmáx}	T _i - T _f (°C)	W _r (g)
R2SAG	2.0	386	449	50	300 - 586	15.8
R8SAG	4.2	345	377	20.5	280 - 735	0.5
R16SAG	4.0	373	430	47,4	290 - 640	14.6
R16SAGMet	5.1	217	450	71.4	160 - 790	15.2
R16SAGSb	5.5	290	360	20.2	160 - 780	1.9

% H₂O: Porcentaje de humedad.

T_{10%}: Temperatura a la que se descompone el 10% de la muestra.

T_{máx}: Temperatura máxima de descomposición.

%Wp_{Tmáx}: Porcentaje masa perdido a la temperatura máxima.

T_i y T_f: Temperatura inicial y final de descomposición.

W_r: Masa resultante del proceso de descomposición.

6.3 PRUEBAS DE ADSORCIÓN

6.3.1 CURVA DE CALIBRACIÓN

La curva de calibración obtenida para la cuantificación del Cr (VI) mediante UV-Vis se muestra en la figura 45 donde el coeficiente de correlación obtenido indica que la curva está bien hecha, por lo tanto, los resultados obtenidos en las lecturas del UV-Vis son confiables.

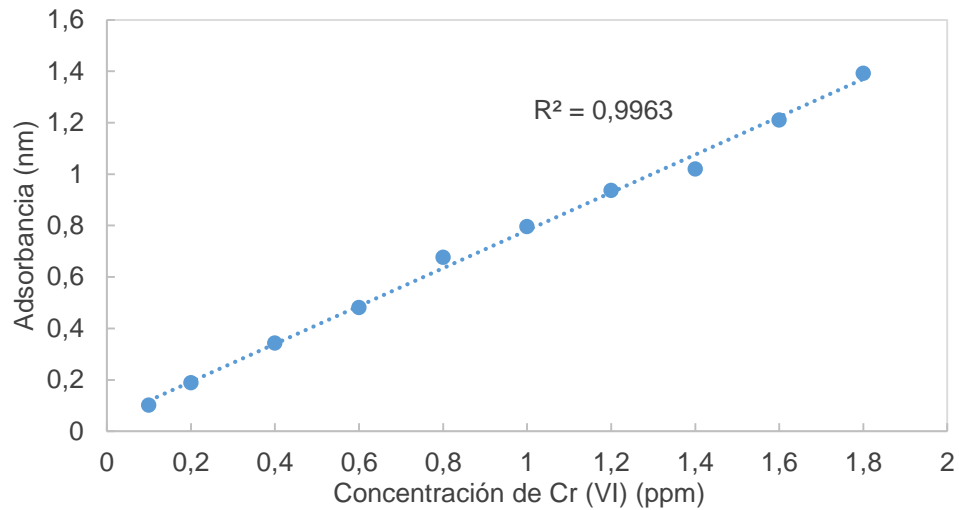


Figura 45. Curva de calibración para el Cr (VI).

6.3.2 ISOTERMA DE ADSORCIÓN

6.3.2.1 MODELO DE LANGMUIR

Los datos obtenidos del modelo de Langmuir para las resinas R2SAG, R16SAG, R16SAGMet y R16SAGSb se muestran en las tablas 10-13, con estos datos y las ecuaciones de la sección 2.4.1.1, se graficaron la forma no lineal de Langmuir, dada por la ecuación 1 y su forma lineal por la ecuación 4 que fue con la que presentaron el mejor coeficiente de correlación, sus isotermas correspondientes se muestran en las figuras 46-53.

Tabla 10. Datos obtenidos a partir de UV-Vis para R2SAG.

Corregido		Modelo de Langmuir		
C_o (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$1/C_e$	$1/q_e$
49.36	24.25	2.511	0.041	0.398
99.66	50.46	4.920	0.020	0.203
191.29	110.00	8.129	0.009	0.123
282.33	170.33	11.200	0.006	0.089
417.56	239.09	17.847	0.004	0.056
595.77	387.03	20.873	0.003	0.048
791.11	533.47	25.764	0.002	0.039
981.61	606.67	37.494	0.002	0.027

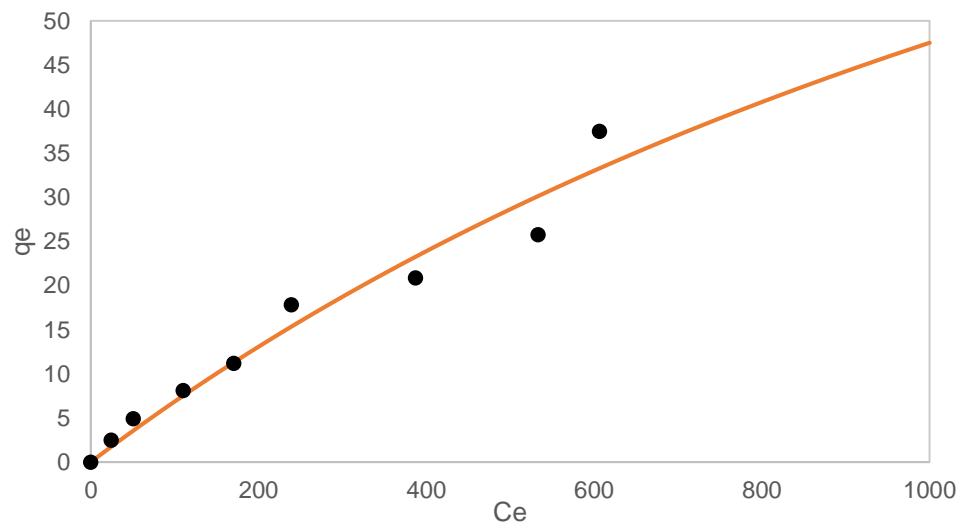


Figura 46. Langmuir no lineal de R2SAG.

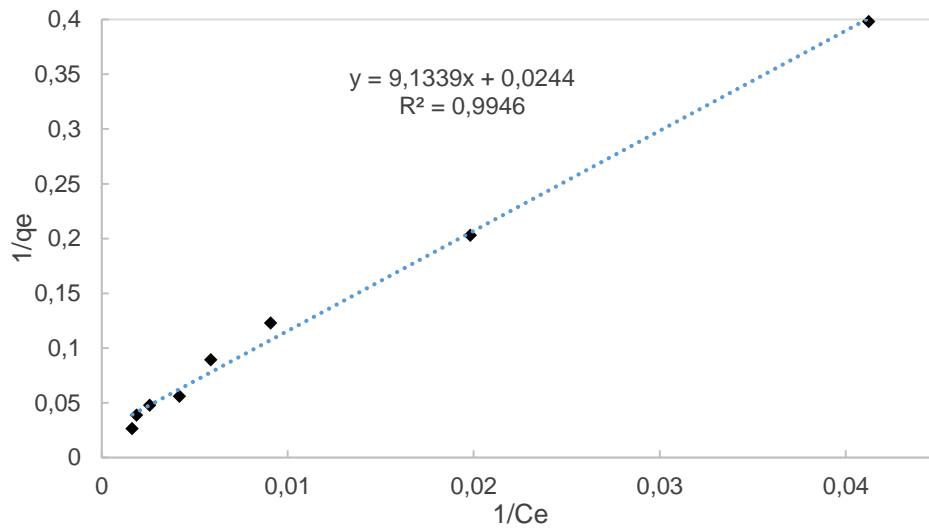


Figura 47. Linealización del modelo de Langmuir para R2SAG.

Tabla 11. Datos obtenidos a partir de UV-Vis para R16SAG.

Corregido		Modelo de Langmuir		
C_o (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$1/C_e$	$1/q_e$
49.17	44.37	0.479	0.023	2.086
100.26	92.43	0.783	0.011	1.278
187.39	173.40	1.399	0.006	0.715
303.23	248.15	5.508	0.004	0.182
383.16	335.96	4.720	0.003	0.212
484.75	439.58	4.517	0.002	0.221
615.77	526.83	8.893	0.002	0.112
1010.00	987.06	2.294	0.001	0.436

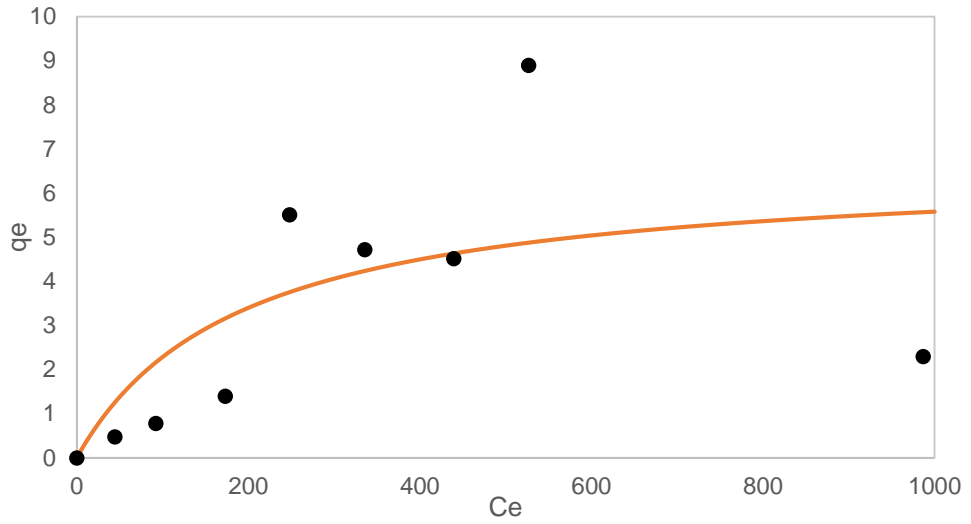


Figura 48. Langmuir no lineal de R16SAG.

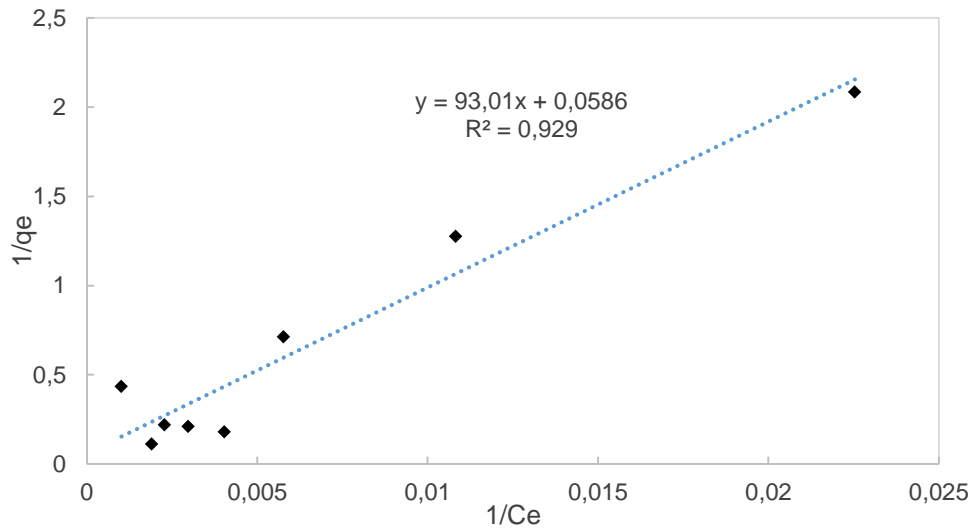


Figura 49. Linealización del modelo de Langmuir para R16SAG.

Tabla 12. Datos obtenidos a partir de UV-Vis para R16SAGMet.

Corregido		Modelo de Langmuir		
C_o (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$1/C_e$	$1/q_e$
49.84	1.42	4.843	0.706	0.206
99.59	2.52	9.707	0.396	0.103
197.04	4.60	19.244	0.217	0.052
295.92	9.68	28.623	0.103	0.035
396.07	13.05	38.302	0.077	0.026
494.31	37.04	45.726	0.027	0.022
569.90	147.56	42.234	0.007	0.024
933.94	767.06	16.689	0.001	0.060

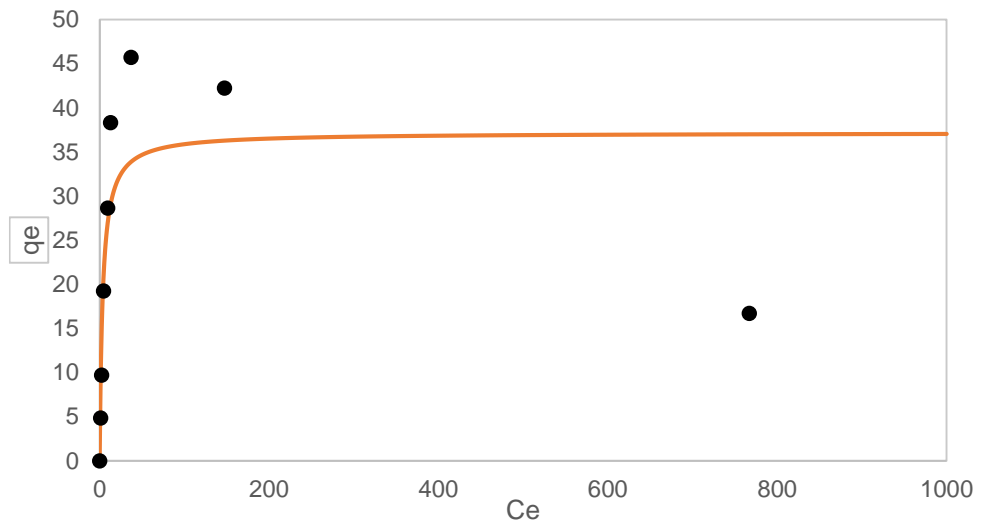


Figura 50. Langmuir no lineal de R16SAGMet.

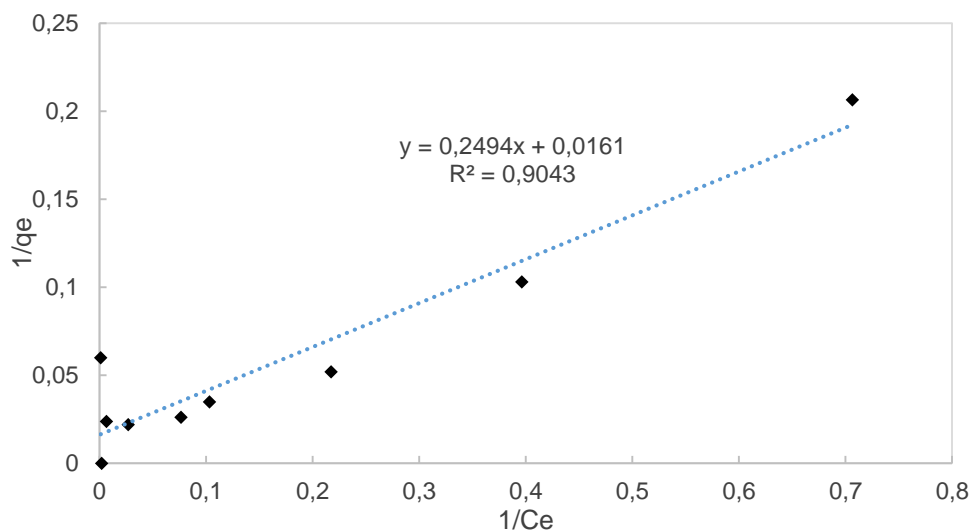


Figura 51. Linealización del modelo de Langmuir para R16SAGMet.

Tabla 13. Datos obtenidos a partir de UV-Vis para R16SAGSb.

Corregido		Modelo de Langmuir		
C_o (ppm)	C_e (ppm)	q_e (mg/g)	$1/C_e$	$1/q_e$
49.84	1.17	4.868	0.857	0.205
99.59	2.72	9.688	0.368	0.103
197.04	4.93	19.212	0.203	0.052
295.92	6.59	28.932	0.152	0.035
396.07	10.43	38.564	0.096	0.026
494.31	16.72	47.758	0.060	0.021
569.90	15.25	55.465	0.066	0.018
933.94	109.81	82.414	0.009	0.012

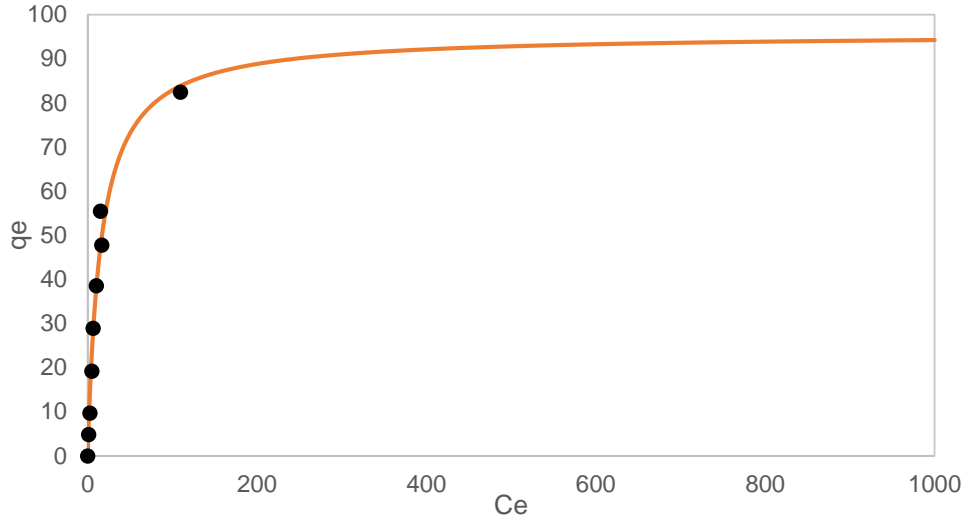


Figura 52. Langmuir no lineal de R16SAGMet.

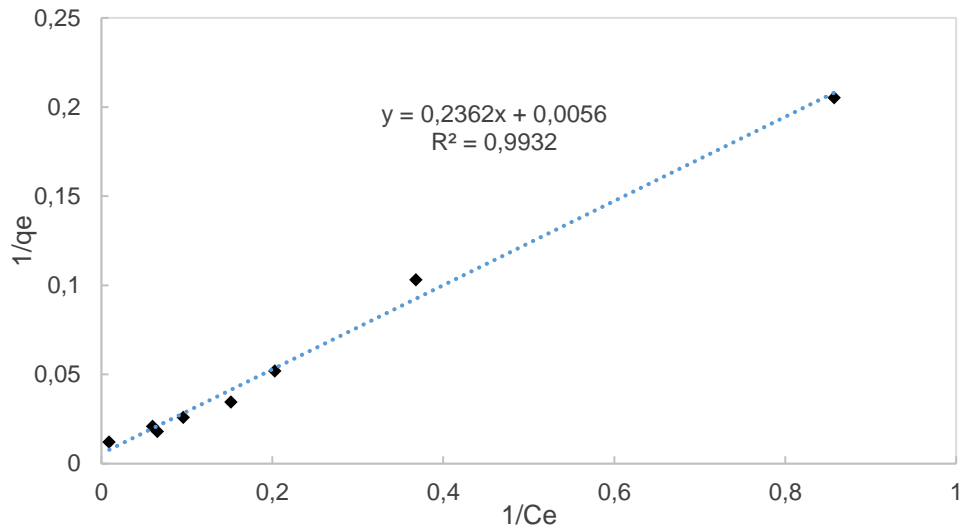


Figura 53. Linealización del modelo de Langmuir para R16SAGMet.

En la forma no lineal de Langmuir podemos observar que las resinas que mejor se ajustaron a este modelo fueron la R2SAG y R16SAGSb, siendo la R16SAGSb la que sus datos experimentales siguen la misma curva que los valores teóricos del modelo. Por otro lado, las gráficas de R16SAG y R16SAGMet muestran mucha dispersión con respecto a los valores teóricos, lo que para R16SAG se puede atribuir al fenómeno de adsorción y desorción que presentan estas resinas y para R16SAGMet es el mismo fenómeno con

la diferencia que al estar funcionalizada la adsorción se ve considerablemente mejorada.

Los parámetros calculados del modelo de Langmuir en su forma lineal se muestran en la tabla 14, en donde se observa que el área superficial de R2SAG y R16SAG afecta de manera significativa la capacidad máxima de adsorción, Q_o , disminuyéndola casi a la mitad al aumentar el diámetro de las perlas. Se puede observar que las resinas funcionalizadas presentan una mejor Q_o en comparación con las que no lo están, debido a que las interacciones con el Cr (VI) aumentan al estar presentes los iones que permiten el intercambio. La resina R16SAGSb presenta mayor Q_o que R16SAGMet, esto puede deberse a que el porcentaje de funcionalización de la primera es el más alto. También se puede observar que las constantes de equilibrio, K_L , de las resinas sin funcionalizar son más pequeñas lo cual indica que estas resinas tienen muy poca afinidad con los oxianiones de Cr (VI); por otra parte, la constante de equilibrio aumenta en las resinas funcionalizadas corroborando que existe mayor afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, es decir, que las fuerzas de interacción que existen entre los oxianiones y los sitios activos de las resinas son mayores. En el caso de R16SAGMet, la constante de equilibrio resultó ser mayor que la de R16SAGSb esto debido a que R16SAGSb es la resina más hidrofílica y se puede suponer que el efecto inductivo negativo que ejercen los tres oxígenos de su estructura deja más desprotegido al nitrógeno y con una carga más positiva, provocando una competencia entre las moléculas de los oxianiones y las moléculas del agua.

Al comparar estos resultados, las resinas R16SAG y R16SAGMet a pesar de que presentaron puntos alejados de la curva del modelo en su forma no lineal, con la linealización de los datos experimentales se corrobora que también se ajustan al modelo de Langmuir. La dispersión en los puntos del modelo no lineal se puede relacionar con el bajo coeficiente de correlación obtenido en

el modelo lineal, teniendo estas dos resinas una R^2 más baja que la R2SAG y R16SAGSb.

De acuerdo a los resultados anteriores las cuatro resinas se ajustaron al modelo de Langmuir, lo indica que la adsorción se lleva a cabo en una monocapa hasta la saturación de sus sitios activos, corroborando así la presencia de pocos poros y en el caso de R16SAGMet y R16SAGSb su funcionalización en la superficie de las resinas.

Tabla 14. Parámetros de los modelos de Langmuir de los copolímeros.

	K_L (L/mg)	Q_o (mg/g)	R^2
R2SAG	0.0026	40.983	0.995
R16SAG	0.0006	17.064	0.929
R16SAGMet	0.0645	62.111	0.904
R16SAGSb	0.0237	178.571	0.993

También se calcularon los factores de separación de cada resina mostrados en la tabla 15, para todos los casos, los valores de R_L , estuvieron comprendidos entre 0 y 1, de acuerdo a la tabla 1 del marco teórico. Esto quiere decir que la adsorción es favorable y por lo tanto los oxianiones del Cr (VI) presentan buena afinidad con la resina.

Tabla 15. Factor de separación de los copolímeros.

	R2SAG	R16SAG	R16SAGMet	R16SAGSb
R_L	0.89	0.97	0.24	0.27
	0.79	0.94	0.13	0.16
	0.67	0.90	0.07	0.08
	0.58	0.85	0.05	0.06
	0.48	0.81	0.04	0.04
	0.39	0.77	0.03	0.04
	0.33	0.73	0.03	0.03
	0.28	0.62	0.02	0.02

6.3.2.2 MODELO DE FREUNDLICH

En la tabla 16 se muestran los datos del modelo de Freundlich para las resinas R2SAG, R16SAG, R16SAGMet y R16SAGSb, los cuales se graficaron y linealizaron como se muestra en las figuras A1-A8 (anexos) para obtener las isotermas. En estas graficas se puede observar que, debido a su bajo coeficiente de correlación R^2 los resultados no se ajustaron a dicho modelo y debido a esto no se calcularon los parámetros del mismo.

Tabla 16. Datos obtenidos de las isotermas del modelo Freundlich para las resinas.

Muestra	R2SAG		R16SAG		R16SAGMet		R16SAGSb	
	$\log C_e$	$\log q_e$	$\log C_e$	$\log q_e$	$\log C_e$	$\log q_e$	$\log C_e$	$\log q_e$
1	1.38	0.40	1.65	-0.32	0.15	0.69	0.07	0.69
2	1.70	0.69	1.97	-0.11	0.40	0.99	0.43	0.99
4	2.04	0.91	2.24	0.15	0.66	1.28	0.69	1.28
5	2.23	1.05	2.39	0.74	0.99	1.46	0.82	1.46
6	2.38	1.25	2.53	0.67	1.12	1.58	1.02	1.59
7	2.59	1.32	2.64	0.65	1.57	1.66	1.22	1.68
8	2.73	1.41	2.72	0.95	2.17	1.63	1.18	1.74

6.3.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Los datos obtenidos del UV-Vis para la R2SAG y R16SAG se muestran en las tablas 17 y 18, respectivamente, los cuales fueron graficados para observar su cinética de adsorción. En la figura 54 se muestra que la R2SAG al minuto 60 absorbe todo el Cr (VI), mientras que la R16SAG a los 120 min solo absorbe el 25 % del Cr (VI), esta diferencia de cuatro veces menos la capacidad de adsorción de la R16SAG respecto a la R2SAG refleja la relación que tiene el área superficial con el tamaño de la partícula, al aumentar el tamaño disminuye considerablemente el área superficial y con ello la capacidad de adsorción de la resina.

Estos resultados indican que R2SAG es mejor para usar en el proceso de remoción de Cr (VI); sin embargo, como se ha mencionado anteriormente se requiere que la resina tenga un tamaño de partícula de entre 0.8-1.0 mm de diámetro para evitar las caídas de presión cuando la resina se empaque en una columna de adsorción, por lo cual solo se funcionalizó R16SAG. Cabe mencionar que a la R8SAG no se le realizaron pruebas de adsorción porque su método de síntesis no era el correcto, presentando una estructura y color heterogénea, mientras que para la R16SAG el método de síntesis fue el mejor.

Tabla 17. Datos proporcionados del UV-Vis para la R2SAG.

UV-Vis		%		Corregido	
<i>t</i> (min)	<i>C</i> (ppm)	Remanente	Adsorbido	<i>C</i> _{Rem} (ppm)	<i>C</i> _{Ads} (ppm)
0	1.65	100.00	0.00	91.91	0.00
1	0.20	11.85	88.15	10.90	81.01
5	0.18	10.96	89.04	10.07	81.84
10	0.06	3.51	96.49	3.23	88.68
15	0.15	8.98	91.02	8.25	83.65
20	0.07	4.28	95.72	3.93	87.97
30	0.07	4.46	95.54	4.10	87.80
40	0.23	13.66	86.34	12.56	79.35
50	0.07	4.39	95.61	4.03	87.88
60	0.00	0	100	0	91.91

Tabla 18. Datos proporcionados del UV-Vis para la R16SAG.

UV-Vis		%		Corregido	
<i>t</i> (min)	<i>C</i> (ppm)	Remanente	Adsorbido	<i>C</i> _{Rem} (ppm)	<i>C</i> _{Ads} (ppm)
0	1.88	100.00	0.00	104.70	0.00
1	1.64	86.86	13.14	90.94	13.76
5	1.62	85.74	14.26	89.77	14.93
10	1.58	83.60	16.40	87.53	17.17
15	1.60	84.87	15.13	88.86	15.84
20	1.60	85.00	15.00	88.99	15.71
30	1.52	80.87	19.13	84.67	20.03
40	1.55	82.28	17.72	86.15	18.55
60	1.51	79.89	20.11	83.64	21.06
120	1.41	75.02	24.98	78.54	26.16

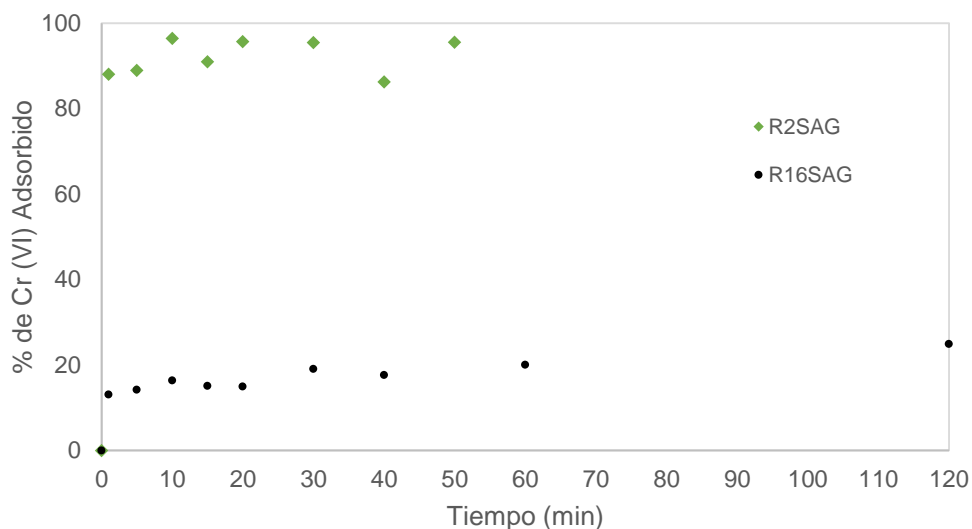


Figura 54. Cinética de adsorción de la R2SAG y R16SAG a pH 2.

Los datos del UV-Vis para las resinas funcionalizadas se muestran en las tablas 19 y 20 con los cuales se construyó la gráfica mostrada en la figura 55. En ésta se puede observar que al ser funcionalizada la resina favorece la adsorción del Cr (VI) compensando la baja área superficial de la resina precursora R16SAG. También se puede apreciar que a los 120 min la R16SAGMet absorbe más que la R16SAGSb, lo que sugiere que la R16SAGSb tiene una cinética más lenta.

Tabla 19. Datos proporcionados del UV-Vis para la R16SAGMet.

UV-Vis		%		Corregido	
<i>t</i> (min)	<i>C</i> (ppm)	Remanente	Adsorbido	<i>C</i> _{Rem} (ppm)	<i>C</i> _{Ads} (ppm)
0	1.73	100.00	0.00	95.98	0.00
1	1.51	87.13	12.87	83.63	12.36
5	1.32	76.42	23.58	73.35	22.63
10	1.08	62.35	37.65	59.85	36.13
15	0.97	55.98	44.02	53.73	42.25
20	0.72	41.63	58.37	39.96	56.02
30	0.71	41.28	58.72	39.63	56.36
40	0.57	32.73	67.27	31.42	64.56
60	0.08	4.58	95.42	4.40	91.58
120	0.05	2.93	97.07	2.81	93.17

Tabla 20. Datos proporcionados del UV-Vis para la R16SAGSb.

UV-Vis		%		Corregido	
t (min)	C (ppm)	Remanente	Adsorbido	C_{Rem} (ppm)	C_{Ads} (ppm)
0	2.22	100.00	0.00	123.28	0.00
1	1.66	74.92	25.08	92.36	30.92
5	1.54	69.35	30.65	85.49	37.79
10	1.42	63.92	36.08	78.79	44.48
15	1.32	59.47	40.53	73.31	49.97
20	1.11	50.11	49.89	61.78	61.50
30	0.90	40.63	59.37	50.09	73.19
40	0.67	30.39	69.61	37.46	85.81
60	0.51	23.01	76.99	28.37	94.91
120	0.20	8.85	91.15	10.91	112.37

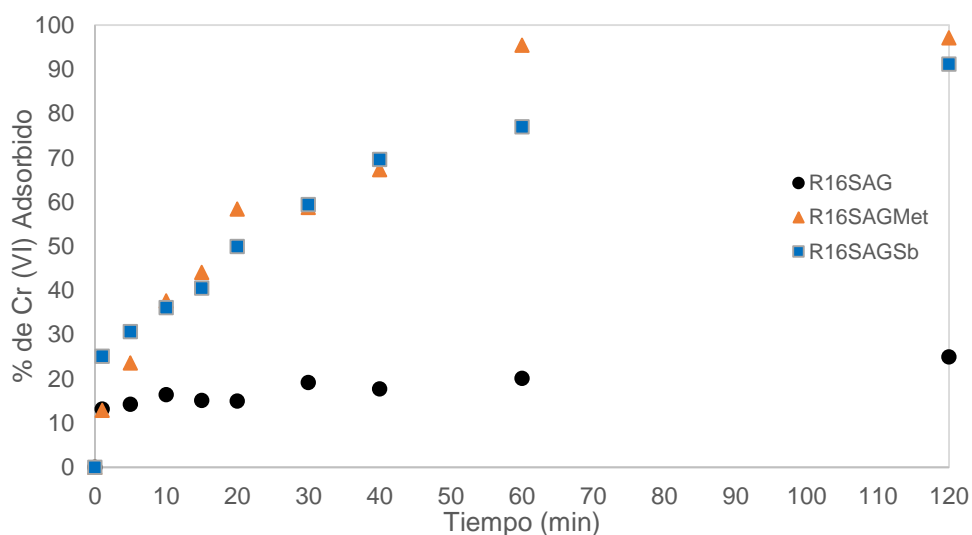


Figura 55. Cinética de adsorción de la R16SAG, R16SAGMet y R16SAGSb a pH 2.

6.3.3.1 MODELO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN

En la figura A5 y A6 (anexos) se muestran las curvas del modelo cinético de Lagergren para las resinas no funcionalizadas y funcionalizadas respectivamente. Los datos proporcionados en la tabla 21 se calcularon con las ecuaciones de la sección 2.4.2.1.

De acuerdo a los coeficientes de correlación mostrados en la tabla 21 este modelo solo se ajusta para la R16SAGSb donde el valor de q_{exp} y q_e corresponden a la cantidad de Cr (VI) adsorbido por la resina, determinada experimentalmente y con el modelo cinético de primer orden. El parámetro $k_1=0.03 \text{ min}^{-1}$ de R16SAGSb indica que la resina requiere de un tiempo largo para alcanzar el equilibrio [51].

Tabla 21. Datos proporcionados del modelo de pseudo-primer orden para las resinas.

	q_{exp} (mg/g)	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2
R2SAG	9.19	1.40	0.03	0.210
R16SAG	2.62	1.44	0.02	0.666
R16SAGMet	9.32	11.04	0.06	0.832
R16SAGSb	11.24	9.26	0.03	0.975

6.3.3.2 MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN

En las figuras 56 y 57 se muestra la aplicación del modelo de Ho o modelo de pseudo-segundo orden de las resinas sin funcionalizar y funcionalizadas, donde se observa según sus coeficientes de correlación que todas las resinas se ajustan a este modelo.

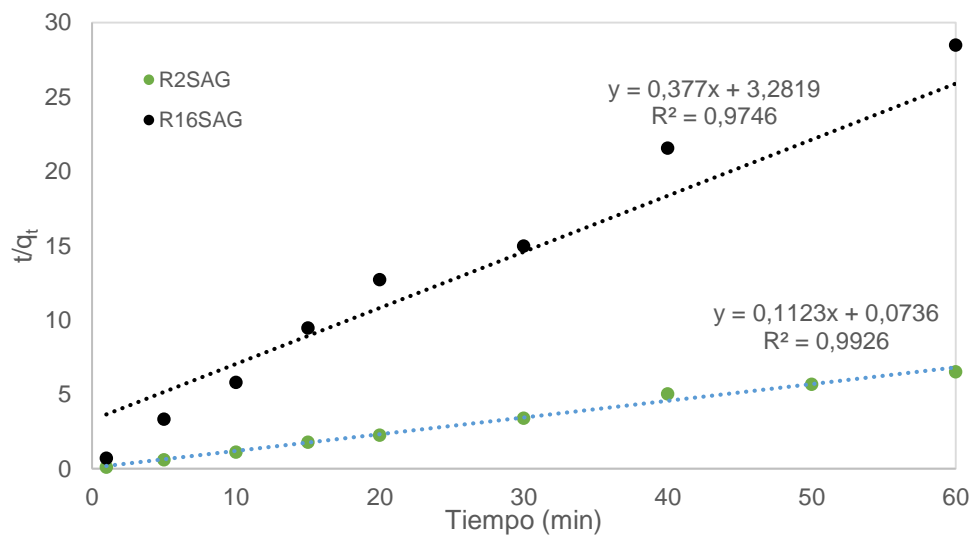


Figura 56. Modelo de Ho para R2SAG y R16SAG.

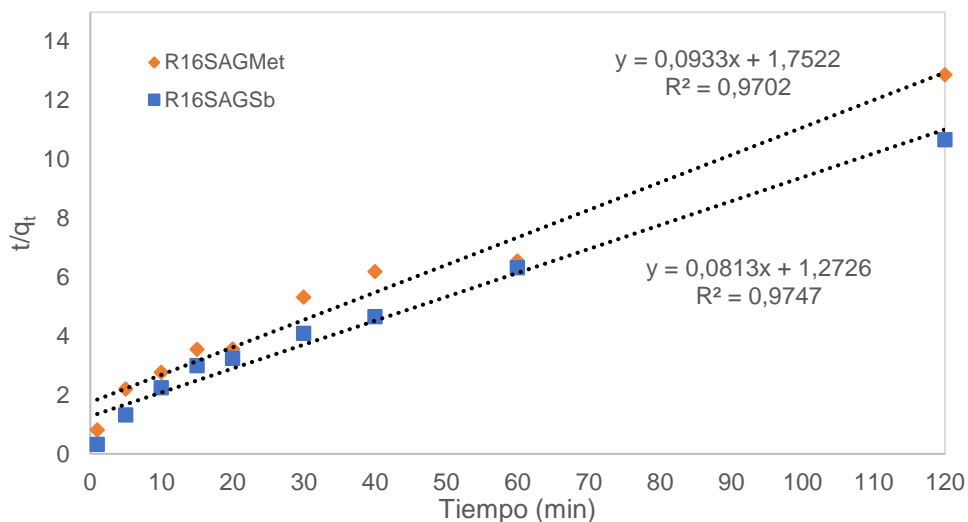


Figura 57. Modelo de Ho para R16SAGMet y R16SAGSb.

En la tabla 22 se presentan los parámetros calculados con las ecuaciones de la sección 2.4.2.2, pertenecientes al modelo de pseudo-segundo orden, en donde q_{exp} y q_e muestran alta concordancia siendo R16SAGSb la resina que presenta una mayor capacidad de adsorción de Cr (VI), debido a que por la funcionalización el N presente en el copolímero adquiere una carga positiva y por lo tanto una mayor capacidad de atraer los oxianiones del Cr (VI). Por otra parte, R16SAG presenta la menor capacidad de adsorción debido a que por su tamaño de partícula presenta una menor área superficial y por lo tanto una menor cantidad de N expuestos para atraer el Cr (VI).

Las resinas no funcionalizadas presentan las k_2 más altas lo que indican que requieren de menor tiempo para llegar al equilibrio en comparación con las resinas funcionalizadas que tardan más en alcanzar el equilibrio.

La velocidad de adsorción h resultó ser mayor en la R2SAG ya que como ya se mencionó anteriormente, a pesar de no estar funcionalizada, su alta área superficial favorece una rápida adsorción.

Ya que todas las resinas se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden se puede decir que el proceso es una quimisorción, debido a la

formacion de enlaces quimicos entre la resina y el Cr (VI) sobre la monocapa [39].

Con estos resultados se puede esperar que la regeneracion de las resinas no se lleve a cabo fácilmente, debido a que la quimisorcion implica que las interacciones entre el Cr (VI) y la resina sean fuertes.

Tabla 22. Datos proporcionados del modelo de pseudo-segundo orden para las resinas.

	q_{exp} (mg/g)	q_e (mg/g)	K_2 (g/min*mg)	R^2	$h=k_2*qe^2$
R2SAG	9.19	8.90	0.17	0.993	13.59
R16SAG	2.62	2.65	0.04	0.975	0.30
R16SAGMet	9.32	10.72	0.005	0.970	0.57
R16SAGSb	11.24	12.30	0.01	0.975	0.79

6.4 SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DEL HOMOPOLÍMERO

Como se ha explicado anteriormente no fue posible analizar las interacciones entre los oxianiones del Cr (VI) con las resinas, para poder estudiar si es posible regenerarlas, debido a su alto entrecruzamiento y para lograr este objetivo se sintetizó un homopolímero y se caracterizó con el fin de observar estas interacciones con el centro activo de la resina.

En la figura 58 se pueden apreciar el polímero sin funcionalizar P4VP y los polímeros funcionalizados P4VPMet y P4VPSb. El homopolímero P4VP tiene un aspecto muy parecido al del vidrio y es de color canela, mientras que los homopolímeros funcionalizados resultaron polvos granulados de aspecto cristalino, de color naranja y beige lo que indica que se llevó a cabo la funcionalización.

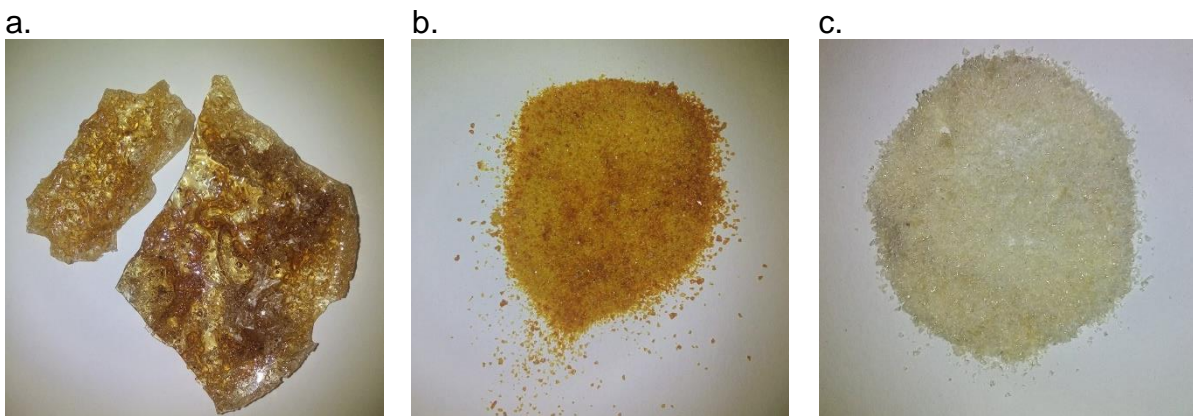


Figura 58. a. P4VP, b. P4VPMet. y c. P4VPSb.

6.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS DE 4VP

6.5.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)

En la figura 59 se muestran los espectros infrarrojos de los polímeros P4VPMet y P4VPSb en comparación con el polímero precursor P4VP. En estos tres espectros se pueden observar bandas pertenecientes al enlace de -O-H del agua en 3322, 3452 y 3478 cm^{-1} respectivamente, en donde la anchura de la banda indica que el polímero P4VPSb es el más higroscópico y el polímero sin funcionalizar es el que absorbe menos agua. También existe la presencia de bandas en 3026 cm^{-1} que pertenecen al enlace $-\text{C}=\text{CH}-$ del anillo aromático y la banda en 2922 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace $-\text{CH}_2-$ de la cadena alifática.

En la zona de la huella dactilar del espectro del polímero precursor P4VP aparecen bandas intensas en 1596 y 1556 cm^{-1} correspondientes a los enlaces $\text{C}=\text{N}$, el par de bandas en 1424 y 1412 cm^{-1} se atribuyen a el enlace CH del $-\text{CH}_2-\text{N}^+$ y también pertenecen al enlace $-\text{CH}_2-$ de la cadena alifática. Cuando la P4VP es funcionalizada mediante la cuaternización del nitrógeno, la flexibilidad del anillo disminuye haciéndolo más rígido, pero manteniendo la resonancia, provocando el desplazamiento de la señal a una zona de mayor energía. Este desplazamiento ocurre en los polímeros funcionalizados, en el P4VPMet las bandas del enlace $\text{C}=\text{N}$ y $\text{C}=\text{C}$ se desplazan a 1642 y 1574 cm^{-1} , las bandas que pertenecen al enlace CH del $-\text{CH}_2-\text{N}^+$ se desplazan a 1518 y 1468 cm^{-1} y en 1188 y 828 cm^{-1} se encuentran

las bandas del enlace $\text{C}=\text{CH}$ del anillo aromático de la piridina. Para el P4VPSb el desplazamiento de las bandas de $\text{C}=\text{N}$ y $\text{C}=\text{C}$ se encuentra en 1640 y 1600 cm^{-1} , la banda del enlace CH del $\text{--CH}_2\text{--N}^+$ se encuentran en 1464 cm^{-1} y la banda del enlace $\text{C}=\text{CH}$ del anillo aromático de la piridina se encuentra en 828 cm^{-1} . El espectro infrarrojo del P4VPS también presenta la banda característica del enlace --SO en 1176 cm^{-1} y en 1032 cm^{-1} la banda del enlace --SO_3 .

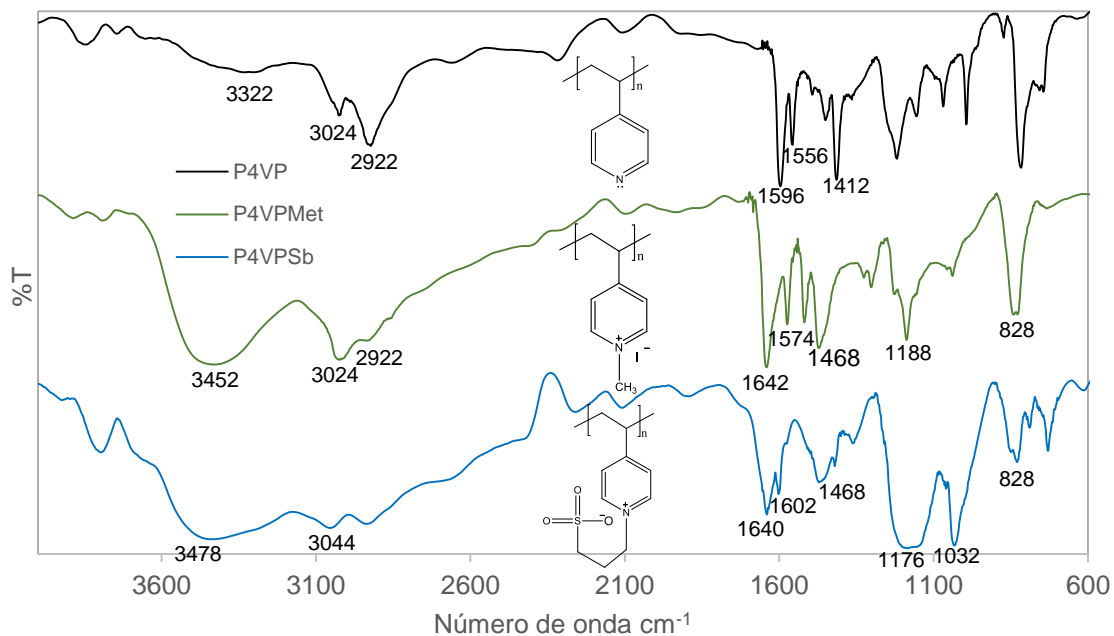


Figura 59. Espectros de absorción infrarroja de P4VP y P4VPMet.

En las figuras 60-62 se muestran los espectros infrarrojos de las interacciones de los polímeros P4VP, P4VPMet y P4VPSb con el Cr (VI) . En estos espectros se puede apreciar que las bandas más representativas de los tres polímeros en contacto con el Cr (VI) , no sufren desplazamientos y no hay aparición de nuevas bandas, sólo se puede observar que algunas bandas se ensanchan o se vuelven más intensas debido a las interacciones con el metal.

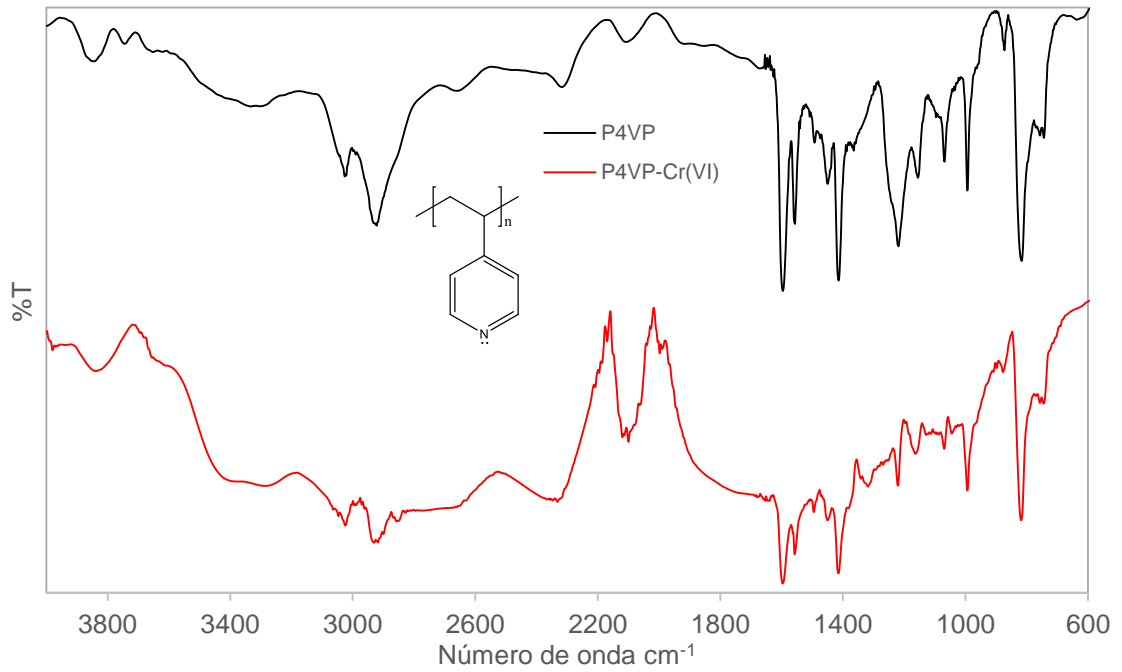


Figura 60. Espectros de absorción infrarroja de P4VP y P4VP-Cr (VI).

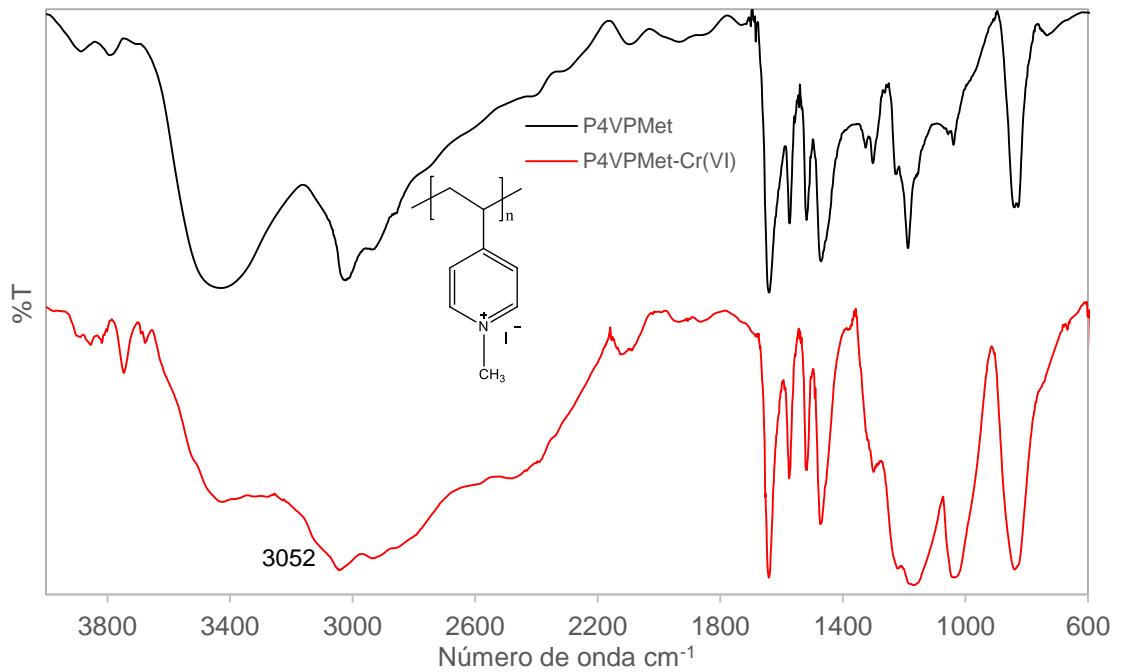


Figura 61. Espectros de absorción infrarroja de P4VPMet y P4VPMet-Cr (VI).

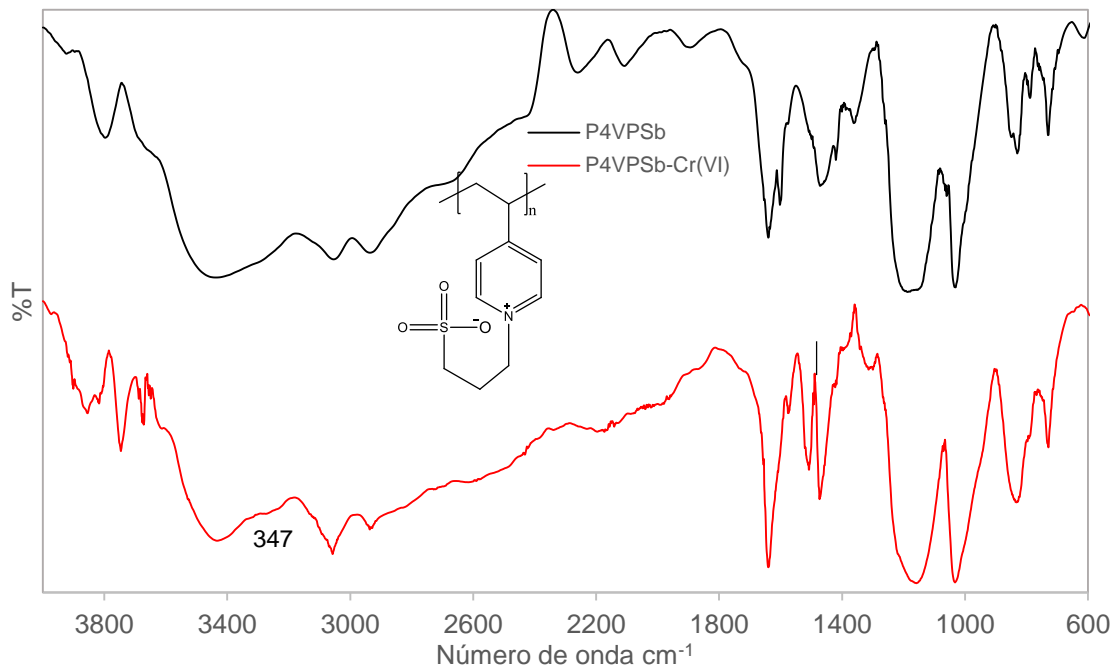


Figura 62. Espectros de absorción infrarroja de P4VPSb y P4VPSb-Cr (VI).

6.5.2 ANÁLISIS ELEMENTAL (AE)

Los resultados del análisis elemental de los polímeros funcionalizados P4VPMet y P4VPSb se muestra en la tabla 23 en donde se puede observar que el porcentaje de funcionalización de ambos polímeros es muy similar y que no se funcionalizó todo el nitrógeno.

Tabla 23. Resultados del análisis elemental de los polímeros funcionalizados.

	%C		%H		%N		%S		% Fn
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	
P4VPMet	61.63	58.57	6.33	5.71	8.98	9	-	-	63
P4VPSb	52.86	52.21	5.73	6.67	6.16	6.62	14.1	10.21	68

% Fn: Porcentaje de funcionalización.

6.5.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Si comparamos a los homopolímeros sintetizados con los que estuvieron en contacto con Cr (VI), en el termograma de la figura 63 se puede observar que la P4VP solamente tiene una etapa de descomposición de 419 a 430 °C, mientras que en la P4VP-Cr (VI) se hace notoria una segunda etapa, consecuencia de la interacción con el Cr (VI) y su temperatura a la cual comienza su descomposición también se ve reducida.

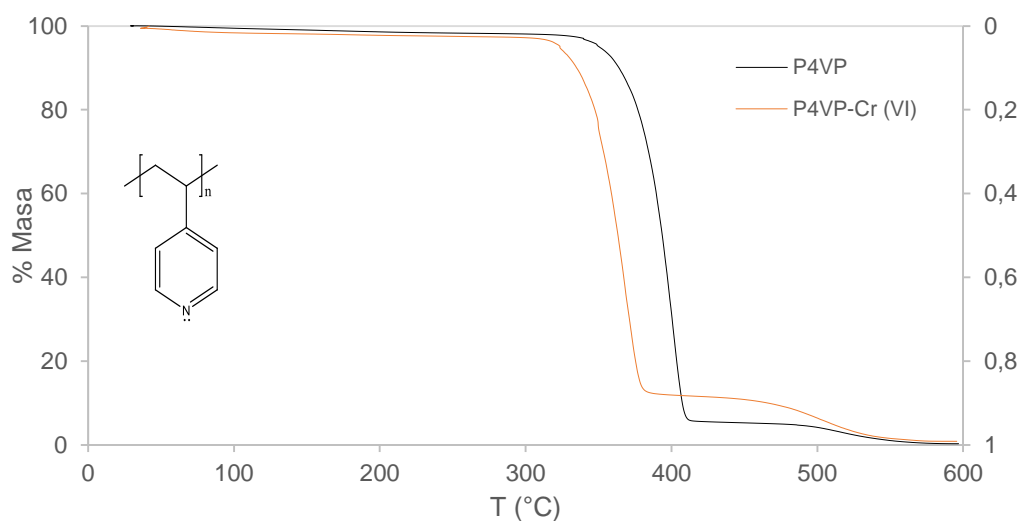


Figura 63. Termograma de la P4VP en comparación con la P4VP-Cr (VI).

En el termograma de la figura 64 se observa que la P4VPMet presenta una sola etapa de descomposición de 245 a 430 °C, mientras que en la P4VPMet-Cr (VI) se llevan a cabo en dos etapas debido a las interacciones con el Cr (VI); en la primera de 142 a 423 °C por la forma de la curva indica que hay una descomposición multietapa, el 63 % en masa perdida se puede atribuir al grupo metilo, en la segunda etapa de 423 a 600 °C se termina de descomponer el homopolímero hasta un 96.5 %.

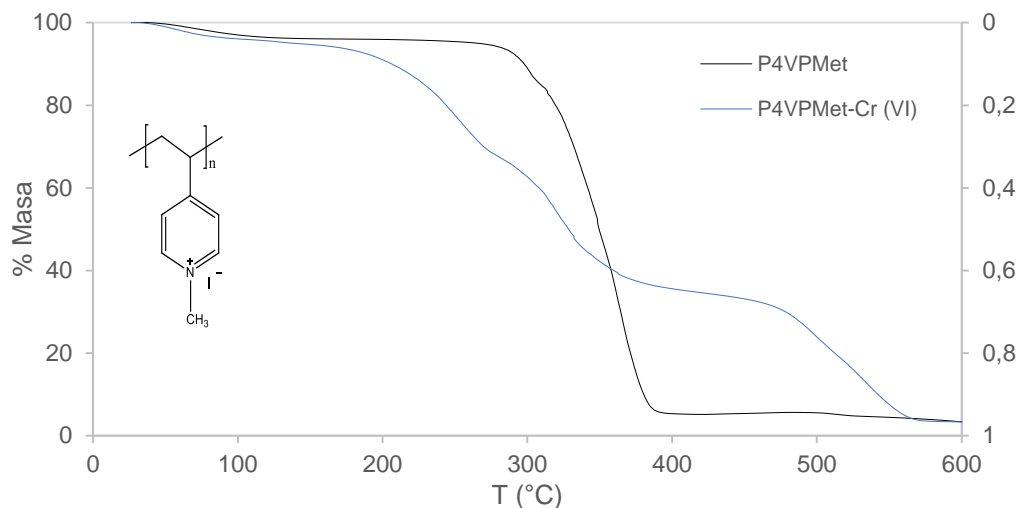


Figura 64. Termograma de la P4VPMet en comparación con la P4VPMet-Cr (VI).

El termograma de la figura 65, indica que la P4VPSb se descompone en una etapa de 270 a 515 °C, mientras que la curva de la P4VPSb-Cr (VI) sugiere dos etapas de descomposición, la primera 195 a 470 °C perdiendo 57 % en masa que corresponde al grupo sulfona y la segunda donde, si analizamos la derivada, se puede establecer que no termina de descomponerse a la temperatura de 600 °C.

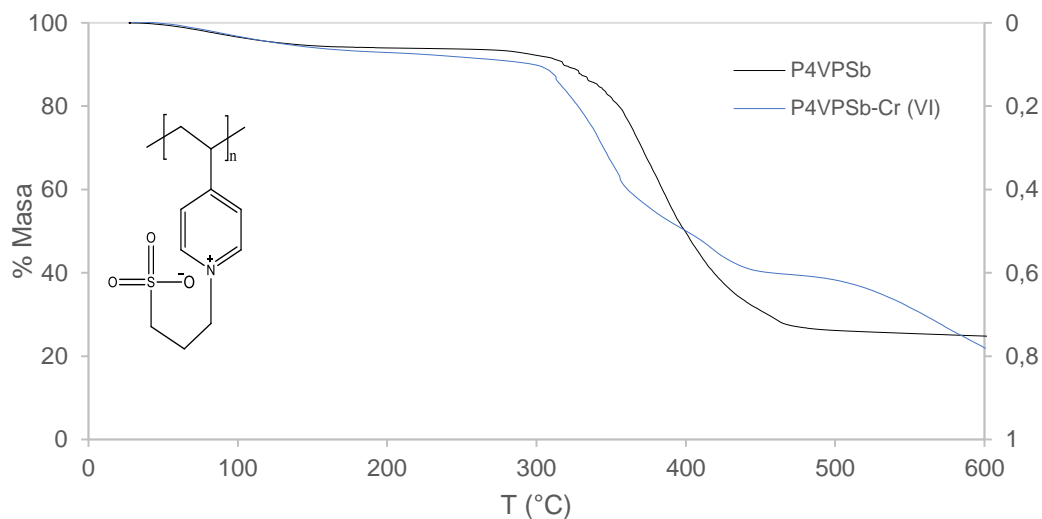


Figura 65. Termograma de la P4VPSb en comparación con la P4VPSb-Cr (VI).

De los termogramas anteriores se puede establecer que el Cr (VI) actúa como un catalizador que acelera la descomposición de los homopolímeros. Esto se puede

ver en la tabla 24 donde se encuentran los datos obtenidos de las derivadas de cada homopolímero.

Tabla 24. Datos obtenidos del TGA de los homopolímeros

	% H ₂ O	T _{10%}	T _{máx}	%Wp _{Tmáx}	W _{residual}
P4VP	2	363	402	72.5	0.28
P4VP-Cr	2.7	335	376	77.6	0.9
P4VPMet	4	298	366	67.2	3.5
P4VPMet-Cr	4.3	206	321	39.4	3.5
P4VPSb	5.7	317	365	16.2	26.2
P4VPSb-Cr	7.1	295	341	14.8	23.5

% H₂O: Porcentaje de humedad.

T_{10%}: Temperatura a la que se descompone el 10% de la muestra.

T_{máx}: Temperatura máxima de descomposición.

%Wp_{Tmáx}: Porcentaje masa perdido a la temperatura máxima.

T_i y T_f: Temperatura inicial y final de descomposición.

W_r: Masa resultante del proceso de descomposición.

6.5.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En el termograma de la figura 66 se compara la P4VP con la P4VP-Cr (VI), donde se puede observar que cuando estuvo en contacto con el Cr (VI) la T_g aumenta, así como su ΔT , que habla de la interacción del Cr (VI) con la matriz polimérica, disminuyendo la flexibilidad de la cadena. Por otra parte, esta interacción está dada por el ΔC_p , mostrado en la tabla 25, al aumentar justifica la fuerte interacción de Cr (VI) con el grupo piridínico.

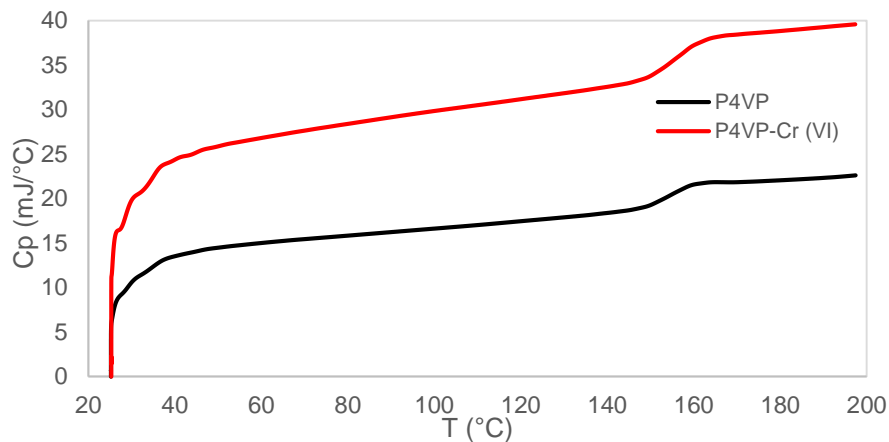


Figura 66. Termograma de la P4VP con y sin Cr (VI).

El termograma de la figura 67 muestra que la P4VPMet no muestra una señal correspondiente a una T_g debido a la funcionalización con el grupo metilo, y al estar en contacto con el Cr (VI) tampoco se alcanza a definir una T_g , de la misma forma tanto la P4VPSb como la P4VPSb-Cr (VI) no muestran una T_g , esto debido a que la movilidad en la cadena es aún menor que en los homopolímeros anteriores haciéndola más rígida, como se puede observaren el termograma de la figura 68.

Ambos polímeros no presentan lecturas en el DSC probablemente porque la rigidez de las moléculas es muy alta, por eso no se muestran resultados en la tabla 25 y ya que fueron imposibles de observar se puede suponer que las interacciones entre los sitios activos de las resinas y el Cr (VI) son fuertes por lo tanto la regeneración de las resinas será difícil.

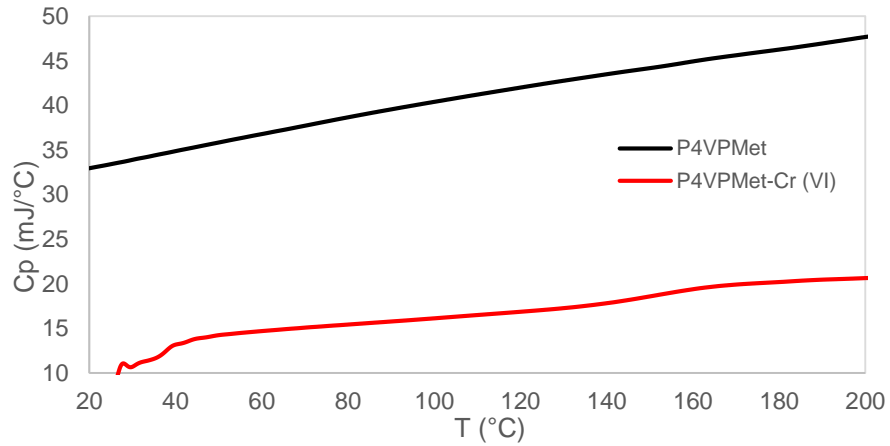


Figura 67. Termograma de la P4VPMet con y sin Cr (VI).

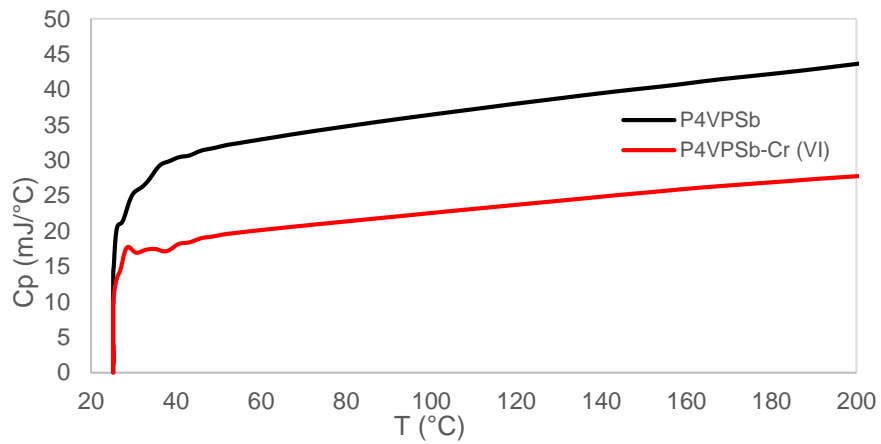


Figura 68. Termograma de la P4VPSb con y sin Cr (VI).

Tabla 25. Datos obtenidos del DSC de los polímeros de P4VP.

Polímero	T_g	T_1	T_2	ΔT_g	C_{p1}	C_{p2}	ΔC_p
P4VP	154.58	160.11	149.44	10.67	1.271	1.127	0.144
P4VP-Cr (VI)	157.8	149.5	162	12.5	2.827	3.168	0.341
P4VPMet							
P4VPMet-Cr (VI)							
P4VPSb							
P4VPSb-Cr (VI)							

T_g: Temperatura de transición vítrea.
C_p: Capacidad calorífica.

6.6 REGENERACIÓN

De las pruebas realizadas para elegir un anión capaz de sustituir al oxianión del Cr (VI), el H_2SO_4 y el HCl no lograron que las resinas se regeneraran, por otro lado, el NaOH regenera muy bien las resinas, pero sólo es posible por un ciclo ya que al pasar el segundo ciclo las resinas ya no adsorben el Cr (VI).

El anión que mejor funcionó fue el HClO_4 que es de mayor tamaño en comparación a los otros dos ácidos, por lo que su fuerza de atracción es más fuerte pero no tanto como la del NaOH ya que puede separarse de la resina para que ésta acepte nuevamente el Cr (VI).

Los resultados obtenidos de la regeneración se muestran en la tabla 26 e indican que la R16SAG puede regenerarse hasta 8 ciclos sin degradarse; sin embargo, en el ciclo 9 las perlas comienzan a cambiar de color beige a café lo que sugiere que la resina comienza a degradarse; la R16SAGMet no se logró regenerar ya que el yodo presente en la estructura de la resina se oxida, provocando un cambio de color desde el primer ciclo de amarillo a café rojizo, por lo cual no se continuaron los ciclos. La R16SAGSb disminuye la cantidad de Cr (VI) que adsorbe en el transcurso de los ciclos; sin embargo, físicamente no parece degradarse ya que presenta un mínimo cambio de color, con esto se esperaría que pudiera soportar más ciclos.

Tabla 26. Datos obtenidos de la regeneración de R16SAG, R16SAGMet y R16SAGSb.

Ciclo	R16SAG		R16SAGMet		R16SAGSb	
	Cr_{Ads} (ppm)	Cr_{Des} (ppm)	Cr_{Ads} (ppm)	Cr_{Des} (ppm)	Cr_{Ads} (ppm)	Cr_{Des} (ppm)
1	42.24	15.01	83.07	0	140.85	48.84
2	29.74	14.19	35.66	0	125.72	42.47
3	49.79	16.93	15.63	7.18	125.05	50.02
4	49.88	17.61	35.37	10.61	120.80	46.31
5	49.92	21.62			112.93	34.49
6	49.91	22.29			113.51	62.35
7	49.91	17.96			109.04	48.15
8	49.85	19.69			112.72	43.98
9	49.90	22.55			110.25	45.76

Comparando los resultados de las tres resinas con lo obtenido del análisis de las interacciones del Cr (VI) con las resinas se comprueba que la regeneración de la R16SAGSb es más difícil por las fuertes interacciones que tiene con el Cr (VI) ya que solo se regeneró un 36 %, seguido de la R16SAG que se logró regenerar un 45 % del Cr (VI) adsorbido y finalmente se esperaba que la R16SAGMet fuera más fácil de regenerar, pero debido a su degradación en los primeros ciclos no fue posible confirmar que las interacciones de esta resina con el Cr (VI) son las más débiles.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron una variedad de resinas mediante la técnica de polimerización en suspensión siendo la de mejor características R16SAG con diámetro promedio de 1 mm, en la que se utilizó un arreglo de tres propelas, una velocidad de agitación de 80 RPM y un porcentaje de PVA de 70 %.

Se funcionalizó R16SAG con yoduro de metilo (R16SAGMet) y con 1,3-propanosultona (R16SAGSb) con un porcentaje de funcionalización de 35 y 57 %.

Todas las resinas sintetizadas se ajustaron al modelo de isoterma de Langmuir indicando que la adsorción se produce sobre la monocapa de las resinas.

La funcionalización de las resinas aumentó su capacidad de adsorción de R16SAG de 17 mg/g a 62.111 mg/g en R16SAGMet y 178 mg/g en R16SAGSb.

Las pruebas de cinética demuestran la influencia que tiene el tamaño de la resina, la resina de 1 mm de diámetro (R16SAG) adsorbe hasta cuatro veces menos que la resina de 0.95 μm de diámetro (R2SAG).

Todas las resinas sintetizadas se ajustaron al modelo cinético de pseudo-segundo orden, el cual sugiere interacciones del tipo iónico entre los oxianiones del Cr (VI) y el copolímero (quimisorción).

Se regeneraron las resinas usando ácido perclórico, la R16SAG se regeneró un 45 %, la R16SAGSb un 35 % y la R16SAG 15 % debido a que el ión perclorato al ser de mayor tamaño presentó una interacción más fuerte con las resinas, lo que permitió el desplazamiento del oxianión de Cr (VI).

PERSPECTIVAS

Debido a los resultados obtenidos en el presente trabajo se recomienda que se realice un estudio más detallado sobre la regeneración de las resinas, así como continuar el estudio de las interacciones de las especies del cromo hexavalente con los sitios activos para poder encontrar un agente capaz de regenerar mejor las resinas.

Se recomienda que se prueben las resinas sintetizadas en este trabajo para la adsorción de otras especies de metales pesados.

BIBLIOGRAFÍAS

- [1] Lilian, A. A. (1998). *Curso de Toxicología Ambiental*. México: Limusa Noriega.
- [2] Arauzo, M., Rivera, M., Valladolid, M., Noreña, C., & Cedenilla, O. (2003). Contaminación por cromo en el agua intersticial, en el agua del cauce y en los sedimentos del río Jarama. *Limnetica*, 22(3-4), 87-100.
- [3] International Agency for Research on Cancer. (1990). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Chromium Nickel and Welding*. Lyon, France: World Health Organization.
- [4] NOM-002-SEMARNAT-1996. Diario Oficial de la Federación. México. 3 de junio de 1998. Recuperado de: <http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3295/1/nom-002-semarnat-1996.pdf>.
- [5] Chávez Porras, Á. (2010). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 9(17), 41-50.
- [6] Artunduaga Cuellar, O. F. (2015). Tratamientos para la remoción de cromo (VI) presente en aguas residuales. *NOVA*, 1(1), 66-73.
- [7] Wang, C.-C., Chen, C.-Y., & Chang, C.-Y. (2002). Synthesis of chelating resins with iminodiacetic acid and its wastewater treatment application. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(7), 1353-1362.
- [8] Pakade, V., Cukrowska, E., Darkwa, J., Torto, N., & Chimuka, L. (2011). Selective removal of chromium (VI) from sulphates and other metal anions using an ion-imprinted polymer. *Water SA*, 37(4), 529-538.

- [9] Zhao, D., SenGupta, A. K., & Stewart, L. (1998). Selective Removal of Cr(VI) Oxyanions with a New Anion Exchanger. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(11), 4383-4387.
- [10] Gan, D., Hu, W., Banerji, S. K., & Clevenger, T. E. (2001). Modified Poly(4-vinylpyridine) Coated Silica Gel. Fast Kinetics of Diffusion-Controlled Sorption of Chromium(VI). *I&EC Research*, 40(4), 1200-1204.
- [11] Neagu, V., Untea, I., Tudorache, E., & Orbeci, C. (2004). Sorption equilibrium of Cr(VI) ions by strong base anion exchangers with pyridine structures. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(4), 1957-1963.
- [12] Nodehi, A., Hajebrahimi, M., Parvazinia, M., Shahrokhi, M., & Abedini, H. (2011). Correlations for prediction of specific surface area and bulk and apparent densities of porous styrene-divinylbenzene copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(4), 1942-1949.
- [13] Ortiz-Palacios, J., Cardoso, J., & Manero, O. (2008). Production of macroporous resins for heavy-metal removal. I. Nonfunctionalized polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(4), 2203-2210.
- [14] Ortiz-Palacios, J., Cardoso, J., & Manero, O. (2008). Production of microporous resins for heavy-metal removal. II. Functionalized polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(6), 3644-3653.
- [15] De la Cruz Morales, M. (2016). *Funcionalización de resinas copoliméricas de 4VP-DVB con grupos sulfobetáinicos y metálicos para su evaluación en la remoción de metales pesados* (Tesis que para obtener el título de Ingeniero Químico). UNAM, México.
- [16] Alvarado, L., & Chen, A. (2014). Electrodeionization: Principles, Strategies and Applications. *Electrochimica Acta*, 132(20), 583-597.
- [17] Lu, H., Wang, J., Bu, S., & Fu, L. (2011). Influence of Resin Particle Size Distribution on the Performance of Electrodeionization Process for Ni²⁺ Removal from

Synthetic Wastewater. *Journal Separation Science and Technology*, 46(3), 404-408

- [18] Ureta Barrón, E. (1989). *Polímeros Estructura, Propiedades y Aplicaciones*. México: Limusa Noriega.
- [19] Angulo Sánchez, J. L. (1994). *Caracterización Fisicoquímica de los Polímeros*. México: Limusa Noriega.
- [20] Manas, C. (2006). *Introduction to Polymer Science and Chemistry*. United States of America: Taylor & Francis Group.
- [21] Callister, W. D. (2007). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales 2*. España: Reverté.
- Billmeyer, F. W. (2004). *Ciencia de los Polímeros*. España: Reverté.
- [22] Sherrington, D. C. (1998). Preparation, structure and morphology of polymer supports. *ChemComm*, 21(1), 2275-2286.
- [23] Alba Fuentes, R. (2010). *Estudio de parámetros que influyen en la polimerización en suspensión de estireno* (Tesis que para obtener el título de Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander, Colombia.
- [24] Colina Irazábal, M. L. (s. f.) *Mezclado de alimentos fluidos*. Recuperado de: http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/mlci/mezclado_fluidos.pdf. UAM-I.
- [25] McCabe, W. L., & Smith, J. C. (2003). *Operaciones Básicas de Ingeniería Química*. España: Reverté.
- [26] Rempp, P., & Merrill, E. W. (1991). *Polymer Synthesis*. United States of America: Hüthig & Wepf.
- [27] Loreda Blanco, S. A. (2005). El proceso de polimerización por suspensión inversa del ácido acrílico y acrilamida. *Ingeniería e Investigación*, 25(1), 63-71.

- [28] Urquiza Moreno, M. G., Martínez Palacios, J. L., & Villareal Arellano, H. R. (1999) Evaluación de métodos para determinar coeficientes de adsorción de metales (cadmio) en el suelo. Recuperado de: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/impactos/peru/mexiaa039.pdf>. UNAM.
- [29] Huerta Ochoa, S. (s. f.) *Adsorción*. Recuperado de: <http://sgpwe.izt.uam.mx/files/users/uami/sho/Adsorcion.pdf>. UAM-I
- [30] Ho, Y. S., Porter, J. F., & McKay, G. (2002). Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 141(1-4), 1-33.
- [31] Herrejón Figueroa, M. L., Limón Rodríguez, B., & Martínez Miranda, V. (2008). Cinética e isothermas de adsorción de Pb(II) en suelo de Monterrey. *Ingenierías*, 11(41), 24-31.
- [32] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
- [33] Vadivelan, V., & Vasanth Kumar, K. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(1), 90-100.
- [34] Castro, S., Cerda, R., Betanco, N., Canelo, F., López, X., García, A., & Benavente, M. (2013). Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd(II), Ni(II) y Cr(VI) usando quitosano y quitosano modificado con cobre. *NEXO Revista Científica*, 26(2), 56-68.
- [35] Figueroa, D., Moreno, A., & Hormaza, A. (2015). Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos de adsorción de rojo 40 sobre tuza de maíz. *Ingenierías Universidad de Medellín*, 14(26), 105-120.
- [36] Armijo, C. (2016). Modelamiento matemático de la adsorción e intercambio iónico en columnas de lecho fijo. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 19(2), 77-95.

- [37] García Asenjo, N. (2014). *Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales* (Tesis que para obtener el grado de Doctor). Universidad de Oviedo, España.
- [38] Pinzón-Bedoya, M. L., & Vera Villamizar, L. E. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr(III) usando cáscara de naranja. *Dyna*, 76(160), 95-106.
- [39] Ho, Y.-S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 681-689.
- [40] Miller, W. S., Castagna, C. J., & Pieper, A. W. (2009). Understanding Ion-Exchange Resins For Water Treatment Systems. *GE Water & Process Technologies*, 1-13.
- [41] Wheaton, R. M., & Lefevre, L. J. (2000). Ion Exchange Resins Fundamentals of Ion Exchange. *DOW Liquid Separations*.
- [42] Díez Salvador, S. (1994). *Estudio, desarrollo y caracterización de resinas quelatantes de iones metálicos. Aplicación en sistemas de impacto ambiental y en el diseño de nuevos métodos cromatográficos* (Tesis que para obtener el grado de Doctor). Universidad Autónoma de Barcelona, España.
- [43] Sánchez Ruiz, C. (2015). Intercambio Iónico. Fichas Técnicas de Etapas de Proceso de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales de la Industria Textil. *Water and Enviromental Engineering Group*, 1-28. Recuperado de: <https://es.scribd.com/document/346743611/FT-TER-006-INTERCAMBIO-IONICO-A201515-pdf>.
- [44] Hernández Muñoz, J. (2011). *Estudio del efecto de nanopartículas de arcilla atapulgita en compuestos a base de politereftalato de etileno* (Tesis que para obtener el título de Ingeniero Mecánico). UNAM, México.
- [45] Cajicá Muñoz, C. A. (2010). *Remoción de ácidos nafténicos de un jet1A utilizando columnas de intercambio iónico* (Tesis que para obtener el grado de Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander, Colombia.

- [46] Hernández, G. (2010). *Espectroscopía de infrarrojo*. Química Orgánica. Recuperado de: <http://www.quimicaorganica.org/espectroscopia-infrarroja/775-el-espectro-de-infrarrojo.html>.
- [47] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1992). *Principios de Análisis Instrumental*. Madrid, España: McGraw-Hill.
- [48] Mata Segarra, M. J., Encinar Calvo, C., & Maldonado Gavilán, N. (2008). Unidad de Análisis Térmico. Recuperado de: https://www.uam.es/ss/Satellite/es/1242668322022/1242666562032/UAM_Laboratorio_FA/laboratorio/Laboratorio_de_Analisis_Termico.htm. Universidad Autónoma de Madrid.
- [49] Coello Ortiz, V. C., & Garcés Barcia, C. C. (2012). *Análisis de propiedades térmicas durante gelatinización de tres variantes de arroz INIAP aplicando el calorímetro diferencial de barrido (DSC)* (Tesis para obtener el título de Ingeniera en Alimentos). Escuela Superior Politécnica del Litoral, Ecuador.
- [50] Cerrada García, M. L. (1995). *Propiedades mecánicas. Comportamiento viscoelástico y anisotropía de copolímeros de alcohol vinílico y etileno* (Tesis que para obtener el grado de Doctor). Universidad Complutense de Madrid, España.
- [49] NMX-AA-044-SCFI-2014. Diario Oficial de la Federación. México. 13 de enero de 2015. Recuperado de: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166148/nmx-aa-044-scfi-2014.pdf>.
- [50] Method 3500-Cr B "Colorimetric Method", Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, United States of America. 2012. Recuperado de: <https://www.standardmethods.org/store/ProductView.cfm?ProductID=222>.
- [51] Plazinski, W., Rudzinski, W., & Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1), 2-13.

ANEXOS

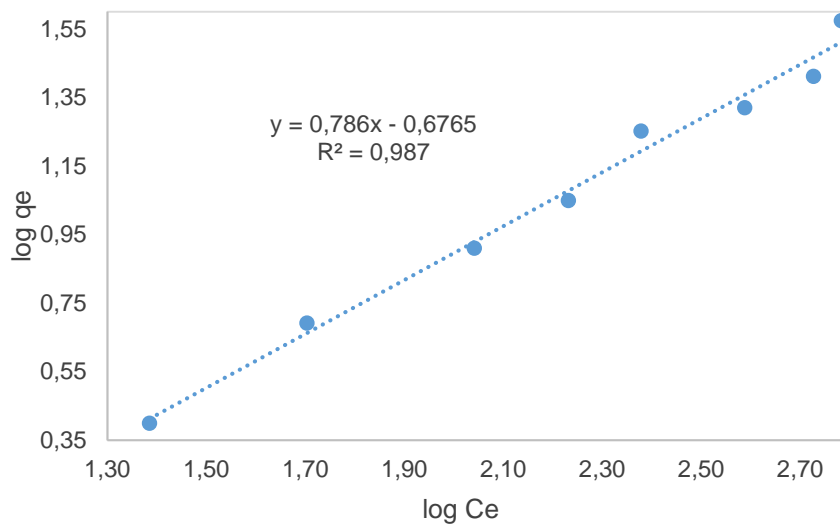


Figura A1. Isoterma de Freundlich de R2SAG.

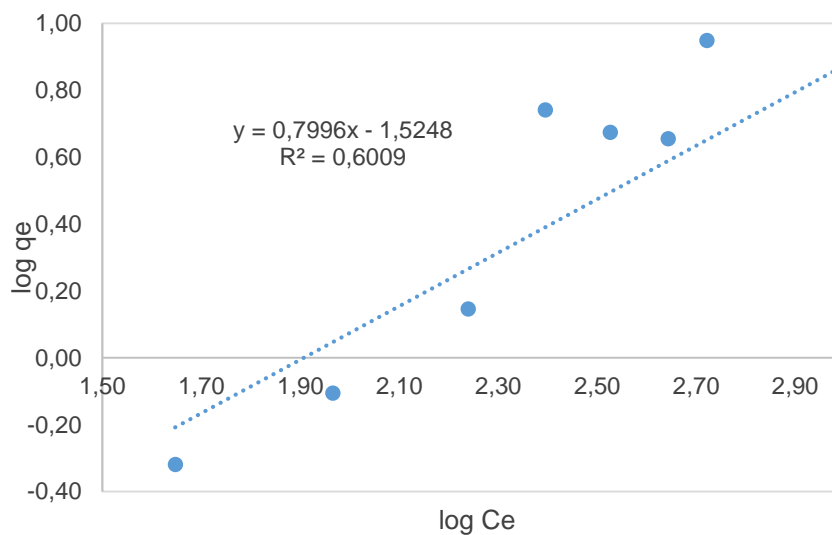


Figura A2. Isoterma de Freundlich de R16SAG.

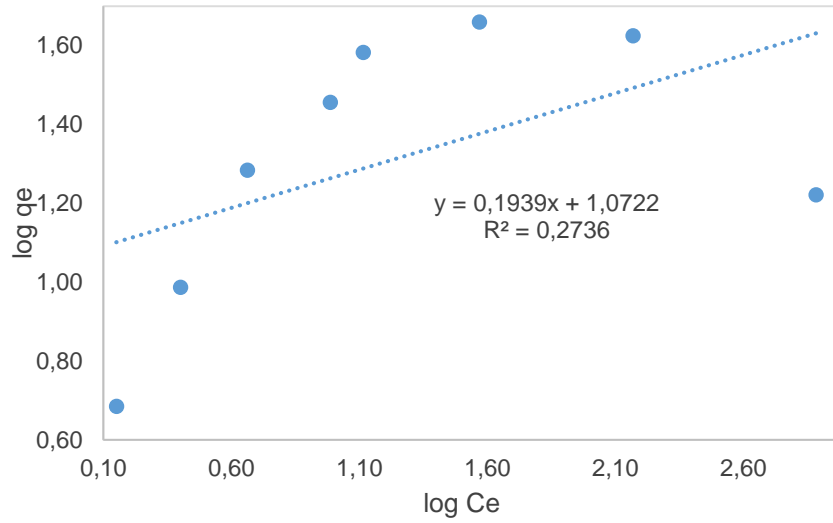


Figura A3. Isoterma de Freundlich de R16SAGMet.

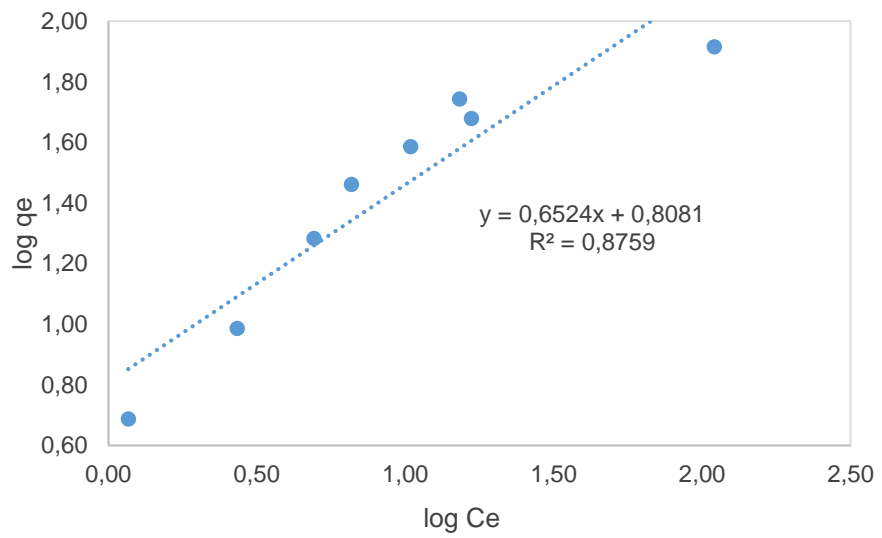


Figura A4. Isoterma de Freundlich de R16SAGSb.

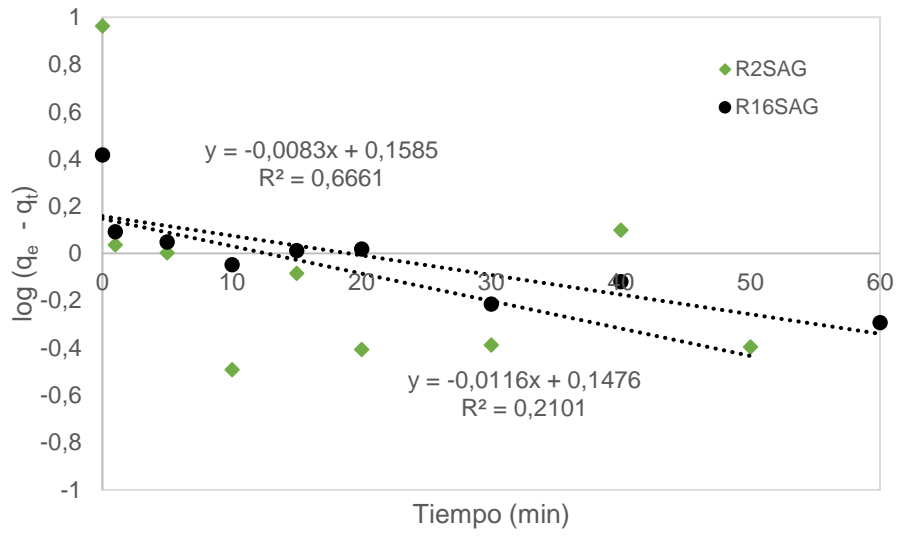


Figura A5. Modelo de Lagergren para la R2SAG y R16SAG.

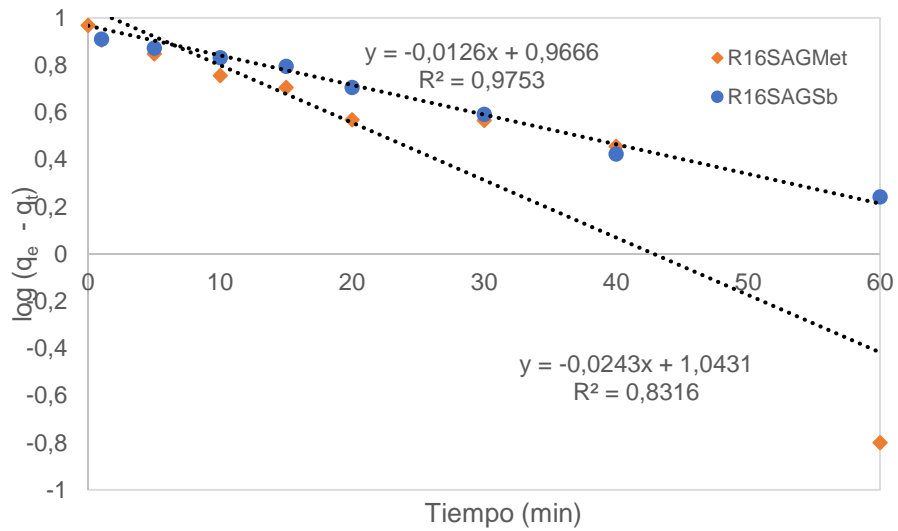


Figura A6. Modelo de Lagergren para la R16SAGMet y R16SAGSb.