



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

REMOCIÓN DE ARSÉNICO (V) PRESENTE EN AGUA SINTÉTICA
MEDIANTE EL USO DE COPOLÍMEROS ENTRECruzADOS COMO
ADSORBENTES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

YVÁN DE JESÚS ÁLVAREZ TAMAYO

DIRECTORA: DRA. MA. DE LOURDES JUDITH CARDOSO MARTÍNEZ

ASESORA: DRA. ELOISA ANLEU AVILA

CIUDAD DE MÉXICO

2018



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 quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a las asesoras de este trabajo de tesis Dra. Judith Cardoso Martínez y Dra. Eloisa Anleu Avila, por sus enseñanzas y su apoyo incondicional con el que me alentaron en todo momento.

A mis padres Mario Álvarez Nájera y Rosa Tamayo Beltrán, pues ellos fueron la principal motivación en la construcción de mi vida profesional, gracias por su apoyo y por enseñarme a nunca rendirme. Gracias por acompañarme en todo momento durante todos estos años.

A los compañeros de laboratorio Sarah, Giovanni, Ángel, Dulce, Daniel que estuvieron en todo momento para brindarme un buen consejo.

A mí amada Universidad Nacional Autónoma de México y en especial a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza donde realice mis estudios de Licenciatura.

A mi familia que siempre ha estado presente en mi vida, y me ha motivado a seguir adelante. Gracias por todo su cariño.

A la Universidad Autónoma Metropolitana por permitirme acceder a sus instalaciones para el desarrollo de este proyecto.

A CONACYT por el financiamiento del proyecto CB-2013/220232, con el cual se logró realizar este trabajo de tesis.

Quiero expresar un extenso agradecimiento a Perkin Elmer México por los cursos impartidos que fueron un factor clave para la culminación de esta tesis.

Al responsable del laboratorio de microscopia electrónica de barrido ubicado en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa ya que sin sus aportaciones no hubiera sido posible culminar este proyecto.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	3
RESUMEN	6
INTRODUCCIÓN	8
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO	10
1.1 Generalidades de los polímeros	10
1.1.1 Definición de polímero	10
1.1.2 Polimerización en suspensión.....	12
1.1.3 Polimerización en cadena por radicales libres	14
1.2 Polímeros adsorbentes para eliminar metales pesados de soluciones acuosas	16
1.2.1 Polímeros cargados con grupos funcionales.....	16
1.2.2 Nanopartículas de hierro cargados en soportes poliméricos.....	17
1.3 Técnicas instrumentales de caracterización	17
1.3.1 Espectroscopia infrarroja (IR)	17
1.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	19
1.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	20
1.3.4 Espectrofotómetro de absorción atómica.....	20
1.4 Arsénico	22
1.4.1 Efectos a la salud	23
1.4.2 Legislación Nacional y Normatividad	24
1.5 Adsorción	25
1.5.1 Definición de adsorción	25
1.5.2 Equilibrio de adsorción	26
1.5.3 Isotermas de adsorción	26
1.5.3.1 Isoterma de Langmuir.....	26
1.5.3.2 Isoterma de Freundlich	27
1.5.3.3 Isoterma de Redlich Peterson	28
1.6 Objetivos e Hipótesis	29

1.6.1 Objetivo general.....	29
1.6.2 Objetivos específicos	29
1.6.3 Hipótesis	30
CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL.....	31
2.1 Materiales, reactivos y equipos.....	31
2.2 Síntesis del copolímero CSAG	33
2.2.1 Funcionalización del copolímero CSAG con yoduro de metilo.....	35
2.2.2 Caracterización del copolímero CSAG y CSAG-MET	36
2.2.2.1 Espectroscopia infrarroja	36
2.2.2.2 Análisis Termogravimétrico	36
2.2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	37
2.3 Síntesis del copolímero CAT.....	37
2.3.1 Formación del oxihidróxido de hierro (III) en el copolímero CAT.....	39
2.3.2 Caracterización de los copolímeros CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6	42
2.3.2.1 Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	42
2.3.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	42
2.3.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	42
2.4 Preparación del agua sintética con arsénico	43
2.5 Pruebas de adsorción	43
2.6 Procedimiento para el análisis de arsénico	44
2.7 Isotermas de adsorción	46
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
3.1 Materiales y equipos	48
3.2 Síntesis de los copolímero CSAG.....	48
3.2.1 Funcionalización del copolímero CSAG con yoduro de metilo.....	50
3.2.2 Caracterización de los copolímeros CSAG y CSAG-MET	51
3.2.2.1 Espectroscopia infrarroja	51
3.2.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	52
3.2.2.3 Microscopia electrónica de barrido	54
3.3 Síntesis del copolímero CAT.....	56
3.3.1 Formación del oxihidróxido de hierro (III) en el copolímero CAT.....	57

3.3.2 Caracterización de los copolímeros CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6	60
3.3.2.1 Espectroscopia infrarroja	60
3.3.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	61
3.3.2.3 Microscopía electrónica de barrido	62
3.4 Preparación del agua sintética con arsénico	67
3.5 Pruebas de adsorción	68
3.6 Resultados del análisis de arsénico	69
3.7 Isotermas de adsorción con arsénico	73
CONCLUSIONES	83
5. BIBLIOGRAFÍA	85

RESUMEN

En la presente tesis se sintetizaron dos tipos de polímeros entrecruzados, en uno de ellos se utilizó la 4-vinilpiridina (4VP) y en el otro el cloruro de 4-vinilbencilo (4VBC); en ambos casos se utilizó el divinilbenceno (DVB) como agente entrecruzante. El que contiene 4VP se le llama CSAG y al que contiene 4VBC se le da el nombre de CAT, del CSAG una parte fue funcionalizada con yoduro de metilo y se le denomina CSAG-MET. Del CAT se tomaron dos cantidades iguales en gramos, que por separado fueron tratadas primero con la misma cantidad de $ZnCl_2$, y después con una solución de $FeCl_3$ al 4% y al 6%, respectivamente, y por último un tratamiento con NaOH al 5% con el objetivo de formar el oxihidróxido de hierro (III) dentro del copolímero. A la parte que se trató con la solución de $FeCl_3$ al 4% se le etiquetó como CAT-HFO4 y la que se trató con la solución de $FeCl_3$ al 6% se le designó como CAT-HFO6. Cada material sintetizado fue caracterizado por las técnicas de espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se realizó el estudio de adsorción de arsénico con los materiales CSAG-MET, CAT-HFO4, CAT-HFO6 y dos resinas comerciales Amberlita y RESINTECH, a partir de una solución de arsénico sintética a diferentes concentraciones de 5 a 50 mg/L. Con los datos experimentales obtenidos de los estudios de adsorción se realizó un gráfico de q_e vs C_e , donde q_e es la cantidad de arsénico adsorbido por peso de adsorbente y C_e es la concentración al equilibrio cuando el polímero llega a la saturación donde ya no es capaz de adsorber más arsénico, para analizar la dispersión de los puntos, aplicando el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson. Para determinar a qué modelo se ajustó la isoterma experimental, se

usaron tres métodos de análisis de error: el coeficiente de correlación (R^2), la suma de errores de la raíz residual (RMSE) y chi-cuadrada (χ^2); cuando el valor de R^2 se aproxima a 1 significa que hay un buen ajuste, mientras que un valor pequeño de RMSE y χ^2 indican que existe una mejor adaptación al modelo matemático. A los resultados de la adsorción de los copolímeros hacia el arsénico se les aplicaron los tres modelos de isothermas de adsorción y en cada caso se determinaron los tres criterios de análisis de error para cada modelo; sin embargo, se tomó como criterio de un buen ajuste el valor de χ^2 . El resultado de esta consideración mostró claramente que el mejor ajuste de los datos experimentales fue con la ecuación de Redlich Peterson, la cual contiene a los modelos de Langmuir y Freundlich en el límite: cuando la constante de Redlich Peterson (β_{RP}) que esta como exponente en C_e del modelo tiende a 1 en la ecuación de la Redlich Peterson, la ecuación se aproxima a la condición de Langmuir y por este motivo se pudo determinar la capacidad máxima de adsorción; el mismo comportamiento lo presentaron las resinas comerciales. Las resinas que se sintetizaron tienen valores de capacidad de adsorción cercanos a los que presentaron las resinas comerciales.

INTRODUCCIÓN

La exposición prolongada y la ingesta de agua contaminada con arsénico, tanto de aguas naturales como de las provenientes de actividades antrópicas generadas en las industrias: minera, fundición de metales, formulación de pesticidas y conservantes de la madera, entre otras, pueden causar varios problemas de salud al ser humano, como el cáncer de piel, pulmón, vejiga y riñón, también trastornos neurológicos, debilidad muscular, pérdida del apetito y náuseas, así como cambios en la pigmentación y engrosamiento de la piel (hiperqueratosis)[1].

En la actualidad se han desarrollado varios métodos para remover trazas de arsénico mediante su adsorción por materiales sólidos, siendo de nuestro interés los polímeros adsorbentes entrecruzados con divinilbenceno e hiperentrecruzados con $ZnCl_2$ como catalizador.

La presente tesis está organizada en 3 capítulos los cuales se mencionarán a continuación:

En el capítulo 1 se encuentra el marco teórico, que sirvió de apoyo para la planeación y el desarrollo del proyecto de tesis. Además se presentan tanto el objetivo general, los objetivos específicos así como la hipótesis.

En el capítulo 2 se describe la parte experimental aplicada tanto en la síntesis de los copolímeros obtenidos por polimerización en suspensión por radicales libres, así como su caracterización y aplicación en la remoción de arsénico. Cabe destacar que en colaboración con un estudiante de posgrado se trabajó en poner en marcha el equipo de absorción atómica por la técnica horno de grafito que estaba inhabilitado, para determinar la cantidad de arsénico adsorbido.

Los resultados de la síntesis, caracterización y pruebas de adsorción de los copolímeros obtenidos, así como el análisis de los mismos, están contenidos en el capítulo 3.

Por último se dan las conclusiones que se obtuvieron durante el trabajo de tesis.

CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO

1.1 Generalidades de los polímeros

1.1.1 Definición de polímero

Se define a un polímero como una cadena de monómeros individuales, ligados entre sí en una configuración lineal o ramificada, algunos contienen grupos funcionales unidos a lo largo de la cadena por enlaces covalentes que pueden poseer cargas: negativa (polímeros aniónicos), carga positiva (polímeros catiónicos) o una carga neutra [2].

A la reacción química para enlazar monómeros y formar un polímero se le conoce como polimerización, el grado de polimerización puede variar de 10^4 a 10^6 unidades en su estructura molecular; además puede contener diversos tipos de unidades monoméricas en su cadena.

Un polímero que contiene un solo tipo de monómero es llamado Homopolímero.

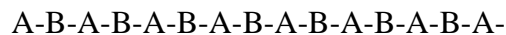


Homopolímero

Por otro lado, el polímero que contiene dos tipos de monómeros es llamado copolímero, si el monómero A se polimeriza con un monómero B, el polímero puede tener una gama de tipos de distribución, tal como se muestra en los siguientes casos:



Copolímero aleatorio

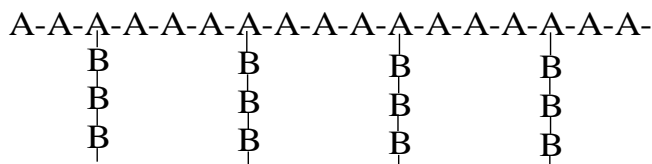


Copolímero alternado



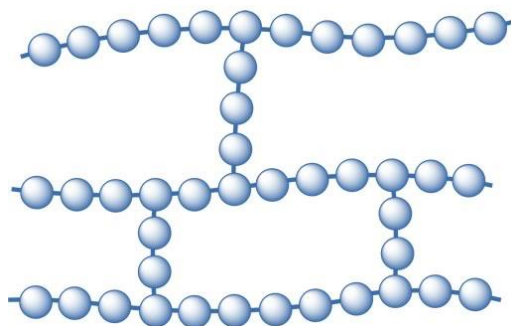
Copolímero en bloques

En los copolímeros anteriores la polimerización se lleva a cabo en forma lineal y existen otros casos en los que se pueden obtener copolímeros de injerto como se muestra a continuación:



Copolímeros de injerto

Otra clasificación de los copolímeros son los llamados entrecruzados que consisten en una matriz polimérica reticulada por la acción de un agente entrecruzante, los cuales cuentan con muchas aplicaciones como en columnas de intercambio iónico, celdas de membranas y catálisis. Un ejemplo de agente entrecruzante es el divinilbenceno que tiene dos grupos funcionales que pueden reaccionar con otros monómeros para generar un polímero insoluble con mayor estabilidad mecánica.



Copolímero entrecruzado

Por otro lado, de todas las técnicas existentes para sintetizar polímeros, solo se hará referencia a la polimerización en suspensión por radicales libres, que fue la utilizada en este trabajo.

1.1.2 Polimerización en suspensión

Es una técnica que permite producir, con bastante facilidad, partículas altamente reproducibles en términos de forma, tamaño y uniformidad; así mismo, esta tecnología se utiliza tanto a escala laboratorio como a escala industrial debido a su bajo costo y posibilidades de escalado [3], [4].

Típicamente, una mezcla de monómeros se dispersa en forma de gotas esféricas (fase dispersa) en un exceso de una fase acuosa (fase continua) donde los monómeros son inmiscibles en la fase acuosa. En general, la mezcla de reacción contiene una fuente de radicales libres (iniciador) y específicamente la fase acuosa contiene un agente de suspensión que ayuda a mantener separadas las gotas de monómero orgánico. La suspensión se mantiene estable mediante agitación constante y la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 60-80 °C [5], [6], [7]. A medida que avanza la reacción las gotas de monómero se convierten gradualmente en pequeñas esferas sólidas que corresponden a las

partículas de polímero (Ver Figura 1). Al terminar la reacción el producto obtenido se tamiza para separar las esferas en diferentes tamaños [4].

La ventaja de la polimerización en suspensión es la facilidad de eliminación del calor a través del medio de suspensión acuoso de baja viscosidad. Este sistema es especialmente útil para polimerizaciones como las de cloruro de vinilo, metacrilato de metilo y estireno con un iniciador de radicales libres adecuado.

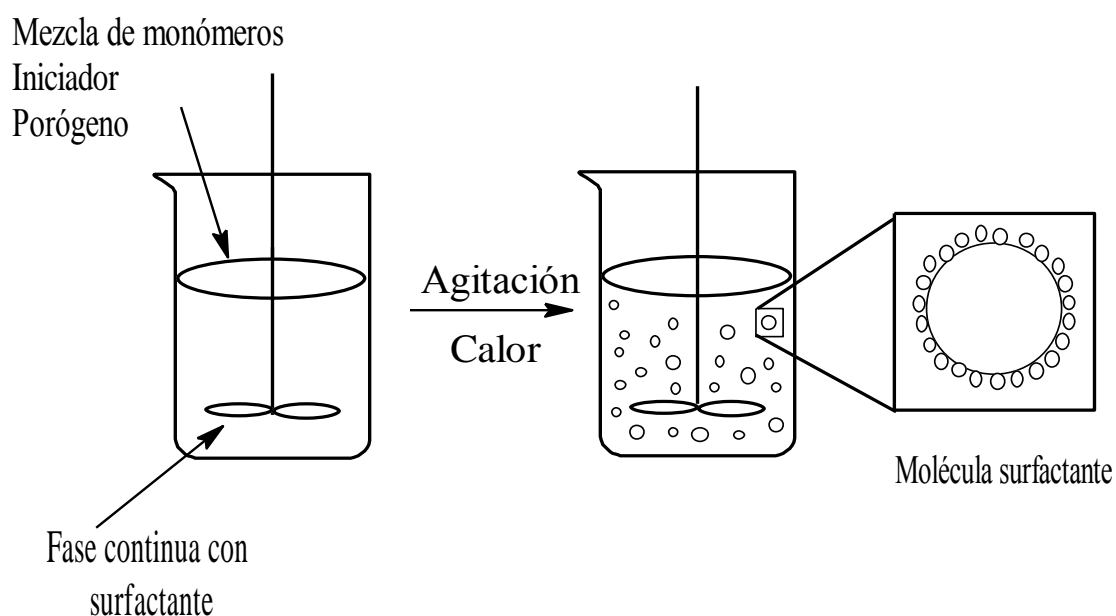


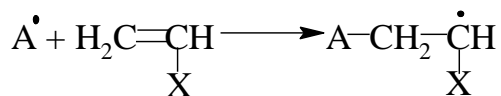
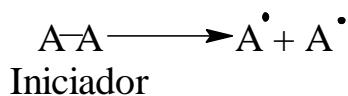
Figura 1 Producción de esferas mediante polimerización en suspensión

1.1.3 Polimerización en cadena por radicales libres

En la polimerización por reacción en cadena hay una serie de reacciones, en cada una se consume una partícula reactiva y se genera otra similar de modo que cada reacción individual depende de otra previa. La reacción requiere de la introducción de iniciadores, como son los generadores de radicales libres, altamente estables en la mezcla de monómeros. En este tipo de polimerización por radicales libres son esenciales tres etapas para la formación de un polímero de cierto peso molecular: iniciación, propagación, terminación.

Etapas de iniciación

En esta etapa en el iniciador se crea un centro "activo" llamado radical libre, que reacciona con el monómero produciendo el monómero radical, tal como se muestra en las siguientes reacciones:



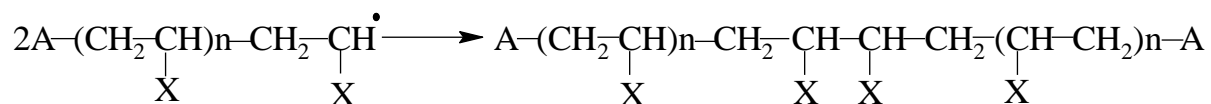
Etapas de propagación

La propagación es la etapa en la cual se adicionan de una en una las moléculas de monómero en el extremo de una cadena en crecimiento, este proceso por lo general es muy rápido de acuerdo a la siguiente reacción:

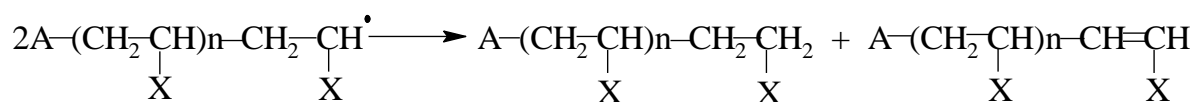


Etapa de terminación

La etapa de terminación es la desaparición de todos los centros "activos" mediante dos tipos de reacción; en la primera se lleva a cabo la combinación de todos los radicales entre sí, como se muestra a continuación:



En la segunda reacción, participan dos cadenas poliméricas de diferente tamaño, donde una de ellas pierde un hidrógeno generando un doble enlace y la otra cadena recibe el hidrógeno eliminando el centro activo, como se muestra a continuación:



Una desventaja importante que presenta este tipo de reacciones es la amplia distribución de pesos moleculares en productos poliméricos; lo anterior se debe a que el control sobre el crecimiento de las cadenas es limitado [8], [9].

1.2 Polímeros adsorbentes para eliminar metales pesados de soluciones acuosas

1.2.1 Polímeros cargados con grupos funcionales

Dentro de los materiales desarrollados para la remoción de arsénico se encuentran los polímeros orgánicos, los cuales tienen un grupo funcional que puede remover metales pesados de soluciones acuosas; estos polímeros se sintetizan mediante un proceso de polimerización en suspensión para obtenerlos en forma esférica y tengan un diámetro de partícula que se encuentre en un intervalo de 0.3 a 1.2 mm.

En el proceso de síntesis, la polimerización se lleva a cabo mediante el mecanismo por radicales libres haciendo reaccionar un monómero orgánico con un agente entrecruzante para generar la matriz polimérica, que será insoluble en el medio de reacción y tendrá una mayor estabilidad mecánica. Cabe mencionar que la reacción transcurre en la presencia de un porógeno que al ser solvatado por la cadena polimérica, y después removido de ella, deja una serie de espacios vacíos llamados poros, afectando la estructura del copolímero que se identifica como polímero precursor, que puede ser modificado o funcionalizado, mediante una reacción del grupo químico específico presente en la cadena polimérica con un reactivo externo, obteniéndose un copolímero funcionalizado.

1.2.2 Nanopartículas de hierro cargados en soportes poliméricos

En general, se sabe que algunos metales pesados disueltos en aguas contaminadas pueden adsorberse preferiblemente con oxihidróxidos de hierro (III) [10-16], ya que son económicos y químicamente estables en el intervalo de pH de 4.5 a 14, estos materiales regularmente son partículas finas o ultra finas, por lo cual se denominan nanopartículas que no pueden ser usadas en columnas de lecho fijo, o cualquier otro sistema de flujo, debido a la caída de presión excesiva y a la baja rigidez mecánica. Si estas nanopartículas se colocan en soportes poliméricos, estos materiales brindan nuevas oportunidades en la remoción de metales pesados donde se considera que las nanopartículas mantienen sus propiedades de adsorción mientras que la matriz polimérica ofrece buenas propiedades mecánicas [17]. Cuando al polímero precursor se le permite entrar en contacto con un catalizador, tal como el cloruro de zinc ($ZnCl_2$), se favorece la reacción de hiperentrecruzamiento con el propósito de generar nuevos poros en la resina, donde las nanopartículas de hierro se sintetizan, dando lugar a un incremento del área superficial. En los poros antes mencionados es posible que se deposite el cloruro férrico ($FeCl_3$) para su posterior oxidación donde el cloro es sustituido con el oxígeno dando lugar a la formación de las nanopartículas de hierro (oxihidróxidos de hierro III).

1.3 Técnicas instrumentales de caracterización

1.3.1 Espectroscopia infrarroja (IR)

La radiación infrarroja se utiliza para realizar el estudio de las vibraciones de los enlaces covalentes en polímeros, donde debe cumplirse la condición de que en ellos debe de haber

un cambio en el momento dipolar durante la vibración de este enlace; el espectrofotómetro muestra este cambio del momento dipolar como varias bandas que se presentan en gráficos conocidos como espectros, en los que en la abscisa se da el número de onda (cm^{-1}) y en la ordenada la cantidad de luz absorbida, en porcentaje de transmitancia (% T) o absorbancia (A). Por ejemplo, en la figura 2 se presentan los intervalos de número de onda (cm^{-1}) de la vibración del enlace presente en el grupo funcional de compuestos orgánicos.

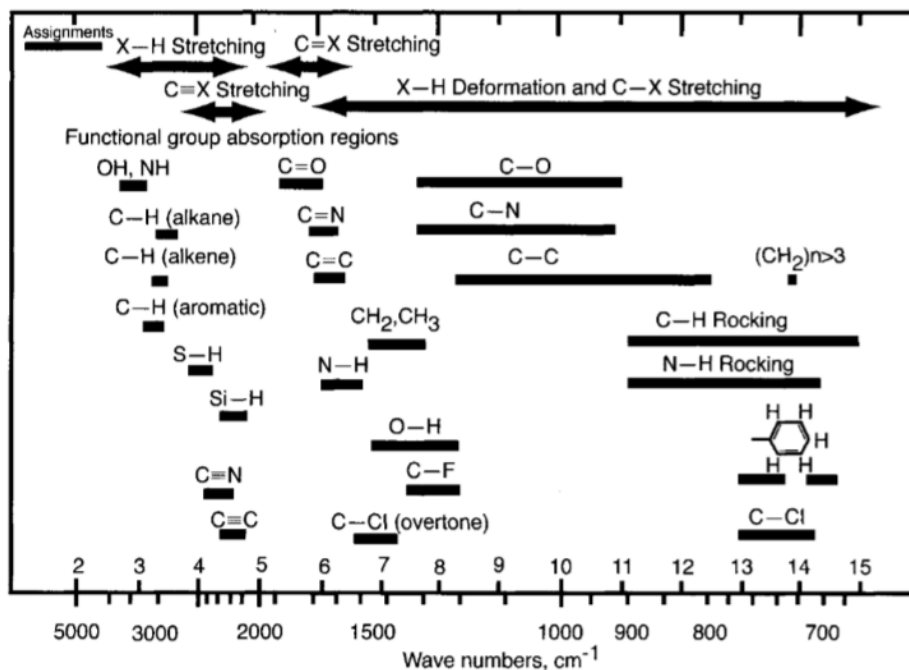


Figura 2 Intervalos de número de onda de absorción infrarroja característicos los grupos funcionales

1.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El TGA es una técnica que se basa en la determinación de la pérdida de masa que experimenta una muestra al ser sometida a una rampa de calentamiento; la medición se lleva a cabo en atmósferas perfectamente controladas, habitualmente nitrógeno (condiciones inertes) o bien aire u oxígeno (condiciones oxidativas) [18].

Los resultados de esta técnica se presentan en gráficos llamados termogramas, en los que la ordenada se encuentra el porcentaje en peso y en la abscisa se encuentra la temperatura. La figura 3 muestra un ejemplo típico de termograma junto con los fenómenos más habituales que se pueden interpretar en este tipo de gráficos [18].

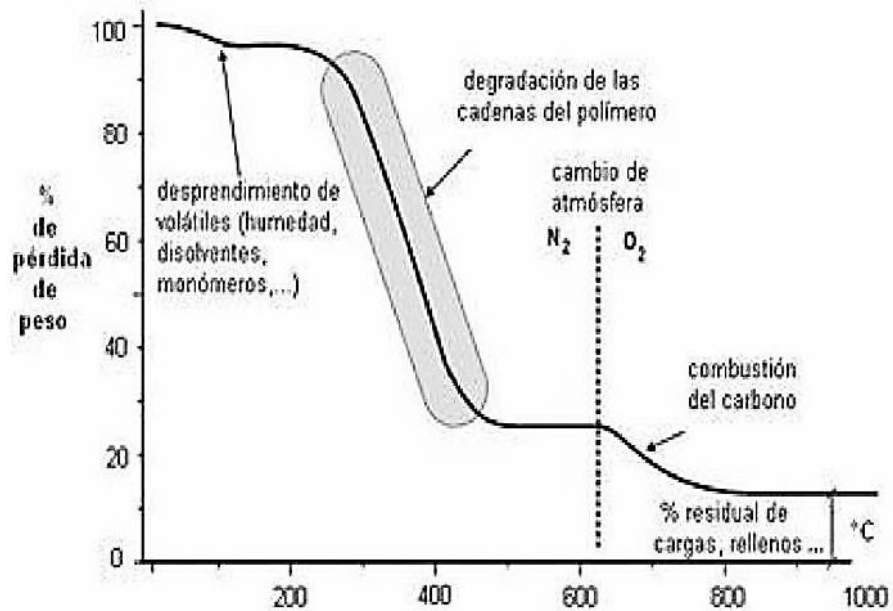


Figura 3 Ejemplo típico de un termograma para un polímero

1.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En microscopia electrónica de barrido (SEM), la muestra se recubre con una capa delgada de oro y se barre con los electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, visualizadas en una pantalla de rayos catódicos. Esta técnica permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, los lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie. La información que se obtiene son imágenes de la superficie de la muestra mostrando su topología.

1.3.4 Espectrofotómetro de absorción atómica

El espectrofotómetro de absorción atómica es un equipo capaz de determinar trazas de arsénico en el orden de partes por billón, lo cual se considera una técnica muy sensible y bastante costosa. Este instrumento está constituido de una aguja de inyección que tiene la función de suministrar la muestra en el horno, un “autosampler” donde se colocan las muestras de agua con arsénico, un sistema de calentamiento donde se encuentra el horno de grafito que es el encargado de atomizar la muestra a analizar, así como un panel de lámparas que están construidas de diversos elementos, donde se encuentra específicamente la lámpara de arsénico, que está construida de una pequeña proporción de gas del mismo y que además tiene la función de determinar la concentración presente en la muestra a analizar. En la figura 4 se muestra el espectrofotómetro modelo AAnalyst 700 que se utilizó para el desarrollo de esta tesis.

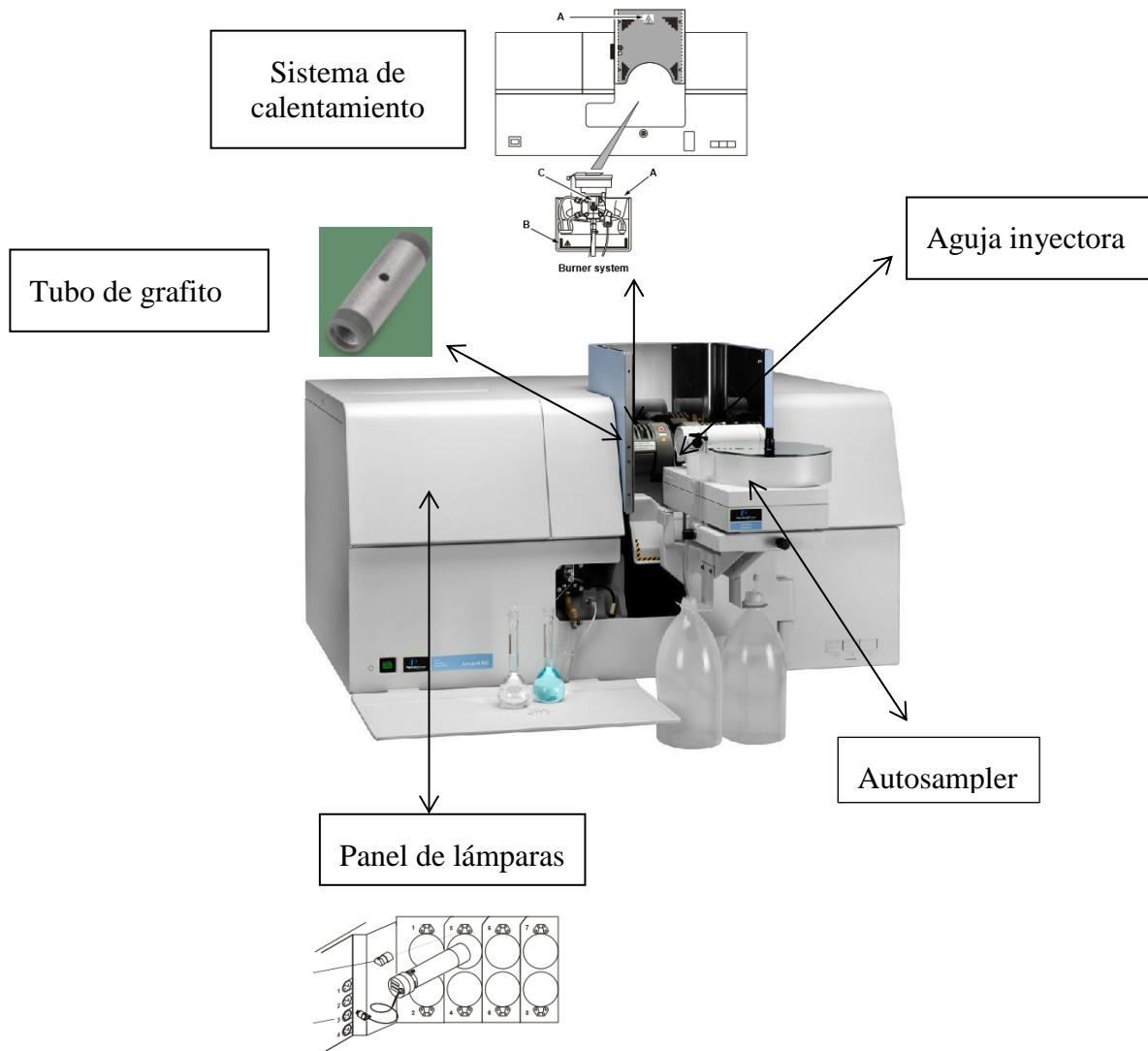


Figura 4 Espectrofotómetro de absorción atómica modelo AAnalyst 700

1.4 Arsénico

El arsénico (número atómico 33) es un elemento que ocupa el vigésimo lugar en abundancia natural, que comprende aproximadamente el 0.00005% de la corteza terrestre, el catorceavo en el agua de mar y el doceavo en el cuerpo humano [19]. El arsénico presente en el medio ambiente proviene de fuentes naturales, generalmente asociadas a procesos geológicos, como la meteorización a partir de rocas parentales o las emisiones volcánicas; también puede originarse de actividades antropogénicas como la minería, fundición de metales, o su uso en fórmulas de pesticidas y conservantes de la madera.

Los niveles de arsénico en el ambiente son variables, ya que puede unirse a partículas y cambiar de estado de oxidación al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas del aire, del agua o del suelo, o por acción de microorganismos. De allí proviene su particular disposición a estar presente en muchos espacios ambientales, incluida la atmósfera.

El arsénico está presente en las aguas naturales como especie disuelta como oxianiones en dos estados de oxidación, arsénico trivalente As(III) y arsénico pentavalente As(V) y con menos frecuencia como As(0) y As(III). El arsénico (V) aparece como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación [$(\text{H}_2\text{AsO}_4)^-$, $(\text{HAsO}_4)^{2-}$ y $(\text{AsO}_4)^{3-}$] mientras que el arsénico trivalente (III) aparece como H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación [$(\text{H}_2\text{AsO}_3)^-$, $(\text{HAsO}_3)^{2-}$ y $(\text{AsO}_3)^{3-}$]. Las especies pentavalentes predominan y son estables en ambientes aeróbicos ricos en oxígeno. Los arsenitos trivalentes existen en mayor cantidad al reducir de forma moderada los ambientes anaerobios, como las aguas subterráneas [20]. El potencial redox (Eh) y la especiación de arsénico se encuentran en función del pH (ver figura 5; [21]).

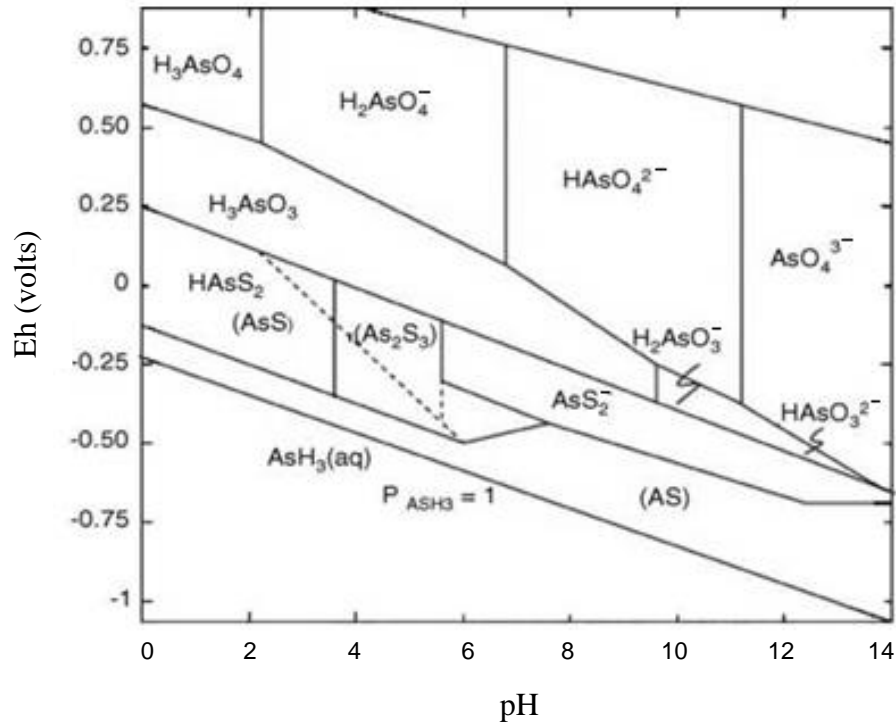


Figura 5 Diagrama Eh-pH para arsénico a 25 °C

1.4.1 Efectos a la salud

Cuando ingresa una alta concentración de arsénico a un organismo vivo o se está en contacto por tiempos prolongados, ocurre la intoxicación y se presentan dos tipos de manifestaciones principales: gastrointestinales (vómito, diarrea y dolores abdominales) y nerviosas (cefalea, crisis convulsivas y pérdida del conocimiento).

Las manifestaciones crónicas son muy importantes porque son las que frecuentemente se observan en la población expuesta. Las más usuales son las lesiones en la piel, la mayoría de estas lesiones se ubican en las palmas de las manos y en las plantas de los pies y consisten en ulceraciones simétricas, hiperqueratosis, hiperpigmentación (mancha en la piel causada por una alteración en la pigmentación) y prurito (irritación de la piel). En casos

graves se han descubierto lesiones en el abdomen, tórax y espalda. Estas lesiones pueden transformarse en carcinomas [22]. En los ojos la exposición con el arsénico produce conjuntivitis que puede terminar en necrosis y ulceración de la córnea, mientras que las vías aéreas al sufrir una irritación crónica origina la perforación del tabique nasal en su porción cartilaginosa, la cual no produce algún síntoma o molestia. En el sistema nervioso el arsenicismo crónico provoca neuritis periférica que afecta las extremidades inferiores y síntomas en el sistema motor [22].

1.4.2 Legislación Nacional y Normatividad

Las dependencias del gobierno que se encargan de regular el agua en México son: la SSA para agua potable, la SEMARNAT para descarga de agua a cuerpos de agua y su reutilización, así como la CONAGUA que establece el manejo de este bien nacional

Las normas oficiales mexicanas que establecen los límites máximos permisibles de arsénico en aguas potables o residuales se enlistan a continuación:

- NOM-127-SSA1-1994-Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, la cual establece como límite 0.025 mg/L de arsénico en agua potable.
- NOM-001-SEMARNAT-1996-que establece los límites máximos permisibles de arsénico que se pueden depositar en ríos, embalses naturales y artificiales, aguas

costeras y su descarga directa a suelos de uso agrícola o humedales naturales, la cual establece como límite 0.1 mg/L de arsénico.

- NOM-002-SEMARNAT-1996- que establece los límites máximos permisibles de contaminantes que pueden estar en las descargas de aguas residuales en los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, la cual establece como límite 0.5 mg/L de arsénico en aguas residuales.

1.5 Adsorción

1.5.1 Definición

Es la acumulación preferencial de una sustancia sobre la superficie de un sólido normalmente poroso. La sustancia que se adsorbe se le llama adsorbato y puede ser un ion o una molécula. Por otro lado, el sólido sobre el cual ocurre la adsorción se conoce como adsorbente. La adsorción es un fenómeno superficial ya que el adsorbato se acumula en la superficie del sólido gracias a las interacciones entre la superficie y el adsorbato. Dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato en la solución y la superficie del adsorbente, la adsorción se clasifica en física y química. La adsorción física es un fenómeno reversible que resulta de las interacciones intermoleculares débiles entre los complejos de la superficie del sólido y las moléculas del adsorbato en solución. La adsorción química se debe a una reacción química entre los complejos superficiales específicos del adsorbente y las moléculas del adsorbato. Se caracteriza por involucrar generalmente enlaces químicos y, por lo general, es irreversible; el calor de adsorción es alto y muy similar al calor de una reacción química. Además, este tipo de adsorción es muy

específica ya que ocurre solamente sobre cierto tipo de sitios activos de la superficie del adsorbente.

1.5.2 Equilibrio de adsorción

Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie del material sólido adsorbente y al mismo tiempo ocurre una disminución de la concentración del adsorbato en la disolución. Debido a este hecho, la velocidad de adsorción irá disminuyendo a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases, mientras que la velocidad de desorción irá aumentando. Llegará, por tanto, un momento en que ambas velocidades se igualen y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido. En ese momento se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Se trata pues de un equilibrio que es característico de cada sistema: adsorbente, adsorbato y disolvente. El equilibrio de adsorción suele expresarse como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente (q_e), en función de la concentración de soluto en la disolución (C_e). Las representaciones gráficas de estas distribuciones cuando son realizadas a temperatura constante reciben el nombre de isothermas de adsorción. La forma de la isoterma de adsorción da información cualitativa sobre el proceso de adsorción y de la extensión de la superficie cubierta por el adsorbato.

1.5.3 Isothermas de adsorción

1.5.3.1 Isotherma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir, desarrollada originalmente para describir la adsorción de gas en fase sólida sobre carbón activado, se ha utilizado tradicionalmente para

evaluar diversos adsorbentes. En su formulación este modelo empírico supone que la adsorción ocurre en monocapa y que todos los sitios del adsorbente son iguales, dando como resultado energías y entalpías iguales de adsorción, esta isoterma en su forma no lineal se define como:

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde q_e es la concentración de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente (mg/g), C_e es la concentración de soluto en el equilibrio (mg/L), b es la constante de equilibrio de Langmuir (L/mg) y Q_0 es la capacidad máxima de adsorción (mg/g). Gráficamente, se caracteriza por una meseta y un punto de saturación en el equilibrio donde una vez que una molécula ocupa un sitio, no puede tener lugar más adsorción [23,24].

1.5.3.2 Isoterma de Freundlich

La ecuación de Freundlich predice que las concentraciones de adsorbato en el adsorbente aumentarán mientras exista un aumento en la concentración de adsorbato en el líquido, esta ecuación se representa de la siguiente forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente en equilibrio (mg/g), C_e es la concentración en equilibrio del adsorbato en solución, K_F es la constante de

Freundlich relacionada a la capacidad de adsorción (L/g) y n representa la intensidad de adsorción. Esta isoterma es otra forma del enfoque de Langmuir para la adsorción en una superficie “amorfa”. La cantidad adsorbida es la suma de la adsorción en todos los sitios, teniendo cada uno una energía de enlace. La isoterma de Freundlich se deriva asumiendo una función de distribución de energía de decaimiento exponencial insertada en la ecuación de Langmuir.

1.5.3.3 Isoterma de Redlich Peterson

La ecuación de Redlich Peterson es una ecuación empírica que contiene 3 parámetros, K_R , a_{RP} y β_{RP} , que pueden usarse para representar los equilibrios de adsorción en un amplio intervalo de concentraciones. Esta ecuación incluye características de las isotermas de Langmuir y Freundlich:

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1 + a_{RP}C_e^{\beta_{RP}}}$$

En donde K_{RP} es la constante isoterma del modelo de Redlich-Peterson (L / g), a_{RP} la constante del modelo de Redlich-Peterson (L/mg); β_{RP} el exponente del modelo de Redlich-Peterson. El exponente, β_{RP} , se encuentra entre 0 y 1. Hay dos comportamientos limitantes: la forma de Langmuir para $\beta_{RP} = 1$ y la forma de la ley de Henry para $\beta_{RP} = 0$.

1.6 Objetivos e Hipótesis

1.6.1 Objetivo general

Sintetizar, caracterizar y evaluar la capacidad de adsorción de arsénico presente en aguas preparadas (sintéticas) de dos tipos de copolímeros entrecruzados con divinilbenceno (DVB), uno que está conformado con 4-vinilpiridina (4VP) en mayor proporción con respecto al DVB y que se funcionalizará con yoduro de metilo y otro copolímero formado por el cloruro de 4-vinilbencilo (4VBC), el cual se dividirá en 2 lotes y cada uno se impregnará con diferente concentración en peso de FeCl_3 para formar los oxihidróxidos de hierro (III) correspondientes.

1.6.2 Objetivos específicos

- Sintetizar un copolímero conformado por 4VP y entrecruzado con DVB por polimerización en suspensión (CSAG).
- Funcionalizar el copolímero CSAG con yoduro de metilo (CSAG-MET).
- Sintetizar un copolímero conformado por 4VBC y entrecruzado con DVB por polimerización en suspensión (CAT).
- Realizar la reacción de hiperentrecruzamiento del copolímero CAT con ZnCl_2 con la finalidad de obtener nuevos poros.
- Impregnar con FeCl_3 al 4% y al 6% el copolímero CAT hiperentrecruzado.
- Precipitar el FeCl_3 presente en el copolímero CAT con NaOH para formar los oxihidróxidos de hierro CAT-HFO4 y CAT-HFO6, respectivamente.

- Realizar la caracterización de todos los materiales obtenidos por los métodos de espectroscopía infrarroja (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Poner en contacto cada uno de los copolímeros obtenidos en laboratorio con soluciones de arsénico a diferentes concentraciones.
- Cuantificar la cantidad de arsénico adsorbido por todos los polímeros obtenidos, mediante el uso del espectrofotómetro de absorción atómica y obtener la isoterma correspondiente.
- Determinar la capacidad máxima de adsorción de arsénico de los copolímeros CSAG-MET, CAT-HFO4 y CAT-HFO6 a través del ajuste a los modelos teóricos de isotermas de adsorción y determinar qué modelo describe mejor los datos experimentales.
- Realizar una comparación de la capacidad de adsorción de los materiales obtenidos en laboratorio con respecto a dos resinas comerciales (AMBERLITA y RESINTECH).

1.6.3 Hipótesis

Al sintetizar dos tipos de copolímeros entrecruzados, uno funcionalizado con yoduro de metilo que se obtendrá de la metilación del polímero sintetizado con la 4VP y DVB, y el copolímero obtenido con el 4VBC en el cual se sintetizó el oxihidróxido de hierro (III), removerán el arsénico de las soluciones sintéticas.

CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales, reactivos y equipos

Equipos

- Espectrofotómetro de Absorción Atómica de la marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 700, acoplado con un horno de grafito revestido pirolíticamente, con lámparas de arsénico de cátodo hueco y equipado con entradas para aire (oxidante), gas argón (combustible).
- Agitador mecánico marca OHAUS.
- Sistema de destilación a presión reducida Kugelrhor.
- Balanza analítica marca OHAUS, modelo AP110-0(Analytical Plus).
- Agitador multipropósito marca Scientific modelo CVP-2000 P.
- Sistema de purificación de agua por rayos UV marca Thermo Scientific
- Espectrofotómetro de luz infrarroja marca Perkin Elmer con accesorio de ATR.
- Equipo de Análisis Termogravimétrico (TGA) marca Perkin Elmer.

Materiales de laboratorio

- Matraces aforados de 25 mL, 100 mL, 250 mL
- Vasos de precipitados de 50mL y 100 mL
- Frascos viales de vidrio con tapa de plástico de 30 mL

- Pipetas graduadas de 1 mL, 2 mL, 5 mL y 10 mL
- Reactor de vidrio de 3 bocas
- Pipetas automáticas de 100 μ L y 1000 μ L
- Bureta de 25 mL
- Juego de propelas
- Equipo soxhlet
- Matraz Kitasato
- Embudos de separación de 250 mL
- Probetas graduadas de 100 mL
- Matraz balón de 250 mL

Reactivos

- $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (hidrogenoarseniato de sodio heptahidratado,98% Meyer)
- CH_3I (yoduro de metilo, 99% Sigma-Aldrich)
- AIBN(2,2 azobisisobutironitrilo, 98% Sigma-Aldrich)
- $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (acetona, 99% Reasol)
- $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (etanol 99% Reasol)
- NaCl (cloruro de sodio, 99% Reasol)
- NaOH (hidróxido de sodio, 98% Sigma-Aldrich)
- FeCl_3 (cloruro férrico,97% Sigma-Aldrich)
- $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ (divinilbenceno, 80% Sigma-Aldrich)
- $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$ (cloruro de 4-vinilbencilo,90% Sigma-Aldrich)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (tolueno, 99% Baker)
- $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$ (alcohol polivinílico, 89% Sigma-Aldrich)
- Modificador de matriz(Pd)
- C_7H_{16} (heptano, 99% Sigma-Aldrich)
- $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$ (4-vinilpiridina, 95% Sigma-Aldrich)
- CHCl_3 (cloroformo, 99% Sigma-Aldrich)
- $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (hidroquinona, 99% J.T.Baker)

- ZnCl_2 (cloruro de zinc, 97% Sigma-Aldrich)
- HNO_3 (ácido nítrico, 66% Reasol)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (nitrobenzeno, 99% Sigma-Aldrich)
- $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (dietil-eter, 99% Sigma-Aldrich)

2.2 Síntesis del copolímero CSAG

Los monómeros que se utilizarán en la síntesis del copolímero CSAG son la 4VP y el DVB en la relación molar 60:40. La 4VP se purificará por destilación a presión reducida utilizando el equipo Kugelrohr, adicionándole previamente hidroquinona en exceso como inhibidor de radicales libres. Por otro lado, el monómero divinilbenceno se lavará con una disolución de NaOH al 5% para eliminar el color rojo debido a la presencia del inhibidor que es el 4-terbutil-cátacol que se enjuagará con agua desionizada, este proceso se realizará varias veces hasta que la solución acuosa llegue a pH neutro.

La reacción de copolimerización se llevará a cabo en un reactor de vidrio de 1 L provisto de una tapa de 3 bocas, adaptado con un agitador mecánico, un refrigerante y un accesorio para la entrada de nitrógeno, tal como en el que se muestra en la figura 6.



Figura 6 Sistema que se utilizará para obtener el copolímero CSAG

En el reactor se adicionarán 500 mL de agua desionizada y se calentará en un baño de aceite a 60°C. Por otro lado, en un vaso de precipitados de 250 mL se agregarán 0.4 g de alcohol polivinílico, 100 mL de agua desionizada, un agitador magnético y se colocarán en una parrilla de calentamiento con agitación moderada para que se disuelva por completo a 80 °C, la solución se adicionará al reactor esperando a que se establezca la temperatura a 60 °C, al llegar a esta temperatura se pone el flujo de nitrógeno para generar la atmósfera inerte durante aproximadamente media hora, en un embudo de adición se mezclan 27 mL de 4VP, 28.5 mL de DVB (relación molar 60:40), 0.65 g de AIBN, 6.5 mL de tolueno, 6.5 mL de heptano y se añadirá gota a gota al reactor el cual debe tener una velocidad de agitación de 80 rpm y un acomodo de propelas de acuerdo a la referencia [25]. Una vez que se agreguen los monómeros se dejará la reacción en 60 °C y en 80 rpm durante 8 horas. Las

perlas que se formen se decantarán de la fase líquida y se lavarán varias veces con agua desionizada; finalmente las perlas se secarán en un horno de vacío a 100 °C durante 24 horas. En la figura 7 se muestra el esquema de síntesis del copolímero CSAG.

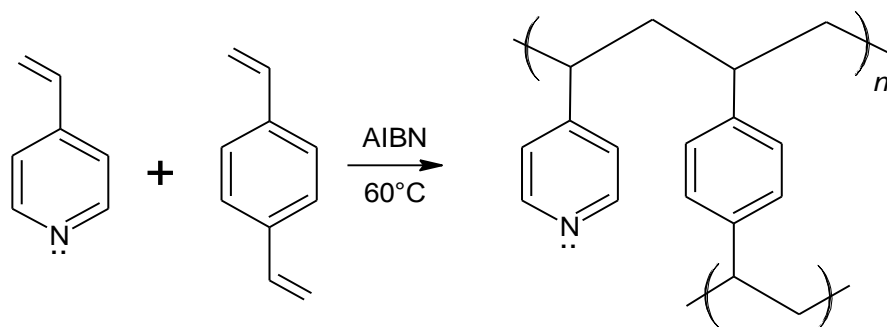


Figura 7 Esquema de síntesis del copolímero CSAG

2.2.1 Funcionalización del copolímero CSAG con yoduro de metilo

Para comenzar con la etapa de funcionalización, se pondrá a hinchar 15 g del copolímero CSAG en 100 mL de cloroformo durante 24 horas a 40 °C, sin agitación bajo una atmósfera de nitrógeno. En estas condiciones se agregarán 2.3 mL de yoduro de metilo y enseguida se aplica agitación magnética, la cual se mantiene por 24 horas para dar lugar a la formación del copolímero CSAG-MET; en la figura 8 se esquematiza la reacción de funcionalización. Por último el producto se filtrará y se le harán 4 lavados con etanol.

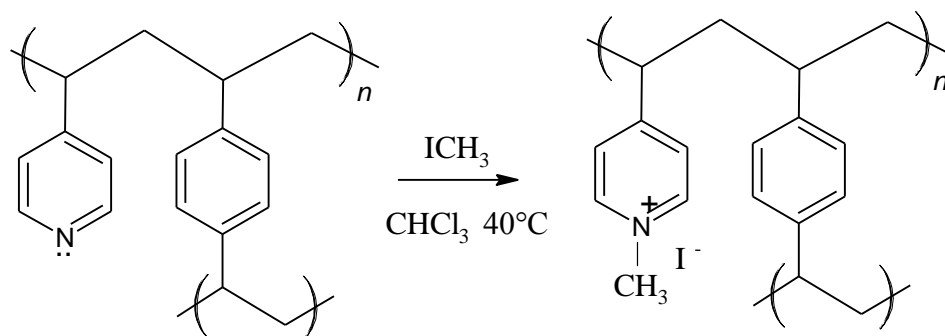


Figura 8 Esquema de la funcionalización del CSAG

2.2.2 Caracterización del copolímero CSAG y CSAG-MET

2.2.2.1 Espectroscopia infrarroja

Los análisis de espectroscopia infrarroja se llevarán a cabo en un espectrómetro Perkin Elmer (Spectrum GX) con un accesorio de ATR. Se obtendrán los espectros de los copolímeros CSAG y CSAG-MET, con la finalidad de determinar los cambios que tuvieron los grupos funcionales más representativos de cada uno de los copolímeros. Se correrán los espectros en el intervalo de 4000 cm^{-1} a 580 cm^{-1} .

2.2.2.2 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se realizará utilizando el equipo “Perkin Elmer Analyzer Pyris 1 TGA”. Se colocarán aproximadamente 12 mg del copolímero CSAG y CSAG-MET con el propósito de determinar las partes en las que se descompone cada uno de los copolímeros sintetizados. La temperatura se aumentará a 600°C a una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo un flujo de nitrógeno de $20\text{ mL}/\text{min}$.

2.2.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los materiales CSAG, CSAG-MET se observará mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) en un microscopio de alta resolución modelo JSM-7600F. Previo al análisis las muestras se secarán y partirán a la mitad para que se les deposite con plasma de oro con el objetivo de ajustar la conductividad eléctrica.

2.3 Síntesis del copolímero CAT

Para llevar a cabo la reacción de copolimerización se utilizarán el 4VBC y DVB, el monómero 4VBC se purificará al agregándole 10 mL de éter etílico para formar la fase orgánica, y sobre ella se adicionará 20 mL de NaOH al 5% para retirar el inhibidor de radicales libres. Por otro lado, el DVB se lavará con cinco porciones de 20 mL de NaOH al 5% para eliminar el color rojo que se genera con el inhibidor; después se enjuagará cuatro veces con porciones de 20 mL de agua desionizada para llegar a un pH neutro. La síntesis se llevará a cabo en el mismo reactor mostrado en la figura 6, en el cual se adicionarán 500 mL de agua desionizada y el sistema se calentará en un baño de aceite a 60 °C. Luego en un vaso de precipitados de 250 mL se pondrán 100 mL de agua desionizada, 1.40 g de alcohol polivinílico, un agitador magnético y se colocarán en una parrilla de calentamiento en agitación moderada. La solución se mantendrá a 80 °C para que se disuelva por completo el sólido e inmediatamente se verterá al reactor que debe estar a una velocidad de agitación de 80 rpm permitiendo que se estabilice la temperatura a 60 °C, al llegar a este punto se instala el flujo de nitrógeno para generar la atmósfera inerte durante media hora. En el embudo de adición se mezclarán 20 mL de 4VBC, 15.16 mL de DVB (relación

molar 60:40), 0.33 g de AIBN, 33 mL de tolueno como porógeno y la mezcla se adicionará gota a gota al reactor, el cual debe tener una velocidad de agitación a 80 rpm y el mismo acomodo de propelas de acuerdo a la referencia [25]. El sistema de reacción se mantendrá en las mismas condiciones de temperatura de agitación durante 8 horas. En la figura 9 se muestra el esquema de la síntesis del copolímero CAT.

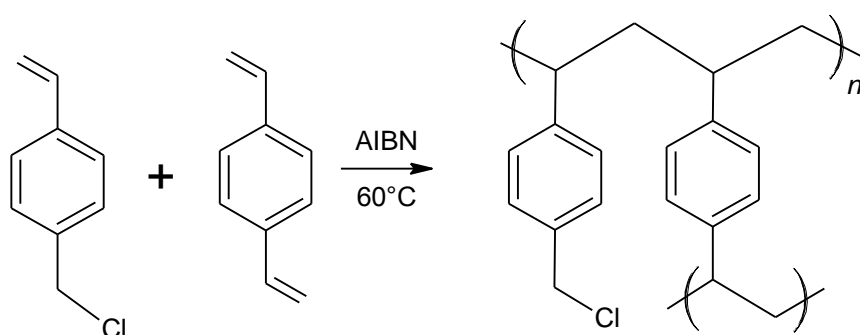


Figura 9 Esquema de síntesis del copolímero CAT

Una vez concluido el tiempo de reacción, las perlas formadas se filtrarán de la fase líquida y se lavarán con una mezcla agua-acetona (relación volumen 50:50) en un equipo soxhlet (ver figura 10). Posteriormente, las perlas obtenidas se secarán en un horno de vacío a 100 °C durante 24 horas.

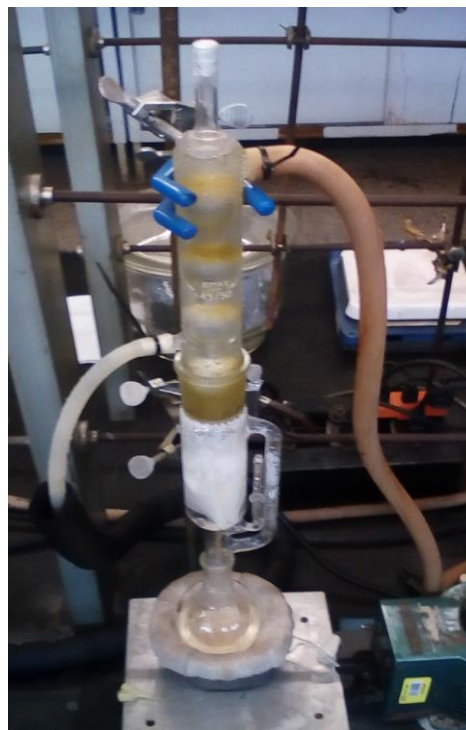


Figura 10 Equipo soxhlet para lavar las perlas obtenidas

2.3.1 Formación del oxihidróxido de hierro (III) en el copolímero CAT

Para poder llevar a cabo el hiperentrecruzamiento en el copolímero CAT, se realizará primero el hinchamiento de éste en nitrobenceno. Derivando de esto, la necesidad de determinar el porcentaje de hinchamiento del CAT en nitrobenceno de acuerdo a la siguiente metodología: se colocará 1 g de la resina en un matraz bola de fondo redondo y 10 mL de nitrobenceno manteniéndolo en reposo por 24 horas, después se filtrará la mezcla a vacío e inmediatamente se registrará el peso del copolímero hinchado. El porcentaje de hinchamiento se calculará de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ hinchamiento} = \frac{\text{peso muestra humeda} - \text{peso de la muestra seca}}{\text{peso de la muestra seca}} * 100\%$$

Para la formación del oxihidróxido de hierro (III), el copolímero CAT se secará a vacío a 80 °C por 3 días, posteriormente se colocará en un desecador por media hora y después se obtendrá el peso de la muestra seca. La cantidad del copolímero seco se dividirá en dos lotes, cada uno se pondrá en un matraz bola de fondo redondo de 100 mL con el volumen de nitrobenzeno necesario para que se cumpla la relación 1:3 P/V, se dejará en reposo a temperatura ambiente durante 24 horas para que se hinche.

Una vez transcurrido el tiempo de hinchamiento, a cada matraz se le agregará cloruro de zinc en la relación 6:1 $P_{\text{resina}}/P_{\text{cloruro de zinc}}$ y se colocará en un baño de aceite a 100 °C durante 96 horas sin agitación, para favorecer la reacción de hiperentrecruzamiento. Posteriormente, las perlas se separarán por filtración a vacío y se lavarán con etanol en un equipo soxhlet para eliminar el nitrobenzeno. Del lote total de material obtenido la mitad se pondrá en un matraz erlenmeyer de 250 mL con 100 mL de una solución de FeCl₃ al 4% en peso, mientras que la otra mitad del copolímero se colocará en un matraz erlenmeyer de 250 mL con 100 mL de solución de FeCl₃ al 6%, ambos matraces se instalarán en el agitador multipropósito durante 24 horas con agitación suave. Ambos lotes de resina se filtrarán a vacío y se dejarán por unos momentos para que se remueva la mayor cantidad de la solución de cloruro férrico. De igual manera, cada uno de los lotes de copolímero se colocará en un matraz erlenmeyer de 250 mL con 100 mL de solución de NaOH 5% en peso, las mitades del lote se agitarán suavemente por 24 horas. Por último, cada mezcla se transvasará a un matraz bola de fondo redondo de 100 mL y se calentará en un baño de aceite a 60 °C durante 12 horas, para dar lugar a la formación del oxihidróxido de hierro

(III) dentro de la resina, cada mezcla se filtrará a vacío, y se etiquetarán como CAT-HFO4 y CAT-HFO6. El proceso descrito anteriormente se presenta en la figura 11.

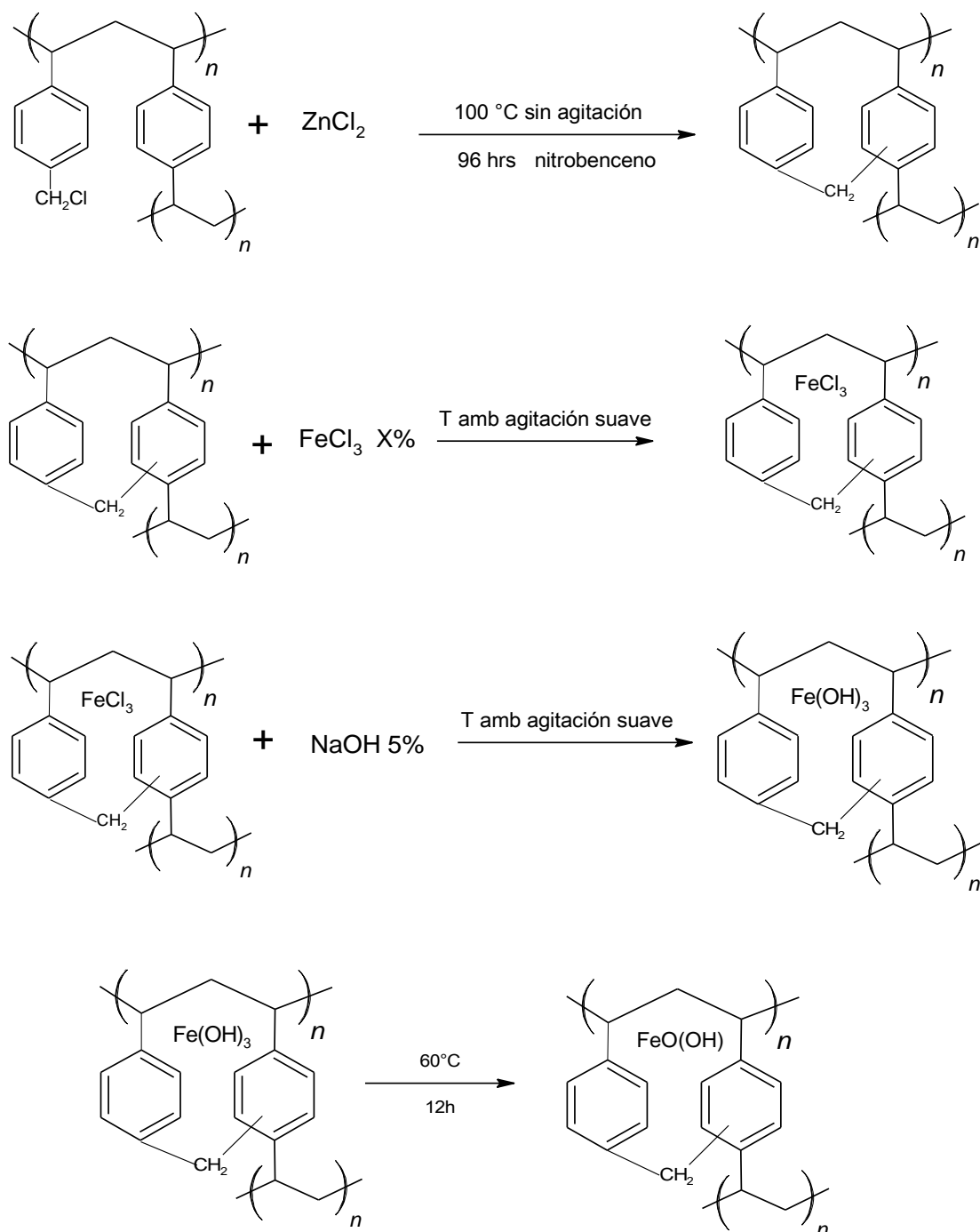


Figura 11 Proceso de hiperentrecruzamiento, impregnación de FeCl_3 y formación de los oxihidróxidos de hierro en el copolímero CAT

2.3.2 Caracterización de los copolímeros CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6

2.3.2.1 Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Los análisis de espectroscopia infrarroja se llevarán a cabo en un espectrómetro Perkin Elmer (Spectrum GX) con un accesorio de ATR. Se obtendrá el espectro de cada uno de los copolímeros CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6, con la finalidad de observar si existe algún cambio en las bandas ya sea por disminución de intensidad, aparición o desaparición de las bandas en los espectros, tras el proceso de formación del oxihidróxido de hierro (III) en un intervalo de 4000 cm^{-1} a 580 cm^{-1} .

2.3.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se llevará a cabo utilizando el equipo “Perkin Elmer Analyzer Pyris 1 TGA” y se colocarán aproximadamente 12 mg de los materiales CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6 con el propósito de determinar las partes en las que se descompone cada uno de los copolímeros sintetizados. La temperatura máxima será 600°C a una velocidad de calentamiento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo un flujo de nitrógeno de $20\text{ mL}/\text{min}$.

2.3.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los materiales CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6 se observará mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) en un microscopio de alta resolución modelo JSM-7600F. Previo al análisis, las muestras se secarán y se partirán por la mitad para que se cubran con plasma de oro con el objetivo de ajustar la conductividad eléctrica. También

se determinarán los porcentaje de Fe, O y C de los copolímeros CAT-HFO4 y CAT-HFO6 utilizando el sistema de energía dispersiva con emisión de campo (FE-SEM-EDS) por sus siglas en inglés.

2.4 Preparación del agua sintética con arsénico

Se preparará una disolución madre de 50 mg/L de arsénico, para lo cual se añadirá 53 mg de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a un matraz volumétrico de 250 mL y se aforará con agua desionizada. Luego se tomarán alícuotas de la disolución madre y se depositaran en diferentes matraces de 25 mL y se aforarán, para obtener distintas concentraciones de arsénico (0 a 50 mg/L), las que se utilizarán como blanco para realizar la prueba de adsorción. Una vez preparadas las soluciones de arsénico, se tomará una alícuota de un volumen determinado de cada una de éstas para que al aforarlo se obtenga una concentración de 40 $\mu\text{g/L}$, para que estén dentro del límite de detección en el horno de grafito, después se almacenarán en refrigeración para que sean utilizadas en el espectrofotómetro de absorción atómica.

2.5 Pruebas de adsorción

Para realizar el estudio de adsorción se pondrá por separado 0.1 g de copolímero correspondiente (CSAG-MET, CAT-HFO4, CAT-HFO6 y dos resinas comerciales AMBERLITA y RESINTECH) en contacto con 10 mL de cada una de las disoluciones de arsénico a una concentración de 0 a 50mg/L, las cuales se utilizarán como soluciones al contacto para realizar la prueba de adsorción. Se realizará la prueba de adsorción a un pH=8 haciendo el ajuste con NaOH a 0.1M o HNO_3 a 0.1M. Las muestras se colocarán en el multipropósito y se mantendrán con agitación suave durante 72 horas. A continuación, las muestras se filtrarán por gravedad y el filtrado se diluirá hasta una concentración de 40

$\mu\text{g/L}$ en diferentes matraces aforados de 25 mL para que estén dentro del límite de detección del horno de grafito (0 a 50 $\mu\text{g/L}$).

2.6 Procedimiento para el análisis de arsénico

Antes de realizar el análisis de las muestras en el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 700 con la técnica horno de grafito, es importante mencionar que el equipo estaba en desuso, por lo tanto con la ayuda de un estudiante de posgrado y con la consulta del manual de usuario de dicho equipo se logrará hacer que este funcionara correctamente para poder realizar la cuantificación del arsénico presente en las muestras. El análisis de arsénico se efectuará utilizando la siguiente metodología:

- 1.- Todo el material de vidrio se lavará, secará y se sumergirá en una disolución de HNO_3 al 10% durante 24 horas y se enjuagará con agua desionizada.
- 2.-Se preparará una disolución madre de 50 mg/L de arsénico al pesar 20.8 mg de arseniato monoácido de sodio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) que se colocará en un matraz volumétrico de 100 mL y se aforará con agua desionizada.
- 3.-Después se tomará una alícuota de 0.1 mL de la disolución madre que se vertirá en un matraz volumétrico de 100 mL y se aforará con agua desionizada, la nueva disolución tendrá una concentración de 50 $\mu\text{g/L}$.
- 4.-Se prepararán 100 mL de una disolución de ácido nítrico al 0.2 % la cual se utilizará como solución de enjuague para limpiar el capilar que inyectará la muestra a analizar en el horno de grafito, ya que después de cada inyección el equipo de forma automática hará la limpieza del capilar.

5.-Se colocará 1 mL de modificador de matriz de paladio (se utilizará para evitar que la muestra se volatilice durante el proceso de análisis) en un matraz volumétrico de 10 mL y se aforará con agua desionizada.

6.- Las soluciones sintéticas de arsénico a diferentes concentraciones se prepararán de acuerdo a los apartados 2.4 y 2.5 las cuales, se utilizarán en la cuantificación de arsénico en el espectrofotómetro de absorción atómica, estos datos se utilizarán para determinar las correspondientes isothermas de adsorción.

7.-Se conectará el compresor de aire a la corriente eléctrica de donde se obtendrá un flujo de aire comprimido, inmediatamente después se abrirá el tanque de argón, verificando que los manómetros registrarán 50 psi y 60 psi, respectivamente, y estas condiciones se mantendrán hasta que el operador apague el equipo.

8.-Ya que se alcancen estas condiciones se prenderá la computadora para acceder al programa winlab 32, y desde ahí se dará la indicación de que se cambie de la técnica de flama a horno de grafito, y se verificará que el “autosampler” este en la posición adecuada para evitar que el equipo se dañe al momento de hacer el cambio de técnica.

9.-Se encenderá la lámpara de arsénico y se esperará que la pantalla del equipo se indique que la barra de energía sea la suficiente para realizar las mediciones, este proceso requerirá de aproximadamente una hora.

10.-Se suministrará la longitud de onda del arsénico en el programa winlab 32 que es de 193.7 nm, para que se detecte este.

11.-Después se alineará la posición del capilar en el apartado “align type” para que el capilar suministre correctamente la muestra a analizar en el horno de grafito.

12.-Se activará la opción “calibrate” para que el programa realice los cálculos correspondientes y así el equipo en forma automática tome la cantidad necesaria de la solución de 50 µg/L de arsénico para preparar soluciones de diferentes concentraciones y establezca su curva de calibración interna.

13.-Después, se colocarán las muestras en el “autosampler” en el siguiente orden: blanco (disolución de ácido nítrico al 0.2 %), estándar (50 µg/L de As), modificador de matriz, y por último, las muestras preparadas de acuerdo con el punto 6.

14.-Posteriormente, en el “sample information” del programa, se le asignará el nombre con el que se van a identificar las muestras y se verificará que la información registrada coincida con la posición de las muestras en el “autosampler”.

15.- Se ejecutará la corrida de las muestras activando la opción “analyze all” del programa.

16.- El software del equipo calcula un valor diferente de C_e para cada solución de arsénico, dicho valor se extraerá para realizar el gráfico de la isoterma correspondiente.

2.7 Isotermas de adsorción

Una vez realizado el análisis de las muestras en el espectrofotómetro de absorción atómica, se calculará la cantidad de arsénico presente en las muestras tanto de los blancos como los que estarán en contacto con los copolímeros en una hoja de cálculo programada en Excel a partir de la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido en el adsorbente cuando se llega al equilibrio en (mg/g), C_o y C_e representan la concentración inicial y en el equilibrio del adsorbato en la disolución en mg/L, m es la masa del adsorbente en g; V es el volumen de la disolución en litros. Los datos de q_e calculados se utilizan para la construcción de las gráficas de q_e vs C_e que sirven para realizar el ajuste a los modelos teóricos de isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson en el software Origin Pro 8.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Materiales y equipos

Durante el desarrollo de la parte experimental se verificó que los reactivos, materiales y equipos de laboratorio estuvieran disponibles y en buen estado para que el trabajo de laboratorio se realizara de la mejor manera posible.

3.2 Síntesis de los copolímero CSAG

De la purificación de los monómeros utilizados en la síntesis de los copolímeros CSAG se obtuvieron los siguientes resultados:

De los 35 mL de 4VP que inicialmente era un líquido de coloración café y con un aspecto viscoso y que se colocaron en el equipo kugelhrohr, se obtuvo como resultado 30 mL de un líquido incoloro de olor desagradable.

En un embudo de separación se colocaron 30 mL de DVB que inicialmente era un líquido incoloro y que al ponerlo en contacto con 20 mL NaOH al 5% se pudo apreciar la formación de dos fases, al embudo se realizó agitación suave, la fase menos densa que era el DVB presentó un color amarillo transparente y la fase más densa que era la fase acuosa, adquirió una coloración roja, la cual se drenó del embudo de separación, este proceso se repitió tres veces más, cabe mencionar que cuando se realizó el tercer y cuarto lavado se observó que la coloración roja había desaparecido por completo, indicando que ya no hay inibidor.

Posteriormente, a la fase orgánica se le realizaron extracciones con 4 porciones de 20 mL de agua desionizada con el propósito de que la fase acuosa alcanzara un pH=7, se pudo apreciar que el monómero no sufrió ningún cambio de apariencia adicional.

En la síntesis del copolímero CSAG se obtuvieron dos tipos de perlas una blanca y una color ámbar que se muestran en la figura 12.

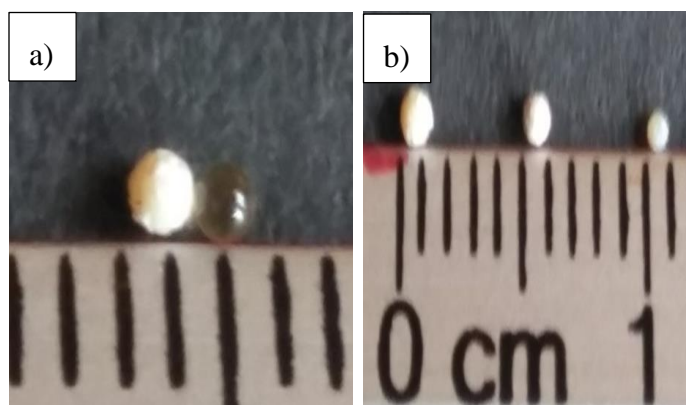


Figura 12 Fotografías del copolímero CSAG: a) perla blanca y perla color ámbar, b) diámetros de las esferas blancas

En el inciso a) la perla blanca presenta pequeños puntos blancos que se pueden atribuir a que se formaron polímeros de muy bajo peso molecular en la superficie de la esfera, mientras que la perla color ámbar es lisa y presenta esta tonalidad debido a que predomina la 4VP, en el inciso b) se puede observar que el diámetro de las esferas blancas se encuentra entre 0.5 y 1.0 mm, mientras que el diámetro de las perlas color ámbar fue homogéneo siendo de 0.8 mm aproximadamente. Es importante resaltar que se obtuvo mayor cantidad de perlas blancas y que ambos tipos de perlas son resistentes al impacto.

3.2.1 Funcionalización del copolímero CSAG con yoduro de metilo

Una vez que terminó la etapa de funcionalización y que el producto se lavó y se filtró se procedió a evaluar el aspecto que adquirieron las resinas funcionalizadas. En la figura 13, en la que se presentan tres tipos de perlas del copolímero CSAG-MET el cual presentó los siguientes resultados:

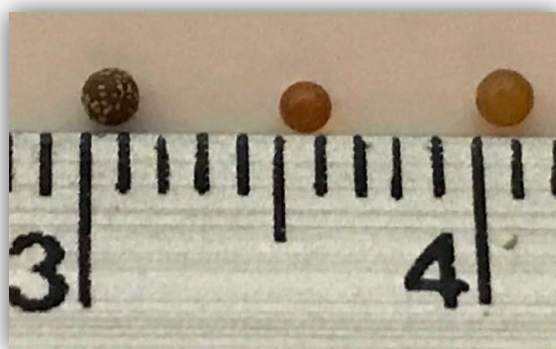


Figura 13 Imágenes del copolímero CSAG-MET

- a) Del lado izquierdo en la figura 13, se tiene la perla que al pasar por el proceso de funcionalización adquirió un cambio de color tanto en la esfera como en los depósitos poliméricos.
- b) La perla que se encuentra en el centro de la imagen conservó la superficie lisa; sin embargo, sufrió un cambio de coloración de amarillo a café; ésto puede ser atribuido a la presencia del yodo en el copolímero.
- c) La perla que se encuentra del lado derecho en la imagen adquirió una coloración amarilla un poco más clara respecto a la perla lisa que se atribuye a que hay yodo en menor cantidad.

3.2.2 Caracterización de los copolímeros CSAG y CSAG-MET

Una vez que se sintetizaron, se funcionalizaron, se lavaron y se secaron los materiales se procedió a caracterizarlos por las técnicas que a continuación se mencionan.

3.2.2.1 Espectroscopia infrarroja

En la figura 14 se presenta el espectro de los copolímeros CSAG y CSAG-MET, en el cual se puede observar una similitud debido a que ambos copolímeros tienen la misma cadena principal. Al hacer una evaluación de los espectros se puede apreciar que alrededor de los 3400 cm^{-1} se nota una diferencia marcada en la intensidad de las bandas correspondientes al grupo (OH), esto puede deberse a la diferencia en el porcentaje de humedad de las muestras. El siguiente rasgo característico son las bandas sobre 2926 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento de los enlaces C-H para los grupos metilo y metileno de la cadena alifática, las cuales se presentan en los dos espectros. Revisando un poco más a detalle el resto de los espectros se encuentran algunas bandas de absorción en 1596 , 1505 , 1489 y 1415 cm^{-1} que están asociadas a las vibraciones C=N y C=C de los anillos aromáticos. Estos resultados indican que la 4VP forma parte de las redes del copolímero. Sin embargo, cabe mencionar que aparece nuevamente la banda de 1596 cm^{-1} que corresponde al enlace C=N en el espectro del CSAG-MET lo cual indica que no se está llevando a cabo la cuaternización completa de la 4VP.

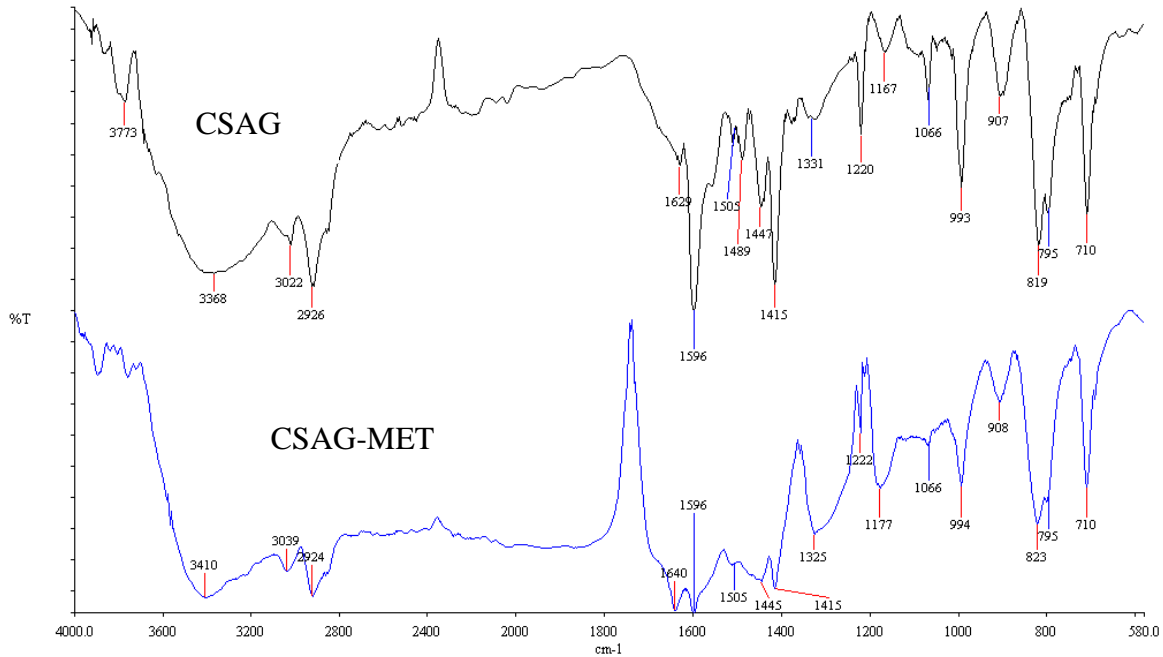


Figura14 Espectros infrarrojos del copolímero CSAG y CSAG-MET

3.2.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la figura 15 se presentan los termogramas de los copolímeros CSAG y CSAG-MET. El copolímero CSAG tiene aproximadamente un contenido de humedad del 7% y su mecanismo de descomposición se llevó a cabo en dos etapas. La primera etapa comienza a 240 °C y termina en 430 °C con una pérdida de peso del 53%, en donde se pierde la mayor parte de la muestra lo cual indica que este material presenta buena estabilidad térmica debido al agente entrecruzante. La segunda etapa comienza a 430 °C y termina en 600 °C con una pérdida de peso del 15% que se puede atribuir a que empieza a descomponerse la 4VP.

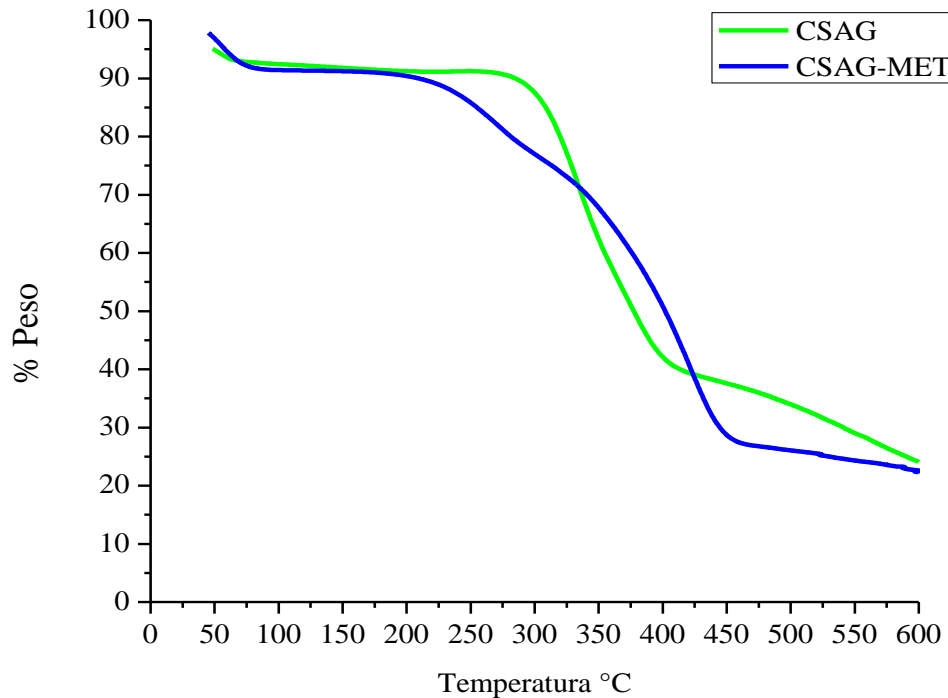


Figura 15 Termogramas del copolímero CSAG y CSAG-MET

Por otro lado el copolímero CSAG-MET mostró un contenido de humedad de aproximadamente el 8% indicando 2 etapas de degradación. La primera etapa comienza a 150 °C y termina en 300 °C con una pérdida de peso del 15 % que se atribuye a la pérdida del grupo metilo. Este hecho indica claramente que el copolímero CSAG-MET presenta menor estabilidad térmica en comparación con el copolímero CSAG, debido a que éste comienza a degradarse a menor temperatura. La segunda etapa de descomposición comienza a 300 °C y termina en 480 °C, presentando una pérdida de peso del 50%, en donde se observa la mayor caída en el termograma y que corresponde al mismo porcentaje de pérdida en el termograma del CSAG. Finalmente cuando se llegó a los 600 °C quedó como residuo el 22% de la muestra, debido a que no se siguió con el proceso de calentamiento.

3.2.2.3 Microscopia electrónica de barrido

Los materiales CSAG y CSAG-MET se caracterizaron por la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM), con el propósito de determinar la morfología y el diámetro de partícula del copolímero obtenido. En la figura 16 se muestran las micrografías por triplicado del CSAG tomada a diferente resolución, en el inciso a) se observa un material en forma esférica en el cual se puede apreciar la formación de pequeños aglomerados que, como se dijo anteriormente, se atribuyen a polímeros de bajo peso molecular que todavía están recubriendo a la partícula. Esta imagen confirma el hecho de que se obtuvieron esferas con un diámetro de partícula de aproximadamente 1.3 μm , el cual fue determinado con el software imagen J. El inciso b) que corresponde a una esfera del copolímero CSAG cortada por la mitad se observa claramente que el interior de la esfera se encuentra completamente rígido, lo cual indica que este material se encuentra altamente entrecruzado, presentando buena resistencia al impacto. En el inciso c) que corresponde a una toma más cercana de la esfera cortada por la mitad, se esperaba encontrar algunos puntos negros en la micrografía que estuvieran indicando la presencia de poros en el material, sin embargo, no es posible identificarlos a simple vista probablemente porque la mezcla tolueno-heptano se pudo haber evaporado durante la reacción de polimerización.

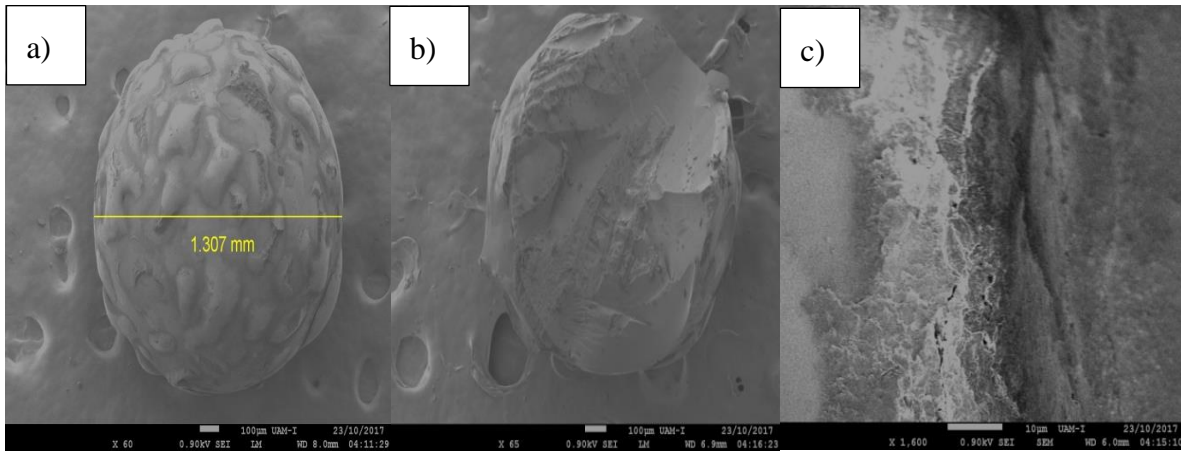


Figura 16. Micrografías de barrido del copolímero CSAG

En cuanto a las imágenes obtenidas para el copolímero CSAG-MET (ver figura 17) se reflejan algunas diferencias morfológicas significativas respecto al copolímero CSAG. En el inciso a) se presentan los mismos aglomerados que en CSAG lo cual significa que el proceso de funcionalización con yoduro de metilo no afectó la superficie externa del copolímero. En el inciso b) que corresponde al copolímero CSAG-MET cortado por la mitad se puede observar que la esfera se volvió completamente hueca, lo cual quiere decir que el proceso de funcionalización influyó en la disminución de la resistencia mecánica del material; esta información concuerda bastante bien con el análisis termogravimétrico ya que este material se degrada a menor temperatura respecto al copolímero CSAG. En el inciso c) se puede observar que el material es rugoso en su estructura interna.

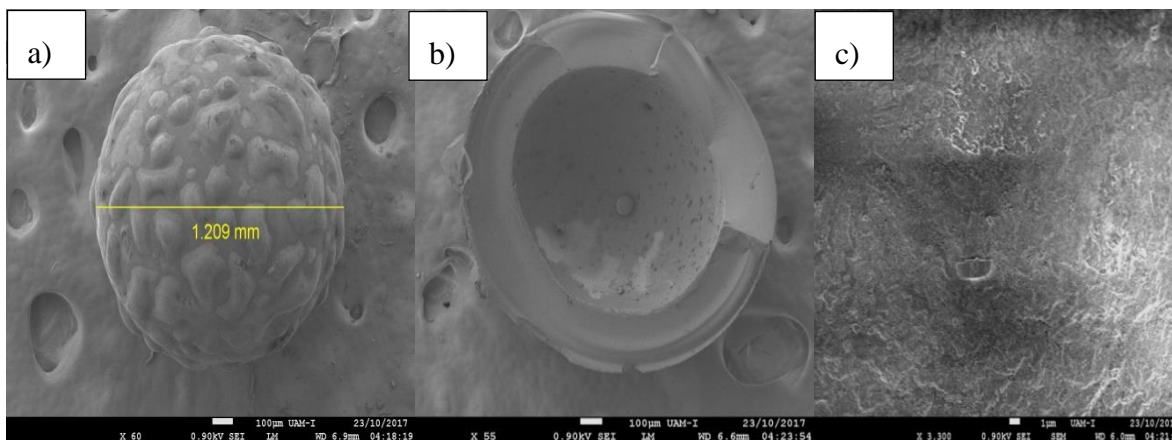


Figura 17 Micrografía de barrido del copolímero CSAG-MET

3.3 Síntesis del copolímero CAT

Para la purificación del 4VBC que originalmente era una sustancia de color amarillo transparente se colocaron 20 mL en un embudo de separación a la que se le adicionaron 20 mL de NaOH al 5%, donde se pudo apreciar la formación de dos fases a las que se les realizó una agitación suave; la fase menos densa que era del 4VBC presentó un color amarillo opaco y la fase más densa que era la fase acuosa adquirió una coloración roja, la cual se drenó del embudo de separación; este proceso se repitió tres veces para eliminar por completo el inhibidor.

En un embudo de separación se colocaron 16 mL de DVB, que inicialmente era un líquido incoloro y que al ponerlo en contacto con 20 mL NaOH al 5%, se pudo apreciar la formación de dos fases a la que se le realizó una agitación suave, la fase menos densa que era el DVB presentó un color amarillo transparente y la fase más densa correspondiente a la fase acuosa adquirió una coloración roja, la cual se drenó del embudo de separación, este proceso se repitió tres veces más, cabe mencionar que cuando se realizó el tercer y cuarto

lavado se observó que la coloración roja había desaparecido por completo. Posteriormente, a la fase orgánica se le realizaron extracciones con 4 porciones de 20 mL de agua desionizada con el propósito de que la fase acuosa alcanzara un pH de 7, se pudo apreciar que el monómero no sufrió ningún cambio de apariencia adicional.

En la síntesis del copolímero CAT en el que se utilizaron los monómeros 4VBC y DVB se obtuvieron esferas homogéneas en aspecto, lisas, blancas y brillantes las cuales se presentan en el inciso a) de la figura 18, mientras que en el inciso b) de la misma figura se puede apreciar que los tamaños de esferas obtenidos están entre 0.5 y 1.5 mm, sin embargo presentaron menor resistencia al impacto con respecto al copolímero CSAG.

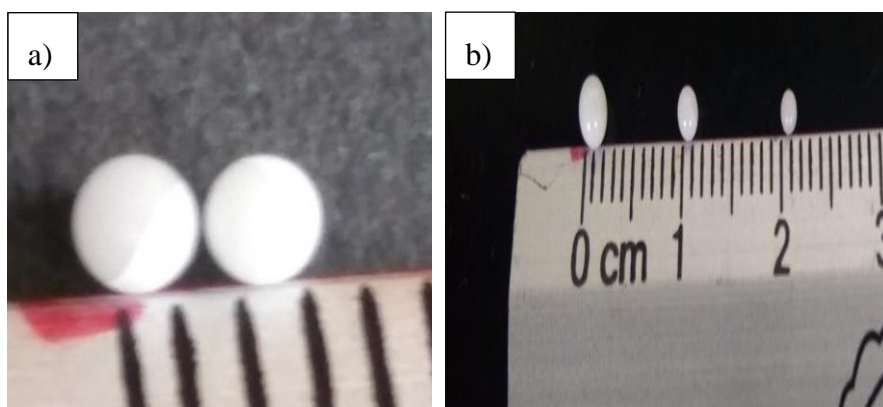


Figura18 Fotografías del copolímero CAT a) perlas cristalinas, b)dispersion de los diametros de las esferas

3.3.1 Formación del oxihidróxido de hierro (III) en el copolímero CAT

Después de aplicar el proceso de hinchamiento, se obtuvo que el peso del copolímero seco es igual a 0.9505 g mientras que el del copolímero con nitrobenzeno es de 1.614 g que al sustituirlos en la ecuación se obtiene el siguiente resultado:

$$\% \text{ hinchamiento con nitrobenceno} = \frac{1.614 - 0.9505}{0.9505} * 100 = 69\%$$

De acuerdo al valor obtenido del porcentaje de hinchamiento con nitrobenceno, se pudo determinar que el copolímero CAT no tiene un alto grado de entrecruzamiento por la presencia del DVB, este resultado concuerda con el hecho de que las perlas obtenidas son quebradizas.

En la figura 19 se presentan las imágenes de cada una de las etapas de formación del oxihidróxido de hierro (III) en el copolímero CAT a diferente concentración de FeCl_3 que a continuación se describen:

En el inciso a) se presenta la etapa del proceso de hinchamiento en nitrobenceno, donde se puede apreciar que ni el nitrobenceno ni el copolímero cambiaron de apariencia y color.

En el inciso b) que corresponde a la etapa de hiperentrecruzamiento con ZnCl_2 para los dos lotes del copolímero CAT, se observa que las perlas adquirieron una tonalidad oscura que indica que la reacción de hiperentrecruzamiento se está llevando a cabo, sin embargo, es importante resaltar que esta coloración se adquirió al instante de haber agregado el ZnCl_2 al matraz de reacción.

En el inciso c) se muestra las esferas que se obtuvieron al formarse el oxihidróxido de hierro (III) que es el copolímero CAT-HFO4, donde se observa que las resinas adquirieron un color pardo rojizo debido a que se está llevando a cabo una reacción donde impregna el FeCl_3 y los cloruros son sustituidos por los hidróxidos. Por último, en el inciso d) se presentan las esferas del copolímero CAT-HFO6.

Por último en el inciso d) se presenta la etapa de formación de los oxihidróxidos de hierro en el copolímero CAT-HFO6 después de haber agregado la solución de FeCl_3 al 6% y la

solución de NaOH al 5%. En esta fotografía se puede apreciar que el aspecto de la resina fue el mismo que cuando se realizó la reacción de hiperentrecruzamiento en el copolímero, esto se debe al incremento en la concentración de FeCl_3 en la solución la cual está influenciando en el cambio de coloración en la resina.

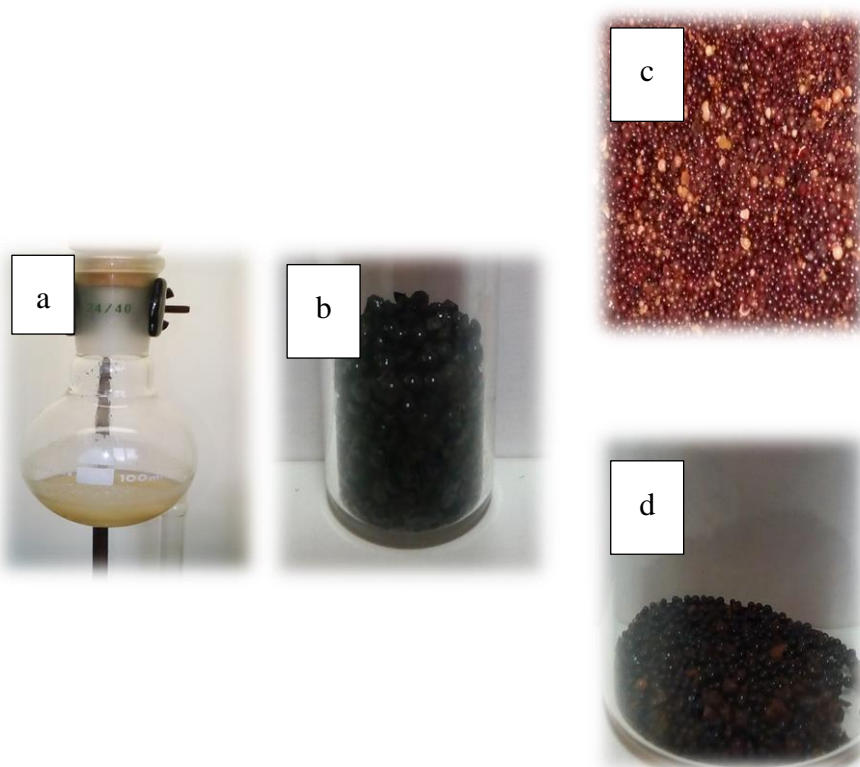


Figura 19 Etapas del proceso de impregnación con oxihidróxidos de hierro del copolímero CAT: a) Etapa de hinchamiento, b) Reacción de hiperentrecruzamiento, c) Copolímero CAT-HFO4, d) Copolímero CAT-HFO6

3.3.2 Caracterización de los copolímeros CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6

Una vez que se sintetizaron, se impregnaron con oxihidróxidos de hierro y se lavaron los materiales se procedió a caracterizarlos por las técnicas que a continuación se mencionan.

3.3.2.1 Espectroscopia infrarroja

En la figura 20 se muestran los espectros infrarrojos del copolímero CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6, donde podemos observar que en el espectro del copolímero CAT aparece una banda ancha en 3400 cm^{-1} que corresponde al grupo (OH) del agua y que en los espectros del CAT-HFO4 y CAT-HFO6 aparece como una banda muy ancha, lo que nos indica que estos son más higroscópicos. En los tres espectros aparece la banda cerca de 2919 cm^{-1} que corresponde al metileno de la cadena alifática de los copolímeros. Todos los espectros muestran bandas de absorción en 1604 , 1511 , 1443 y 1420 cm^{-1} que están asociadas a las vibraciones C=C de los anillos aromáticos las cuales al parecer disminuyen de intensidad en los espectros del CAT-HFO4 y CAT-HFO6 por el hiperentrecruzamiento y la formación del oxihidróxido de hierro (III), los cuales generan rigidez en los polímeros. La banda importante es la del enlace C-Cl que aparece en el espectro del CAT que se encuentra en 676 cm^{-1} y no aparece en los copolímeros CAT-HFO4 y CAT-HFO6, debido a que se realizó la reacción de hiperentrecruzamiento entre el CH_2 del 4VBC y el anillo del DVB utilizando el ZnCl_2 como catalizador.

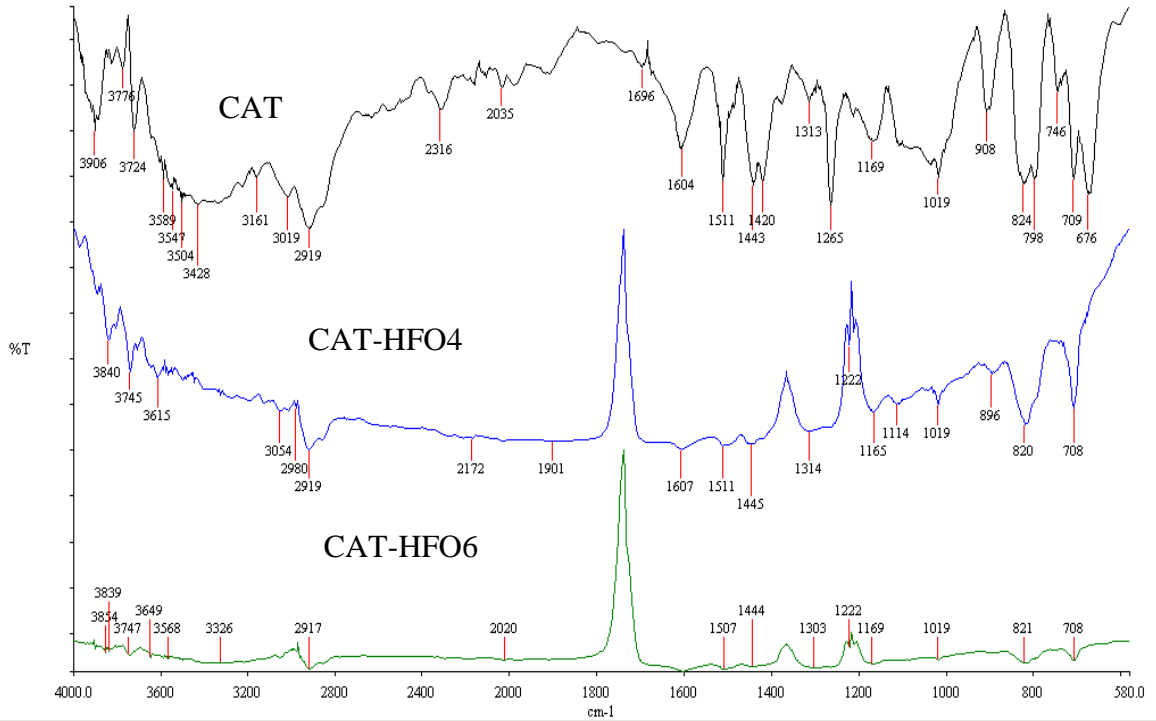


Figura 20 Espectro infrarrojo del copolímero CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6

3.3.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 21 se presenta el termograma de los copolímeros CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6. El copolímero CAT presentó un 1 % de humedad y su mecanismo de descomposición inició en 235 °C en una sola etapa que terminó en 475 °C con una pérdida de peso del 61%, en donde se pierde la mayor parte de la muestra, lo cual indica que este material presenta buena estabilidad térmica debido al agente entrecruzante. Cuando la muestra se calentó hasta los 600 °C quedó como residuo el 31%. En cuanto a los materiales CAT-HFO4 y CAT-HFO6 se pudo observar que tenían aproximadamente un 3% de humedad y se considera una sola etapa de descomposición para ambos materiales que comenzó en 280 °C y terminó en 450 °C. A la temperatura de 600 °C quedó como residuo el 60% para el CAT-HFO4 mientras que para el CAT-HFO6 quedó 56% lo cual indica que

la presencia del oxihidróxido de hierro (III) mejora la estabilidad térmica de los materiales. La forma que adquirieron estos termogramas sugiere que hubo un cambio de estado de agregación de sólido a líquido tras terminado el proceso de calentamiento [26].

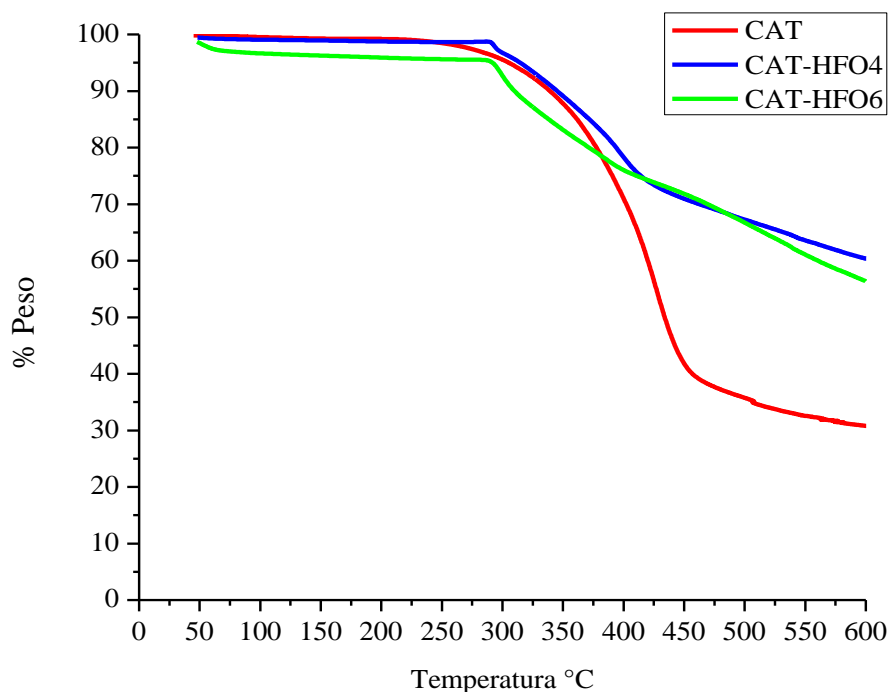


Figura 21 Termogramas del copolímero CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6

3.3.2.3 Microscopía electrónica de barrido

Al igual que los copolímeros CSAG y CSAG-MET fueron caracterizados por la técnica de microscopía electrónica de barrido, los copolímeros CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6 también fueron caracterizados por esta técnica, con el propósito de determinar la morfología y el tamaño de partícula obtenido. En la figura 22 se muestran las micrografías por triplicado del copolímero CAT tomadas a diferente resolución, en el inciso a) se

observa una esfera bien definida con un diámetro de 1.063 mm el cual fue determinado con el software image J. En el inciso b) que corresponde a una esfera del CAT cortada por la mitad se puede observar que la esfera es hueca, este resultado corrobora el hecho de que las esferas son quebradizas. En el inciso c) se presentan algunas grietas indicando que el material es rugoso en algunas zonas.

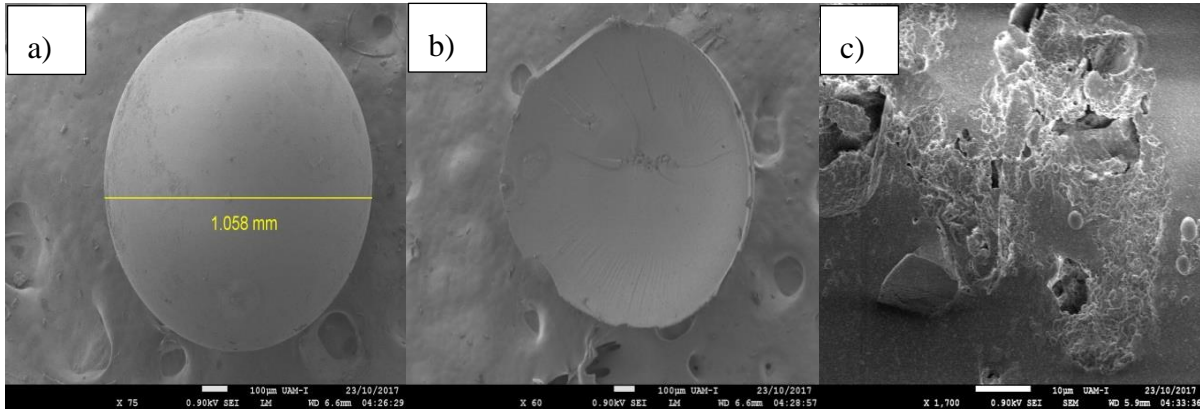


Figura 22 Micrografía de barrido del copolímero CAT

En la Figura 23 aparecen las micrografías del CAT-HFO4, en donde en el inciso a) se muestra una esfera homogénea de diámetro de 1.127 mm, mientras que el inciso b) corresponde a la esfera cortada a la mitad siendo también hueca, el inciso c) nos deja ver la existencia de un poro de 2.8 μm y no se observa rugosidad.

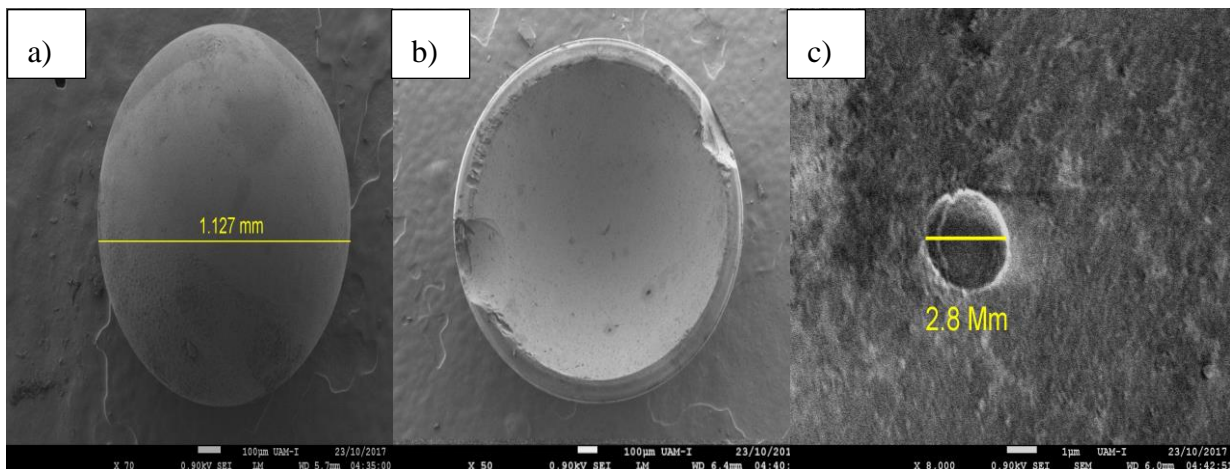


Figura 23 Micrografía de barrido del copolímero CAT-HFO4

Por último, en la figura 24 se encuentran desplegadas las micrografías del CAT-HFO6, en el inciso a) se distingue una esfera de diámetro de 1.394 mm, el inciso b) corresponde a una esfera partida por la mitad siendo también hueca y se puede apreciar que la pared es más delgada, el inciso c) denota que el interior de la esfera no presenta rugosidad pero si poros de aproximadamente 1.106 μm de diámetro. Los diámetros de los poros están dentro de la clasificación de la IUPAC para materiales porosos.

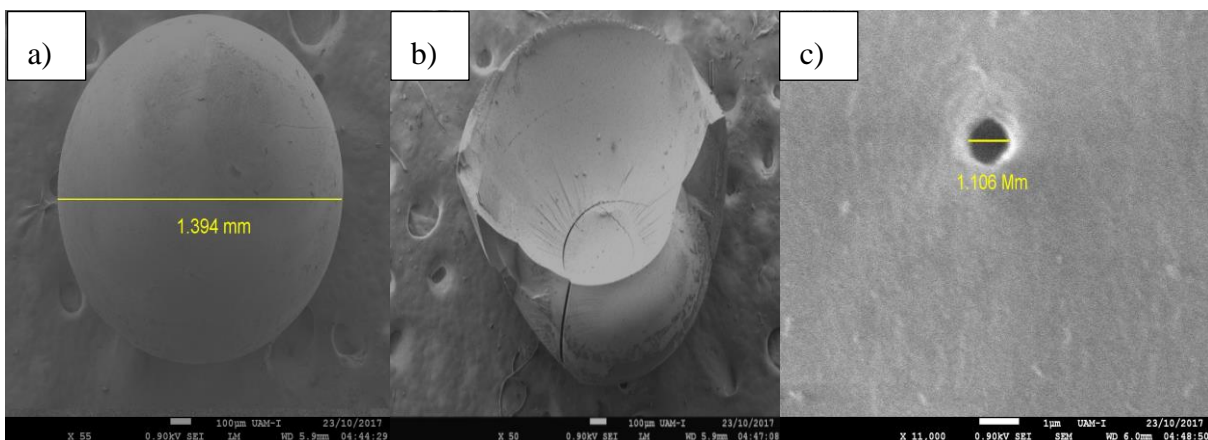


Figura 24 Micrografía de barrido del copolímero CAT-HFO6

Por otro lado en la tabla 1 se presentan los porcentajes de C, O y Fe de los copolímeros CAT-HFO4 y CAT-HFO6 que se determinaron con la técnica dispersiva con emisión de campo (FE-SEM-EDS) en el microscopio electrónico de barrido, en donde se observa claramente que el porcentaje de C y O no varía significativamente debido a que las muestras corresponden al mismo lote de material del copolímero CAT; sin embargo, haciendo un análisis más detallado se aprecia que la cantidad de Fe se altera considerablemente en el copolímero CAT-HFO4 respecto al copolímero CAT-HFO6, esto se debe a que probablemente la concentración de FeCl_3 utilizada en la preparación de las soluciones que estuvieron en contacto con los polímeros fue diferente (4 y 6% en peso de FeCl_3 respectivamente).

Tabla 1 Resultados del porcentaje de C,O y Fe determinados por FE-SEM-EDS

Muestra	%C	%O	%Fe
CAT-HFO4	58.83	28.39	11.79
CAT-HFO6	63.22	29.14	7.65

Asimismo, en la figura 25 en los incisos a) y b) se muestran los espectros en los que se indican la intensidad de las señales de cada uno de los elementos presentes en los copolímeros CAT-HFO4 y CAT-HFO6. La presencia de C en los espectros corresponde a los carbonos de los anillos aromáticos del divinilbenceno y el cloruro de 4-vinilbencilo de la matriz polimérica, mientras que la presencia de Fe y O se adjudica a los oxihidróxidos de hierro impregnados en los copolímeros. Por último, en los incisos c) y d) de la figura 14 se revelan las micrografías de barridos de los copolímeros CAT-HFO4 y CAT-HFO6 en

donde las zonas marcadas en color blanco indican que efectivamente existe la presencia de hierro lo cual es una información sumamente valiosa debido a que el hierro juega un papel importante en la remoción de arsénico.

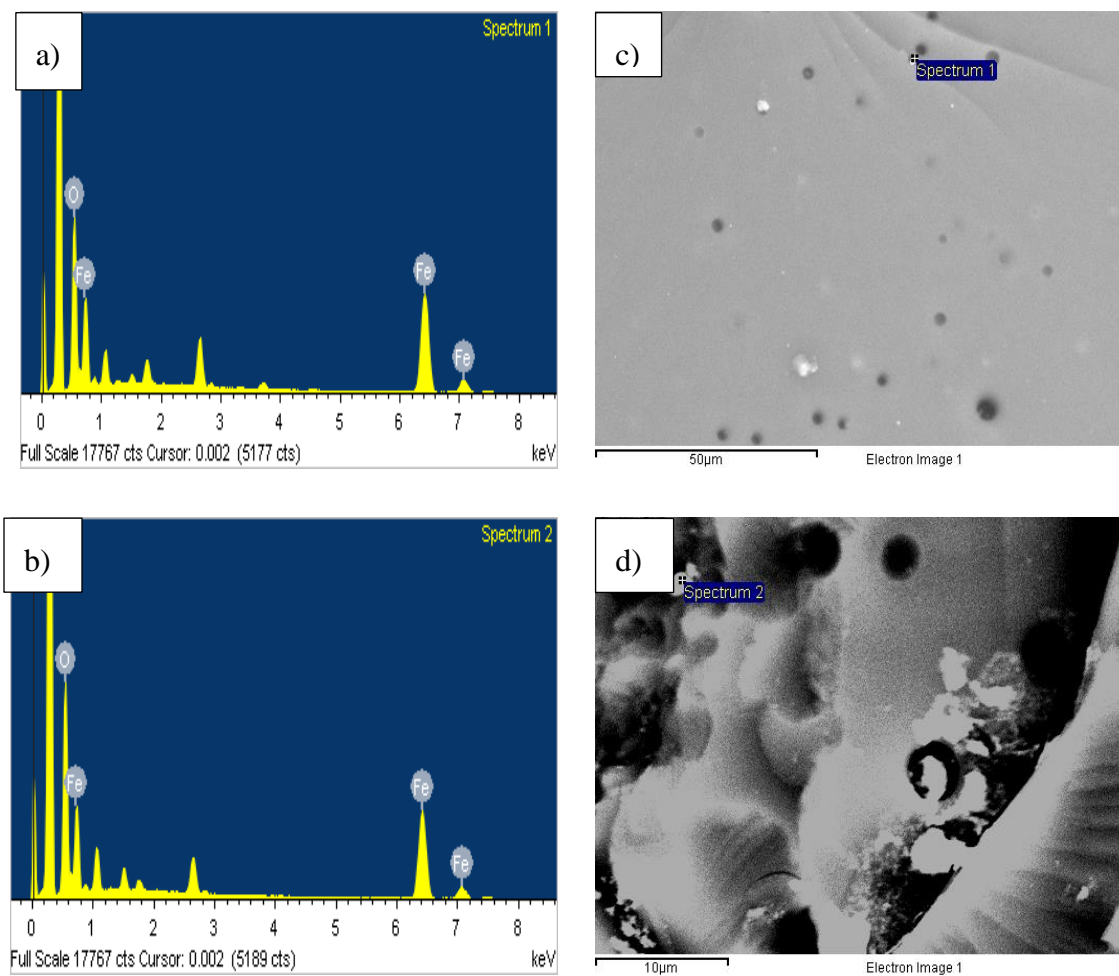


Figura 25 Resultados de la técnica dispersiva por emisión de campo(FE-SEM-EDS): a) Espectro del CAT-HFO4, b)Espectro del CAT-HFO6, c)Micrografía de barrido del CAT-HFO4, d) Micrografía de barrido del CAT-HFO6

3.4 Preparación del agua sintética con arsénico

Una vez que los materiales se caracterizaron por las técnicas mencionadas anteriormente, se procedió a preparar las soluciones de arsénico de acuerdo al apartado 2.4 para poder realizar la prueba de adsorción. En la tabla 2 se muestran los resultados de la preparación del agua sintética a diferentes concentraciones de arsénico y en la tabla 3 se presentan las respectivas diluciones de cada solución. Para preparar el agua sintética a diferente concentración de arsénico se partió de una solución madre que tenía una concentración de 50 mg/L de arsénico de la cual se tomaron diferentes alícuotas y se aforaron en matraces de 25 mL para obtener concentraciones de arsénico en un intervalo de 0 a 50 mg/L. Posteriormente, cada solución se diluyó hasta una concentración de 40 µg/L en matraces de 25 mL para que se pudieran cuantificar en el espectrofotómetro de absorción atómica de acuerdo al apartado 2.5. Este procedimiento se repitió cinco veces debido a que se contaba con cinco resinas diferentes.

Tabla 2 Preparación del agua sintética a diferentes concentraciones de arsénico de 0 a 50 mg/L

Concentración (mg/L)	Volumen de la disolución madre(mL)	Volumen de aforo (mL)
0	0	25
5	2.5	25
10	5	25
15	7.5	25
20	10	25
25	12.5	25
30	15	25
35	17.5	25
40	20	25
45	22.5	25
50	25	25

Tabla 3 Preparación de las diluciones para la cuantificación de arsénico a 40 µg/L

Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (µg/L)	Alícuota (µL)	Volumen de aforo(mL)
5	40	200	25
10	40	100	25
15	40	67	25
20	40	50	25
25	40	40	25
30	40	33	25
35	40	29	25
40	40	25	25
45	40	22	25
50	40	20	25

3.5 Pruebas de adsorción

Una vez preparada el agua sintética se puso 0.1 g del material correspondiente (CSAG-MET, CAT-HFO4, CAT-HFO6 y dos resinas comerciales AMBERLITA y RESINTECH) en contacto con 10 mL de cada una de las soluciones de arsénico a las cuales previamente se les ajustó el pH que tenían una concentración de 0 a 50 mg/L durante 72 horas. A continuación las muestras se filtraron por gravedad y el filtrado se diluyó hasta una concentración de 40 µg/L, en matraces aforados de 25 mL, para poder realizar el análisis de las muestras en el espectrofotómetro de absorción atómica. En la tabla 4 se muestran los resultados de las diluciones realizadas, es importante mencionar que este procedimiento se realizó cinco veces debido a que se contaba con los cinco materiales diferentes antes mencionados.

Tabla 4 Preparación de las diluciones para la cuantificación de arsénico adsorbido a 40 µg/L

Concentración inicial (mg/L)	Concentración final (µg/L)	Alícuota (µL)	Volumen de aforo(mL)
5	40	200	25
10	40	100	25
15	40	67	25
20	40	50	25
25	40	40	25
30	40	33	25
35	40	29	25
40	40	25	25
45	40	22	25
50	40	20	25

3.6 Resultados del análisis de arsénico

En cuanto se terminó de realizar la prueba de adsorción se procedió a cuantificar la cantidad de arsénico presente en cada una de las muestras que estuvieron en contacto con cada uno de los materiales antes descritos. En la tabla 5 se muestra los resultados de absorbancia y concentración de cada uno de los puntos de la curva de calibración. Como se dijo anteriormente, estos datos se calcularon de manera automática en la opción “calibrate” del programa winlab 32 a partir de una solución madre de arseniato de sodio que tenía una concentración de 50 µg/L, esta información se utilizó para generar una gráfica lineal de absorbancia vs concentración como la que se muestra en la figura 26, la cual se utilizó para determinar la concentración de cada una de las muestras que estuvieron en contacto con los materiales CSAG-MET, CAT-HFO4, CAT-HFO6, AMBERLITA y RESINTECH.

Tabla 5 Resultados de absorbancia y concentración para la construcción de la curva de calibración

Muestra	Concentración teórica($\mu\text{g/L}$)	Concentración real($\mu\text{g/L}$)	Absorbancia
Blanco	0	0.73	0
1	10	9.539	0.029
2	20	18.34	0.058
3	30	30.134	0.096
4	40	42.906	0.138
5	50	48.351	0.156

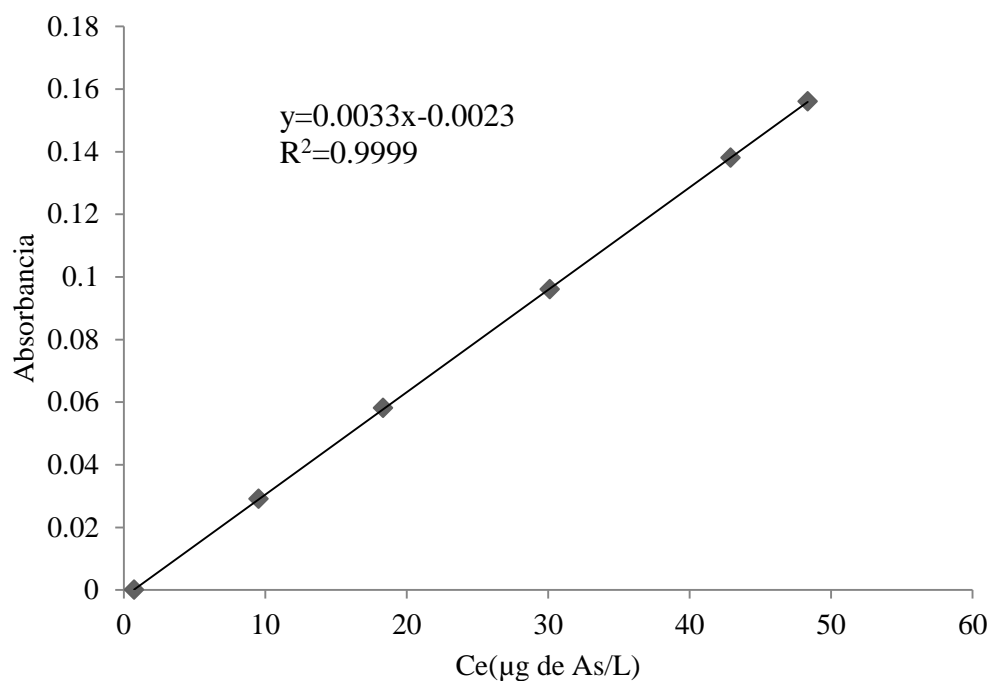


Figura 26 Curva de calibración obtenida en absorción atómica

En las tablas de la 6 a la 10 se muestran los resultados del análisis de arsénico, en donde se describe la concentración inicial (Co) y al equilibrio (Ce) de cada una de las soluciones diluidas hasta una concentración de 40 µg/L, que estuvieron en contacto con los materiales, los cuales fueron de utilidad para calcular la concentración real en las muestras y para realizar el ajuste a los modelos teóricos experimentales de isothermas de adsorción.

Tabla 6 Resultados del análisis del CSAG-MET

Muestra	Co (µg/L)	Ce (µg/L)
0	0	0
5	44.42000	30.010000
10	43.14000	30.540000
15	51.27600	37.810000
20	47.37000	37.390000
25	43.51000	28.600000
30	45.43680	35.750000
35	43.51000	35.390000
40	42.77000	34.840000
45	48.88200	40.882000
50	48.41900	40.710000

Tabla 7 Resultados del análisis del CAT-HFO4

Muestra	Co (µg/L)	Ce (µg/L)
0	0	0
5	44.50000	4.978000
10	44.09000	14.000000
15	44.50000	19.330000
20	43.93000	24.040000
25	43.14000	27.030000
30	42.65290	29.600000
35	43.26000	31.700000
40	44.28500	34.240000
45	45.32000	35.797000
50	45.15000	36.870000

Tabla 8 Resultados del análisis del CAT-HFO6

Muestra	Co (µg/L)	Ce (µg/L)
0	0	0
5	44.50000	32.880000
10	44.09000	33.348000
15	44.50000	35.390000
20	43.93000	34.750000
25	43.14000	33.210000
30	42.65290	40.430000
35	43.26000	36.570000
40	44.28500	36.990000
45	45.32000	38.450000
50	45.15000	37.250000

Tabla 9 Resultados del análisis de AMBERLITA

Muestra	Co (µg/L)	Ce (µg/L)
0	0	0
5	50.23000	7.927000
10	61.47000	5.586500
15	62.32000	11.440000
20	65.00000	17.525000
25	53.52000	23.820000
30	49.72000	44.250000
35	54.74000	53.080000
40	49.82000	68.110000
45	54.60000	85.610000
50	99.32000	52.780000

Tabla 10 Resultados del análisis de RESINTECH

Muestra	Co ($\mu\text{g/L}$)	Ce($\mu\text{g/L}$)
0	0	0
5	50.23000	1.031
10	61.47000	0.958
15	62.32000	1.645
20	65.00000	1.815
25	53.52000	4.080
30	49.72000	5.995
35	54.74000	17.20
40	49.82000	19.80
45	54.60000	26.58
50	99.32000	32.00

3.7 Isotermas de adsorción con arsénico

Una vez obtenidos los datos experimentales de equilibrio de adsorción de los copolímeros CSAG-MET, CAT-HFO4, CAT-HFO6, AMBERLITA y RESINTECH se calculó la concentración real de arsénico presente en las muestras en una hoja de cálculo programada en Excel y se realizó un gráfico de q_e vs C_e para analizar la dispersión de los puntos con los modelos teóricos de isotermas de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson. Para determinar qué modelo describió mejor los datos experimentales, se usaron tres métodos de análisis de error: el coeficiente de correlación (R^2), la suma de errores de la raíz residual (RMSE) y chi-cuadrada (χ^2). El ajuste de los datos experimentales para cada uno de los modelos y la evaluación de los parámetros se realizó con el software “Origin Pro 8”, en el cual previamente se insertaron las ecuaciones de cada modelo y se resolvieron a través de regresión no lineal.

En las tablas 11 a la 15 se presentan los datos de C_e y q_e con sus respectivos gráficos que corresponden al ajuste a los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson los cuales están representados en las figuras 27 a la 31.

Tabla 11 Resultados de C_e y q_e para CSAG-MET

Muestra	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
0	0	0	0
5	5.552	3.751	0.180
10	10.785	7.635	0.315
15	19.721	14.542	0.517
20	23.685	18.695	0.499
25	27.193	17.875	0.931
30	34.951	27.500	0.745
35	39.554	32.172	0.738
40	42.770	34.840	0.793
45	55.547	46.456	0.909
50	60.523	50.887	0.963

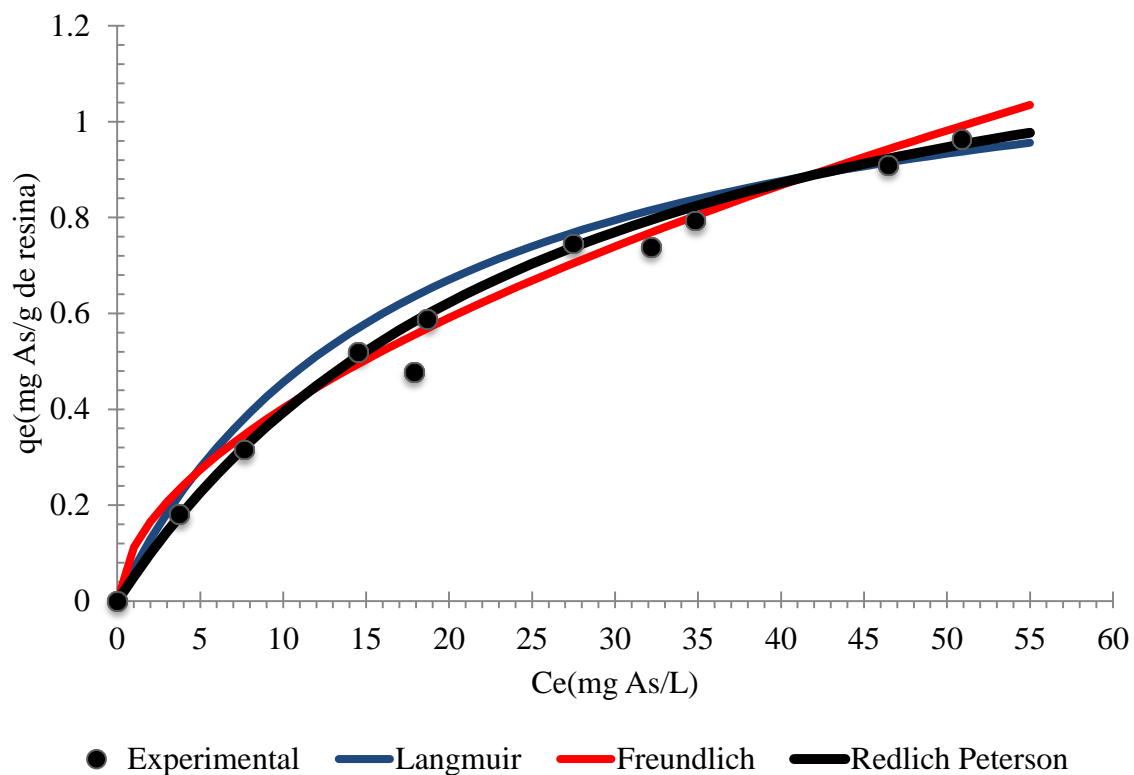


Figura 27 Ajuste de los datos experimentales de isotermas para el copolímero CSAG-MET

Tabla 12 Resultados de C_e y q_e para CAT-HFO4

Muestra	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
0	0	0	0
5	5.562	0.622	0.494
10	11.022	3.500	0.752
15	16.856	7.321	0.953
20	21.965	12.020	0.994
25	26.962	16.893	1.006
30	32.312	22.424	0.988
35	38.625	28.303	1.032
40	44.285	34.240	1.004
45	51.500	40.678	1.082
50	56.437	46.087	1.035

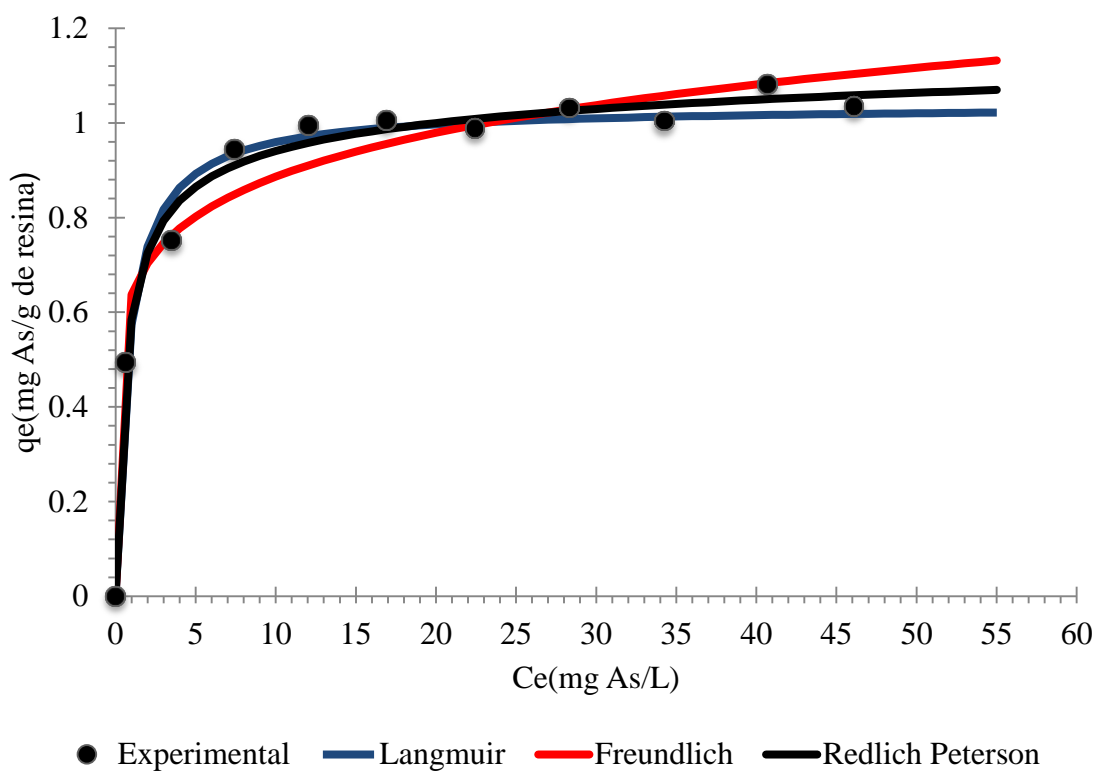


Figura 28 Ajuste de los datos experimentales a las isothermas para el copolímero CAT-HFO4

Tabla 13 Resultados de C_e y q_e para CAT-HFO6

Muestra	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
0	0	0	0
5	5.562	4.110	0.145
10	11.022	8.337	0.268
15	16.856	13.405	0.345
20	21.965	17.375	0.459
25	26.962	20.756	0.620
30	32.312	30.628	0.168
35	38.625	32.651	0.597
40	44.285	36.990	0.729
45	51.500	43.693	0.780
50	56.437	46.562	0.987

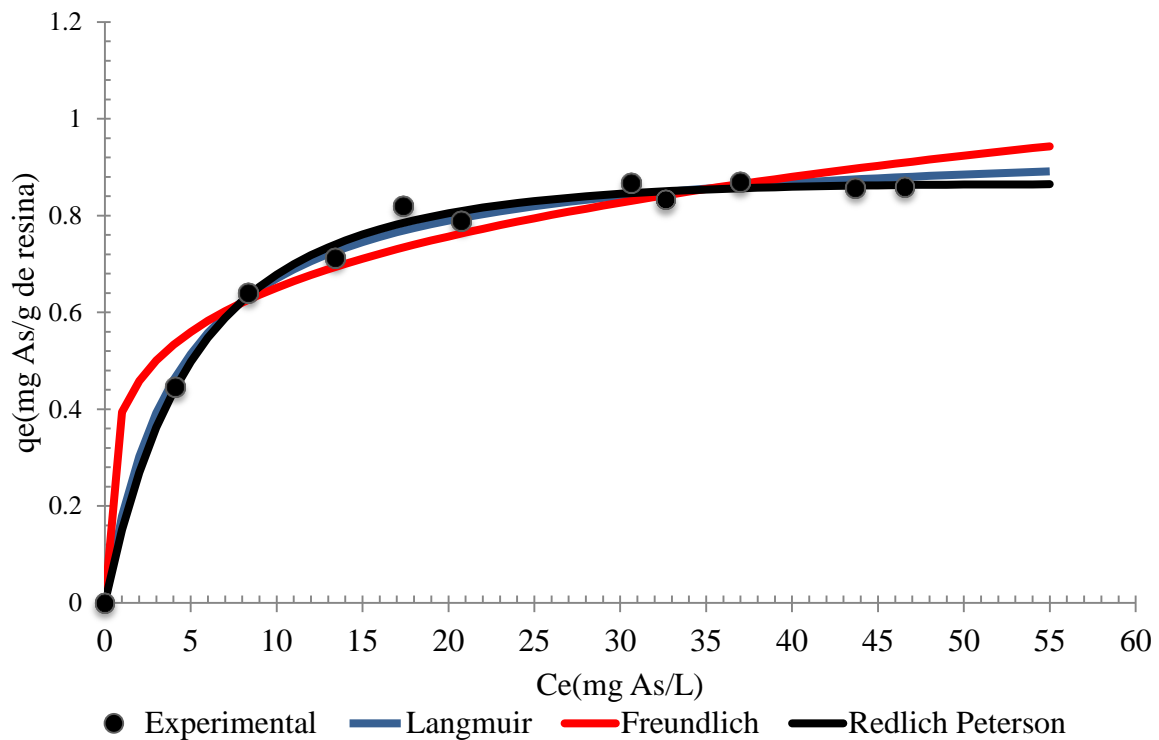


Figura 29 Ajuste de los datos experimentales a las isoterias para el copolímero CAT-HFO6

Tabla 14 Resultados de Ce y qe para AMBERLITA

Muestra	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	qe (mg/g)
0	0	0	0
5	5.023	0.792	0.420
10	10.245	0.931	0.931
15	15.580	2.860	1.272
20	20.312	5.476	1.483
25	26.760	11.910	1.485
30	31.075	27.656	1.341
35	34.212	33.175	1.437
40	41.516	56.758	1.524
45	45.500	71.341	1.584
50	49.660	26.390	1.587

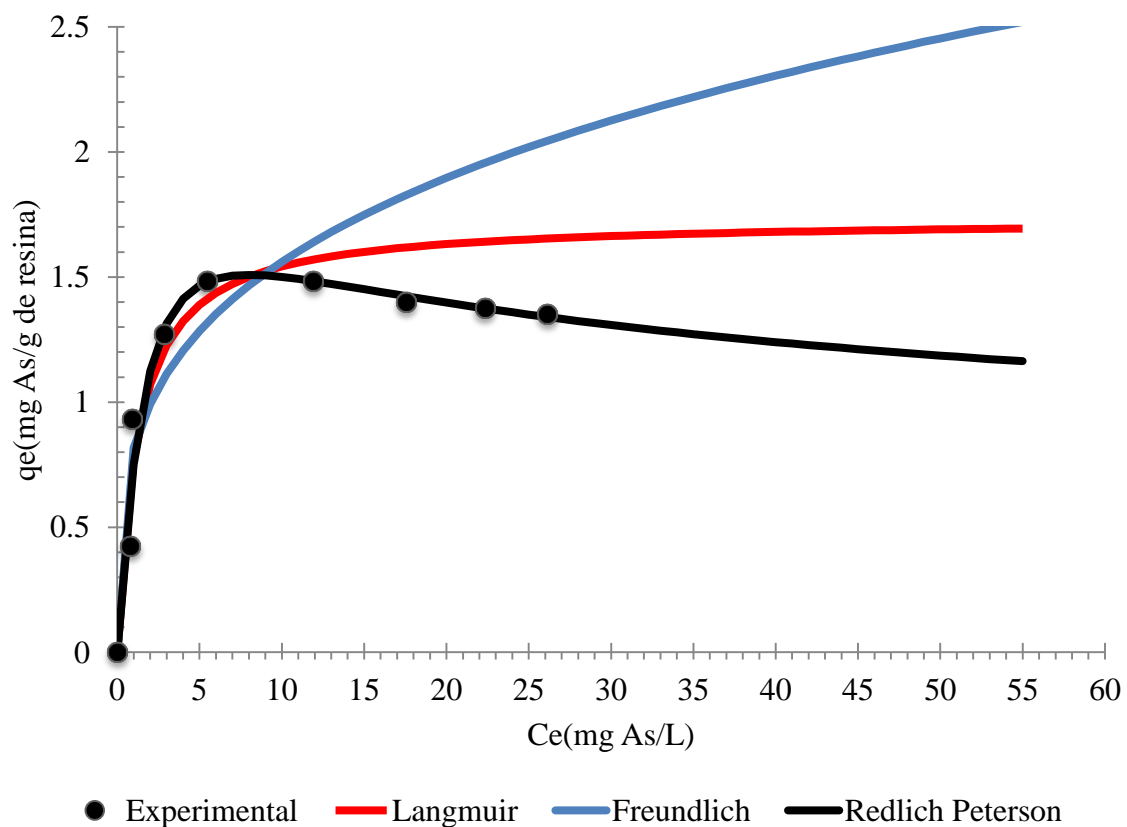


Figura 30 Ajuste a los datos experimentales a las isotermas para la resina comercial AMBERLITA

Tabla 15 Resultados de C_e y q_e para RESINTECH

Muestra	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
0	0	0	0
5	5.0230	0.103	0.491
10	10.245	0.159	1.008
15	15.580	0.411	1.516
20	20.312	0.567	1.974
25	26.760	2.040	2.472
30	31.075	3.746	2.732
35	34.212	10.75	2.346
40	41.516	16.50	2.501
45	45.500	22.15	2.335
50	49.660	16.00	3.365

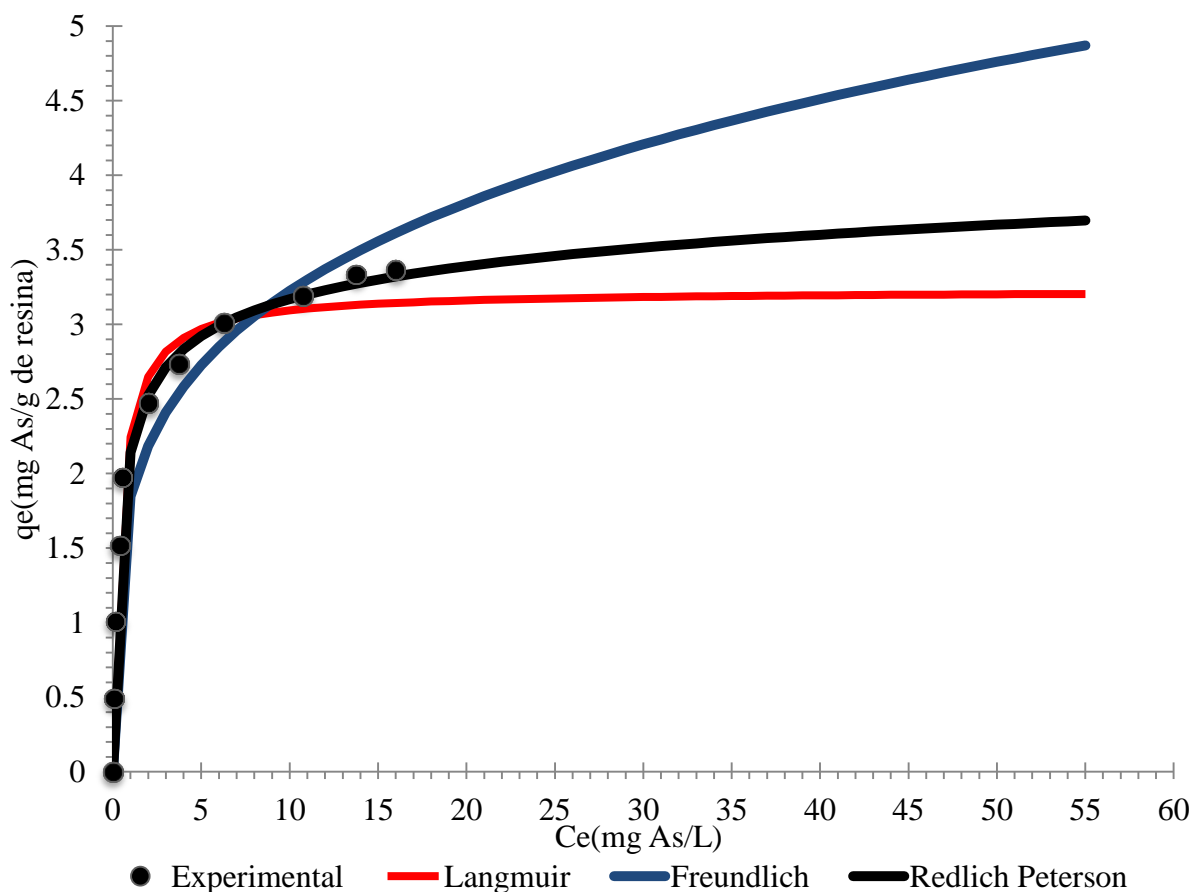


Figura 31 Ajuste de los datos experimentales a las isothermas para la resina comercial RESINTECH

A modo de hacer una discusión de los resultados mostrados en las figuras 27 a la 31 se puede observar que la condición de equilibrio no se está reflejando adecuadamente sobre todo en las figuras 27 y 29 que corresponde a los ajustes de los materiales CSAG-MET y CAT-HFO6. Estos resultados se deben a que probablemente los materiales no estén funcionalizados correctamente ya que de acuerdo a lo mostrado en la espectroscopía infrarroja para el caso del CSAG-MET, no se está llevando a cabo completamente la cuaternización del nitrógeno de la 4VP y para el caso del CAT-HFO6 no se estén formando los suficientes oxihidróxidos de hierro que de acuerdo a lo mostrado en la técnica dispersiva por emisión de campo este material presentó un bajo contenido de hierro. Siguiendo con el análisis de resultados en la tabla 16 se muestran los parámetros del modelo de Langmuir el cual sirvió para estimar los valores máximos de captación de arsénico de cada uno de los materiales. Las capacidades de adsorción Q_0 de CSAG-MET, C-ATHFO-4, CAT-HFO6, AMBERLITA y RESINTECH son 0.0565, 1.0369, 0.9620, 1.732 y 3.23 mg de arsénico / g de copolímero respectivamente donde se observa claramente que el mejor adsorbente fue la resina comercial RESINTECH, aunque los adsorbentes sintetizados en el laboratorio se encuentran en el mismo orden de magnitud. La constante b representa la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Los valores altos de b indican que hay una alta afinidad entre el adsorbente y el adsorbato como es el caso del copolímero CAT-HFO4, CSAG-MET y RESINTECH, donde se puede apreciar que los valores de b son altos en comparación con el copolímero CAT-HFO6. Por lo tanto, para que un adsorbente en general sea catalogado como un buen adsorbente, es recomendable obtener un valor alto de Q_0 y un valor alto de b [26]. Asimismo, para el modelo de Langmuir en todos los materiales se observaron altos coeficientes de correlación (R^2) y bajos valores de RMSE y chi-cuadrada (χ^2). Un valor de RMSE pequeño indica que los

datos se ajustan mejor a la curva del modelo [26]. Mientras que si los datos del modelo son similares a los datos experimentales χ^2 será un número pequeño [25].

Tabla 16 Parámetros de ajuste de la isoterma de Langmuir

Material	Qo(mg/g)	b (L/mg)	R ²	χ^2	RMSE
CSAG-MET	0.0565	1.2636	0.9575	0.110	0.141
CAT-HFO4	1.0369	1.2385	0.9979	0.016	0.012
CAT-HFO6	0.9620	0.2294	0.9943	0.0005	0.005
AMBERLITA	1.732	0.812	0.9735	0.0288	0.1154
RESINTECH	3.23	2.276	0.9786	0.028	0.1713

El modelo Freundlich nos da una idea de cómo es la superficie de diversos adsorbentes en él se reporta que cuando más heterogénea sea la superficie, más cercano será el valor de $1/n$. Este modelo también contempla una adsorción en multicapas. Partiendo de los resultados para este modelo se deduce que los datos experimentales no presentan buenos ajustes a este modelo debido a que se presentan coeficientes de correlación más bajos y parámetros estadísticos mucho más altos en comparación con Langmuir. El valor K_F , una de las constantes de Freundlich ha sido usada como una medida de la capacidad de adsorción (K_F puede definirse como el coeficiente de adsorción o distribución y representa la cantidad de metal adsorbido para una unidad de concentración en equilibrio, por lo tanto puede ser considerado un parámetro indicativo de la fuerza de adsorción. Un mayor valor de K_F indica una mayor capacidad de adsorción. En la tabla 17 se muestran las constantes de isoterma de adsorción de Freundlich y los parámetros estadísticos de correlación. El

valor de K_F es muy pequeño para los tres materiales usados en la adsorción de arsénico por lo que resulta evidente confirmar que la fuerza de adsorción es muy desfavorable. Por otra parte, n , la otra constante de Freundlich, es un parámetro empírico que varía con el grado de heterogeneidad que indica el grado de no-linealidad entre la capacidad de adsorción del metal y la concentración del metal no adsorbido y está relacionado con la distribución de iones de enlace sobre la superficie del adsorbente. En general $n > 1$ ilustra la adsorción favorable del adsorbato sobre el adsorbente y cuanto mayor sea el valor n más fuerte es la intensidad de adsorción. De los valores de n mostrados en la Tabla 17 se observa que son mayores a uno, por lo tanto, se infiere que el arsénico se adsorbe favorablemente de acuerdo a las condiciones del experimento.

Tabla 17 Parámetros de ajuste de la isoterma de Freundlich

Material	$K_F(L/g)$	n	R^2	χ^2	RMSE
CSAG-MET	0.1029	1.7464	0.9795	0.027	0.012
CAT-HFO4	0.637	6.97	0.895	0.047	0.037
CAT-HFO6	0.3944	4.5968	0.9059	0.0022	0.035
AMBERLITA	0.8168	3.5563	0.8543	0.0539	0.2159
RESINTECH	1.847	4.132	0.9168	0.1113	0.667

Finalmente, haciendo un análisis de los datos de ajuste para el modelo de Redlich-Peterson se encontró que este modelo describe bien la adsorción de arsénico en los materiales CSAG-MET, CAT-HFO4, CAT-HFO6, AMBERLITA y RESINTECH sobre los intervalos de concentración estudiados. La Tabla 18 muestra las constantes a_R , K_R y β_{RP} de dicho modelo. La isoterma de Redlich Peterson presenta coeficientes de correlación extremadamente altos; proporciona ajustes considerablemente mejores a los datos experimentales que la isoterma de Freundlich y la isoterma de Langmuir. La ecuación de Redlich-Peterson es una combinación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. En el límite, cuando el exponente β_{RP} tiende a cero, la ecuación se vuelve más Freundlich, o heterogénea, y cuando el exponente β_{RP} tiende a 1, la ecuación se aproxima a la condición de Langmuir. Los valores β_{RP} son todos cercanos a uno en la ecuación de Redlich-Peterson a excepción de la constante β_{RP} para el copolímero CAT-HFO6 que tomó un valor de 1.1020, lo que confirma un mecanismo de tipo Langmuir. La principal característica de la ecuación de Langmuir es que se basa en el supuesto de que todos los sitios tienen energías de adsorción iguales.

Tabla 18 Parámetros de ajuste de la isoterma de Redlich Peterson

Material	$K_{RP}(L/g)$	$a_{RP}(L/mg)$	β_{RP}	R^2	χ^2	RMSE
CSAG-MET	0.0671	0.1399	0.7407	0.9694	0.017	0.0094
CAT-HFO4	1.7010	1.9100	0.9514	0.9987	0.012	0.01
CAT-HFO6	0.1683	0.1173	1.1020	0.9943	0.0041	0.0033
AMBERLITA	1.001	0.3324	1.232	0.9168	0.0308	0.0917
RESINTECH	9.5632	3.4651	0.9253	0.9854	0.019	0.0097

CONCLUSIONES

1.-Se sintetizaron dos tipos de copolímeros, uno con 4VP (CSAG) y otro con 4VBC (CAT) entrecruzados con DVB por la técnica de polimerización en suspensión, obteniéndose esferas de diferentes tamaños y morfologías.

2.-Las esferas del CSAG que se funcionalizaron con yoduro de metilo presentaron un cambio de coloración debido a la presencia del yodo conservando su morfología.

3.- Se llevó a cabo la reacción de hipercruzamiento en el copolímero CAT entre el CH_2 del anillo del 4VBC y el anillo del DVB debido a que las esferas del CAT eran blancas antes de la reacción y cuando se agregó el ZnCl_2 se obtuvieron esferas negras.

4.-Se logró oxidar el FeCl_3 presente en el copolímero CAT debido a que cada lote adquirió un color rojizo en diferente intensidad característico del oxihidróxido de hierro (III).

5.- La espectroscopia infrarroja indicó que se tenían los grupos funcionales más representativos para los copolímeros CSAG, CSAG-MET, CAT, CAT-HFO4 y CAT-HFO6.

6.-El TGA permitió determinar que los copolímeros precursores y funcionalizados presentaron buena estabilidad térmica debido a la presencia del agente entrecruzante.

7.- Se obtuvieron copolímeros precursores y funcionalizados con diámetros que están en un intervalo de entre 1.058 mm y 1.394 mm los cuales se pueden utilizar para estudios posteriores.

8.-El modelo de Redlich Peterson fue el modelo que describió mejor los datos experimentales para todos los copolímeros debido a que se obtuvieron parámetros estadísticos de χ^2 y RMSE cercanos a cero respecto a los modelos de Langmuir y Freundlich.

9.-La capacidad máxima de adsorción fue para el copolímero CAT-HFO4 con un valor de 1.2mg/g de copolímero y se encuentra en el mismo orden de magnitud que las resinas comerciales AMBERLITA y RESINTECH.

10.- Aunque se obtuvieron bajas capacidades de adsorción por parte de los copolímeros, estos materiales son una alternativa para remover trazas de arsénico de aguas sintéticas y residuales.

5.-BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. Mandal and K. Suzuki, "Arsenic round the world: a review," no. 58, pp. 201-235, 2002.
- [2] D. O. Cooney, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Washington D.C: Lewis Publishers, 1998.
- [3] M. Hart, "Sulfonated poly (styrene-co-divinylbenzene) ion-exchange resins:acidities and catalytic in aqueous reactions," *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, pp. 439-445, 2002.
- [4] M. T. Gokmen and F. E. Du Prez, "Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 37, pp. 365-405, 2012.
- [5] S. Kiatkamjomwong, "Kinetic studies on styrene-divinylbenzene copolymerization by suspension technique," *Journal of applied polymer science*, vol. 82, no. 6, pp. 1521-1540, 2001.
- [6] S. M. Howdle, K. Jerabek, V. Leocorbo, P. C. Marr and D. C. Sherrington, "Reversibly collapsible macroporous poly(styrene-divinylbenzene) resins," *Polymer*, vol. 41, p. 7273–7277, 2000.
- [7] B. P. Santora and M. R. Gagne, "Porogen and Cross-Linking Effects on the Surface Area, Pore Volume Distribution, and Morphology of Macroporous Polymers Obtained by Bulk Polymerization," *Macromolecules*, vol. 34, pp. 658-661, 2001.
- [8] C. E. Carraher and R. B. Seymour, *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, 2000, pp. 1-18.
- [9] R. Alba Fuentes, *Estudio de parámetros que influyen en la polimerización en suspensión*, 2010.
- [10] D. A. Dzombak and F. M. Morel, *Surface Complexation Modeling Hydrous Ferric Oxide*, New York: Wiley, 1990.
- [11] K. G. Karthikeyan, H. A. Elliott and F. S. Cannon, "Adsorption and coprecipitation of copper with the hydrous oxides of iron and aluminium," *Environmental Science and Technology*, vol. 31, pp. 2721-2725, 1997.
- [12] A. L. Bunker, P. R. Anderson and T. A. Tyson , "An XAFS analysis of strontium at the hydrous ferric oxide surface," *Journal Colloido Science and Technology*, vol. 199, no. 1, pp. 44-52, 1998.

- [13] P. Trivedi and L. Axe, "Predicting divalent metal sorption to hydrous Al,Fe,and Mn oxides," *Environmental Science and Technology*, vol. 35, no. 9, pp. 1779-1784, 2001.
- [14] P. Trivedi, L. Axe and T. A. Tyson, "Ni and Zn sorption to amorphous versus crystalline iron oxides:Macroscopic studies," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 244, no. 2, pp. 221-229, 2001.
- [15] P. Trivedi, L. Axe and T. A. Tyson, "An analysis of zinc sorption to amorphous versus crystalline iron oxides using XAS," *Journal of Colloid and Interface Science* , vol. 244, no. 2, pp. 230-238, 2001.
- [16] S. W. Lee and P. R. Anderson, "EXAFS study of Zn sorption mechanisms on hydrous ferric oxide over extended reaction time," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 286, no. 1, pp. 82-89, 2005.
- [17] I. Cumbal, J. Greenleaf, D. Leun and A. K. SenGupta, "Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications," *Reactive & Functional Polymers*, vol. 54, pp. 167-180, 2003.
- [18] R. G. Balart, *Tecnicas experimentales de analisis termico de polimeros*, Universidad Politecnica de Valencia, 2004, pp. 7-89.
- [19] X. Zhang, K. Jiang, Z. Tian, W. Huang and L. Zhao, "Removal of Arsenic in water by anion exchangue with amino groups," *J.Appl.Polym Sci*, vol. 110, pp. 3934-3940, 2008.
- [20] I. Bodek, W. J. Lyman, W. F. Reehl and D. H. Rosenblatt, *Environmental Inorganic Chemistry:Properties, Processes and Estimation Methods*, USA: Pergamon Press, 1998.
- [21] D. G. Smedley and D. G. Kinninburgh, *Sources and behaviour of arsenic in natural water*, 2005.
- [22] "Wold Health Organization," [Online]. Available: www.who.org.. [Accessed 15 Octubre 2012].
- [23] S. J. Allen, G. Mckay and J. F. Porter, "Adsorption isotherm models for basic dy adsorption by peat in single and binary component systems," *Journal Colloid Interface Science*, vol. 280, pp. 322-333, 2004.
- [24] E. Demirbas, M. Kobya and A. E. Konukman, "Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154, pp. 787-794, 2008.
- [25] G. Conde Mallorga and S. Garcia Torres, "TESIUNAM Tesis del sistema bibliotecario de la UNAM," [Online]. Available: <http://132.248.9.195/ptd2017/diciembre/410088504/Index.html>. [Accessed 20 Junio 2018].

- [26] P. Gabboth, Principles and applications of thermal analysis, New Delhi: Blackwell Publishing, 2008, p. 464.
- [27] S. C. Tsai and K. W. Juang, "Comparison of linear and non-linear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 243, no. 3, pp. 741-746, 2000.
- [28] Y. S. Ho, W. T. Chiu and C. C. Wang, "Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust," *Bioresource Technology*, vol. 96, pp. 1285-1291, 2005.
- [29] P. Sylvester, P. Wasterhoff, T. Moller, Badu, M. Badruzzaman and O. Boyd, "A hybrid sorbent utilising nanoparticles of hydrous iron oxide for arsenic removal from drinking water,," *Environment Science and Tecnology*, vol. 24, pp. 104-112, 2007.
- [30] T. A. Davis, B. Volesky and A. Mucci, "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae," *Water Research*, vol. 37, pp. 4311-4330, 2003.
- [31] C. Long, Q. Li, Y. Li , Y. Liu, A. Li and Q. Z. Zhang, "Adsorption characteristics of benzene-chlorobenzene vapor on hypercrosslinked polystyrene adsorbent and a pilot-scale application study," *Chemical Engineering Journal* , vol. 160, pp. 723-728, 2010.
- [32] E. Kartinen and C. Martin, An overview of arsenic removal processes, *Desalination*, 1995, pp. 79-88.
- [33] T. Viraraghavan, K. Subramanian and J. Aruldoss, "Arsenic in drinking water-problems and solutions," *Water Sci Technol*, vol. 2, no. 40, pp. 69-76, 1999.
- [34] A. K. Sengupta, M. J. De Marco and J. E. Greenleaf , "Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent," *Water resource*, vol. 37, pp. 164-176, 2003.
- [35] M. Dinesh and U. P. Charles, "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 142, pp. 1-53, 2007.
- [36] J. G. Hering, P. Y. Chen, J. A. Wilkie , M. Elimelech and S. Liang, "Arsenic removal by ferric chloride," *J Am Water Works Assoc*, vol. 88, no. 4, pp. 155-167, 1996.
- [37] K. Scott, F. Green, H. Do and S. Mc Lean , "Arsenic removal by coagulation," *J Am Water Works Asso*, vol. 87, no. 4, pp. 114-26, 1995.
- [38] A. I. Zouboulis, K. A. Kydros and K. A. Matis , "Arsenic(III and V) removal from aqueous solutions by pyrite fines," *Sep Sci Technol*, vol. 28, no. 15-16, pp. 2449-2463, 1993.
- [39] K. Vijayaraghavan, T. V. Padmesh, K. Palanivelu and M. Velan, "Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*:Application of two-parameter and three-isotherm models," *Journal of Hazardous Materials*, vol. B133, pp. 304-308, 2006.

- [40] V. H. Cruz González , "Contaminación de agua potable por cromo hexavalente caso de estudio: colonia lechería, municipio de Tultitlán Estado de México.," Instituto Politécnico Nacional , México , 2009 .
- [41] C. B. Boss and K. J. Fredeen, Concepts, Instrumentation, and Techniques in inductively Coupled plasma optical Emission Spectrometry, Segunda ed., Perkin Elmer, 1999.
- [42] J. C. Ng, W. H. Cheung and G. Mc Kay, "Equilibrium Studies of the Sorption of Cu (II) Ions onto Chitosan," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 255, pp. 64-74, 2002.
- [43] N. Pérez, J. Gonzalez and L. A. Delgado , "Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por parte de ligninas precipitadas del licor negro kraft," *Rev.LatinAm.Metal.Mat*, pp. 168-181, 2011.
- [44] M. C. D Ambrosio, "Evaluación y selección de tecnologías disponibles para la remoción de arsénico," in *II° Seminario hispanolatinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea*, Rio Cuarto, 2005.
- [45] E. T. Mackenzie, R. J. Lamtzy and V. Peterson, "Global trace metals cycles and predictions," *J.Int.Assoc.Math.Geol*, vol. 6, pp. 99-142, 1979.
- [46] O. Okay, "Formation of Macroporous Styrene-Divinylbenzene Copolymer Networks: Theory vs Experiments," *Journal of applied polymer science* , no. 74, p. 2181, 1999.
- [47] K. A. Matis, A. I. Zouboulis, F. B. Malamas, A. M. Ramos and M. Hudson, "Flotation removal of As (V) onto goethite," *Environ Poll*, vol. 97, no. 3, pp. 239-245, 1997.
- [48] S. Shaohua, Z. Xin and F. Liyuan, "Hyper-cross-linked resins with controllable pore structure," *Materials Letter*, vol. 62, pp. 2392-2395, 2008.
- [49] J. Huang, X. Wang, X. Wang and K. Huang, "Hyper-cross-linked Polystyrene-co-divinylbenzene Resin Modified with Acetanilide: Synthesis, Structure, and Adsorptive Removal of Salicylic Acid from Aqueous Solution," *Ind.Eng.Chem.Res*, vol. 50, pp. 2891-2897, 2011.
- [50] J. Wang, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang and L. Lv, "Hydrous ferric oxide-resin nanocomposites of tunable structure for arsenite removal," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 198, pp. 241-246, 2011.
- [51] P. Smedley, H. Nicolli, D. Macdonald, A. Barros and J. Tullio, "Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina," *Applied Geochemistry*, vol. 17, no. 3, pp. 259-284, 2002.
- [52] P. Bingjun, Q. Hui, P. Bingcai and N. Guangze, "Highly efficient removal of heavy metals by polymer-supported nanosized Fe(III) oxides: Behavior and XPS study," *Water research*, vol. 44, pp. 815-824, 2010.

- [53] C. E. Carraher, Jr, Introduction to polymer chemistry, New York: CRC Press, 2010.
- [54] B. Raimond, C. E. Seymour and J. Carraher, Introducción a la química de los polímeros, Barcelona: Reverte, S.A, 1998.
- [55] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, pp. 2-10, 2010.
- [56] B. C. Smith, Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach, Florida: CRC press LLC, 1999.
- [57] B. Smith, Infrared spectral interpretation. A systematic approach, Florida: CRC Press LLC, 1999.
- [58] A. Montaser and D. W. Golightly, Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy, New York: VCH Publishers, 1992.
- [59] M. Litter, M. Sancha and A. M. Ingallinella, Iberoarsen tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico, Argentina: CYTED, 2010.
- [60] J. Bundschuh, A. Pérez Carrera and M. Litter, IBEROARSEN Distribución del arsénico en las regiones Iberica e Iberoamericana, Argentina: CYTED, 2010.
- [61] S. Sajjadi, S. A. Keshavarz and M. Nekoomanesh, "Kinect investigation of the free radical crosslinking copolymerization of styrene with a mixture of divinylbenzene isomers acting as the crosslinker," *Polymer*, vol. 18, no. 37, pp. 4141-4148, 1996.
- [62] O. Okay, "Macroporous copolymer networks," *Progress in Polymer Science*, vol. 25, no. 6, pp. 711-779, 2000.
- [63] P. Mondal, C. Majumder and B. Mohanty, "Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments," *J. Hazard. Mater*, vol. B137, pp. 464-479, 2006.
- [64] *NMX-AA-044-SCFI-2014 Análisis de agua, medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y tratadas*. [Performance]. 2014.
- [65] S. Wang and C. N. Mulligan, "Occurrence of arsenic contamination in Canada," *Science of the Total Environment*, vol. 366, pp. 701-721, 2006.
- [66] J. McMurry, Organic Chemistry, California: Brooks/Cole Publishing Company, 1984.
- [67] S. R. Sandler, J.-A. Bonesteel and E. M. Pearce, Polymer synthesis and characterization, San Diego California: Academic Press, 1998, p. 212.

- [68] L. Zhang, X. Song, J. Wu, C. Long, A. Li and Q. Zhang, "Preparation and characterization of micro-mesoporous hypercrosslinked polymeric adsorbent and its application for the removal of VOCs," *Chemical Engineering Journal*, vol. 192, pp. 8-12, 2012.
- [69] AWWA, Procedures manual for polymer selection in water treatment plants, Denver Colorado, 1989.
- [70] A. k. Ioannis and I. Z. Anastasios, "Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials," *Water research*, vol. 36, no. 20, pp. 5141-5155, 2002.
- [71] M. Jekel, Removal of arsenic in drinking water treatment, New York, 1994, pp. 119-130.
- [72] P. Cardiel Vela, "Repositorio Dspace," 2 Marzo 2010. [Online]. Available: <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/5971>. [Accessed 20 Septiembre 2017].
- [73] C. A. Toro, R. Rodrigo and J. Cuellar, "Sulfonation of macroporous poly(styrene-codivinilbenze) beads: Effect of the proportion of isomers on their cation exchange capacity," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 9, no. 68, pp. 1325-1336, 2008.
- [74] P. Fang, P. Mao, J. Chen, Y. Du and X. Hou, "Synthesis and Properties of a Ternary Polyacrylate Copolymer Resin for the Absorption of oil Spills," *Journal of applied polymer science*, pp. 1-9, 2014.
- [75] M. G. Martínez Arreola, "TESIUNAM Tesis del sistema bibliotecario de la UNAM," 2015. [Online]. Available: <http://132.248.9.195/ptd2015/octubre/306180981/Index.html>. [Accessed 20 Septiembre 2017].
- [76] A. Kabata Pendias and H. Pendias, Trace elements in soils and plants, FL: CRS press Boca Raton, 2000.
- [77] S. Sarkar, L. M. Blaney, A. Gupta, D. Ghosh and A. K. Sengupta, "Use of ArsenXnp, a hybrid anion exchanger, for arsenic removal in remote villages in the Indian subcontinent," vol. 67, no. Reactive & Functional Polymers, pp. 1599-1611, 2007.
- [78] B. F. Urbano, J. Paredes, B. L. Rivas, O. Kusku, N. Kabay and M. Bryjak, "Water-Insoluble Copolymer Based on N-Methyl -D- glucamine and Quaternary Ammonium Groups with Capability to Remove Arsenic," *Environmental Progress and Sustainable Energy*, vol. 33, no. 4, pp. 1187-1193, 2013.