



Nombre de la tesis:

**“Diseño de Resinas Anfolíticas de
Intercambio Iónico”**

Presenta: Quím. Jesús Ortíz Palacios

Para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias (Química)

Universidad Autónoma

Metropolitana-Iztapalapa

***División de Ciencias Básicas
E Ingeniería***

Asesora: Dra. Judith Cardoso Martínez

*Mexico, D.F.
Junio 2007*

ÍNDICE

Resumen	3
---------	---

CAPITULO I

Antecedentes	5
Introducción	
1.1 Cromo	10
1.12 Efectos Tóxicos	10
1.2 Resinas Adsorbentes	12
1.3 Desarrollo de los Intercambiadores Iónicos	13
1.4 Intercambio Iónico	14
1.5 Propiedad de los Intercambiadores	15
1.5.1 Estabilidad Química	15
1.5.2 Estabilidad Térmica de Grupos Activos	15
1.5.3 Grado de Entrecruzamiento y Porosidad	16
1.6 Estructura de los Intercambiadores Iónicos	17
1.6.1 Resina de Intercambio Catiónico	18
1.6.2 Resina de Intercambio Aniónico	19
1.6.3 Resinas Quelatantes	19
1.7 Síntesis de Copolímeros Macroporosos	20
1.7.1 Polimerización en Suspensión	21
1.7.2 Efecto del Agente Surfactante	22
1.8 Resina tipo Gel	23
1.9 Resina Macroporosa	24
1.9.1 Control y Generación de la Morfología del Copolímero	27
1.9.2 Diagrama Morfológico	29
1.10 Polimeros Zwitteriónicos	31
1.10.1 Polímeros N-óxido	32
1.11 Proceso de Adsorción	33
1.12 Equilibrio de Adsorción e Isotermas de Adsorción	34
1.12.1 Isoterma Freundlich	34

1.12.2 Isotherma Langmuir	35
---------------------------	----

CAPITULO II

2.1 Metodología y Objetivos	39
2.2 Parte Experimental	41
2.3 Síntesis de los Copolímeros Base	42
2.4 Funcionalización de los Precursores	44
2.5 Estudio de la Capacidad de Adsorción de los Copolímeros N-óxido	46
2.6 Equipos y Condiciones para la Caracterización de los Copolímeros	48

CAPITULO III

3.1 Resultados y Discusión	50
3.1.1 Caracterización	50
3.2 Capacidad de Retención	64
3.2.1 Método en Batch	64
3.2.2 Método en Columna	67
3.2.3 Estudio de la Capacidad de Intercambio Iónico con Concentración de 500 ppm de Cr ⁺⁶	71
3.2.4 Isothermas Langmuir	73
Conclusiones	76
Perspectivas	77
Bibliografía	79
Anexo	83

RESUMEN

El agua es un recurso importante y abundante, desempeña un papel vital en nuestras vidas. El aumento en la población, el crecimiento de las industrias y el uso de varios productos químicos peligrosos están originando el aumento de descargas de aguas, que han sido utilizadas en el transcurso de algún proceso. Específicamente en los últimos años, la contaminación de ríos y lagos con metales pesados se ha convertido en una preocupación primordial, debido a que los metales pesados generan serios problemas a la salud y al medio ambiente.

Las industrias que se dedican a la fabricación de baterías, pinturas y pigmentos, explotación minera, fundidores de plomo, cerámica y de cristal, han propiciado a niveles elevados de plomo (Pb), cromo (Cr) y cadmio (Cd), entre otros, en corrientes locales de agua. Ante esta problemática se ha intensificado la aplicación de varios métodos que permitan eliminar o remover iones de las aguas antes de ser desechadas a las alcantarillas. El uso de intercambiadores iónicos es un método práctico para dicho fin; sin embargo, no existe un intercambiador que tenga la capacidad de eliminar varios iones a la vez; es decir, la selectividad es pobre hacia algunos metales. Debido a este hecho, se continúan desarrollando nuevos intercambiadores iónicos, tratando de buscar mayor selectividad hacia diversos iones.

Este proyecto presenta la producción de una resina de intercambio iónico que contiene en su matriz polimérica el grupo N-óxido. Este grupo fue incorporado en estructuras poliméricas con diferentes contenidos iónicos. Para determinar la capacidad de intercambio iónico fueron evaluadas con disoluciones de dicromato de potasio con diferentes concentraciones, con el propósito de eliminar Cr^{+6} .

El trabajo se encuentra dividido en dos partes. La primera parte esta integrada por los capítulos I y II. El capítulo I contiene los antecedentes y la revisión bibliográfica que sustenta este proyecto; mencionando los estudios que algunos investigadores han realizado con el mismo propósito. Varios de estos trabajos sirvieron de base para el desarrollo de este trabajo. A continuación se explica cómo

se clasifican las resinas de intercambio iónico, las cuales dependen del grupo funcional que se encuentre incorporado en la matriz polimérica. También se discute cómo se pueden generar resinas tipo gel y macroporosas, y las técnicas de polimerización más empleada para la síntesis de éstos. Se mencionan otros aspectos relevantes para el desarrollo de las resinas macroporosas como la cantidad y tipo de entrecruzante, y el uso de los disolventes orgánicos, porógenos, durante la polimerización. Por otra parte, el capítulo II presenta el objetivo general y la metodología que se planteó para lograr los objetivos propuestos. También se incluye la parte experimental, donde se indican los reactivos y materiales utilizados en la síntesis de los copolímeros; así como las condiciones de reacción. En la última sección se describe las técnicas aplicadas para la caracterización de los materiales.

La segunda parte del trabajo está conformada por el capítulo III, donde se presenta los resultados y su discusión, sobre la caracterización de las resinas por FT-IR, SEM, Uv-Vis, TGA; así como, la capacidad de adsorción iónica del cromo hexavalente. La última parte se presentan las conclusiones y bibliografía consultada para el desarrollo de este proyecto. Para finalizar, se incluyen algunas perspectivas de este trabajo, que son estudios colaterales para un futuro próximo.

ANTECEDENTES

La contaminación de suelos, ríos y aguas subterráneas por metales iónicos pesados como As, Pb, Cr y Hg, ha sido considerada un tema primordial por las dependencias del Medio Ambiente; debido a que pueden ser tóxicos para la salud del ser humano. Las plantas industriales son las principales fuentes de estos contaminantes, debido a sus descargas de aguas hacia las alcantarillas. La acumulación de metales iónicos en las aguas se debe a que no son biodegradables en la naturaleza.

Para esto, se ha tratado de separar los iones metálicos de las aguas antes de ser desechada al drenaje público. Aunque el proceso de separación es complicado debido al número de variables que deben considerarse como son: la temperatura, el pH, la salinidad, la presencia de sustancias orgánicas, la composición de la solución y la formación de mezclas complejas [1]. Existen varias técnicas que han ayudado al control de contaminantes como son la precipitación química, la floculación, las membranas de filtración, la adsorción sobre carbón activado, la extracción con disolventes, la ósmosis inversa y el intercambio iónico. Todas estas técnicas son procesos eficientes, pero son inconvenientes por los altos costos del proceso [2].

Algunas industrias para eliminar iones metálicos, antes de ser desechados en los registros de agua sucias, hacen uso del método por precipitación. Primero los efluentes son conducidos a un tratamiento primario, regularmente en medio básico, donde sólo permite eliminar el 75% del metal, quedando aún trazas de metales. Es importante indicar que para que este tipo de aguas puedan ser desechadas a las alcantarillas, deben cumplir los niveles permitidos por la Comisión Nacional del Agua, CONAGUA. La tabla 1 indica los límites permitidos de metales tóxicos para que puedan ser descargados al sistema de alcantarillado. Es claro que el método no garantiza la remoción total de metales de los efluentes, requiriendo de un segundo tratamiento; algunos han sido indicados arriba. Una de las desventajas del método de precipitación es que requiere de gran cantidad de agente químico; pero el

problema más grave es la generación de lodos; incrementando más el costo de desecho.

Tabla 1 Valores límites de los Contaminantes en el Agua

Contaminante	Descarga a sistemas de alcantarillado NOM-002-SEMARNAT mg/L
As	Total 0.75
Cd	Total 0.75
Cu	Total 15.0
Cr	0.75
Hg	Total 0.015
Zn	Total 9.0
Ni	Total 6.0

Otra técnica empleada para la eliminación de contaminantes, es la extracción con disolventes que es poco rentable, debido a la gran cantidad que de éstos se requiere.

El desarrollo de nuevos adsorbentes, y su aplicación para eliminar iones metálicos pesados de agua de desecho, ha sido considerado una investigación primordial en el campo ambiental; la cual busca reducir significativamente los niveles de descarga de contaminantes; evitar más material de desecho (lodos); para generar tecnologías sustentables [3]. Sin embargo, no hay una educación en el reciclado y uso adecuado de estos contaminantes, por lo que es importante fomentar una educación en el reciclado y buscar el reuso de éstos.

Existen varios adsorbentes que han sido estudiados para este propósito como carbón activado, óxidos de hierro y aluminio, arcillas, materiales sintéticos, zeolitas y resina de intercambio iónico, por mencionar algunos. La ventaja que ofrece el último sobre los demás adsorbentes es que no requiere de un tratamiento preliminar. Por lo que es un método de separación versátil, que puede permitir la separación y purificación de aminoácidos, la sorción de gases tóxicos, separación o recuperación de iones metálicos y también pueden actuar como agentes de secado y agentes

blanqueadores. Otra ventaja es que pueden regenerarse a través de un proceso de intercambio de iones, permitiendo su utilización otra vez en el proceso [4, 5].

Los intercambiadores iónicos deben tener ciertas características como: alta capacidad, alta selectividad y una cinética rápida de adsorción. La mayoría de las resinas comerciales aniónicas de base fuerte, cuando son examinadas para el tratamiento de aguas de desecho muestran alta capacidad, pero una selectividad pobre hacia algunos iones metálicos. En cambio, las resinas quelatantes a base de poliestireno, presentan alta selectividad hacia los metales; sin embargo, limitan su uso por el alto costo de estos materiales y porque presentan una cinética lenta durante el proceso de intercambio, debido al carácter hidrofóbico de la cadena polimérica del estireno y/o del grupo quelatante presente [6, 7]. Adicionalmente, no pueden eliminar a los metales en su forma de anión, como el caso del cromo y del arsénico.

La creciente acumulación de iones cromo (Cr) en el medio ambiente está causando gran preocupación en la sociedad; ya que este metal es intensamente usado en las industrias pesquera, textil, fotográfica, de cuero, del vidrio, de las cerámica, del bronceado, y en los procesos de corrosión y oxidación, debido a que es uno de los oxidantes más fuertes. El cromo tiene dos estados de oxidación; el ión Cr^{+3} que no es un contaminante tóxico, y el ión Cr^{+6} que es altamente soluble en agua y es aproximadamente 100 veces más tóxico. Debido a la toxicidad de este último, se han incrementado varias técnicas para remover iones Cr^{+6} del agua. A continuación se mencionarán algunos materiales que han sido producidos para este propósito.

Tradicionalmente la remoción de iones cromo hexavalente se realiza por el método de precipitación; antes de la precipitación química, el Cr^{+6} debe ser reducido a Cr^{+3} , para formar hidróxidos $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que son insolubles en el agua. La conversión que se logra mediante este método es del 78%, debido a la cinética de reacción redox que es muy lenta; por lo tanto; no puede alcanzar los niveles remanentes del metal cercanos a cero, quedando aún trazas de cromo (VI) a concentraciones de mg/l o $\mu\text{g}/\text{l}$. Por otra parte, también se ha utilizado la extracción con disolvente para este metal. En la literatura se ha reportado el uso de disolventes como son: Alamina

336 y Aliquat 336 que son reactivos efectivos en la remoción de cromo (VI); la desventaja es la pérdida del extracto; además, requiere de grandes cantidades del disolvente [3,7].

En la literatura se ha reportado el uso de adsorbentes e intercambiadores iónicos para este propósito. En este contexto, Auki et al. [3] reportaron el uso de carbón activado en la remoción y recuperación de cromo hexavalente para plantas electroquímicas. Trabajaron con concentraciones de disolución de cromo 200 mg/l con diferentes pHs; el resultado obtenido fue una remoción del 98%. Los estudios anteriores sólo habían reportado la remoción de cromo a concentraciones 100 mg/L o menores. Por otra parte, los intercambiadores aniónicos, a partir de estireno y DVB, presentan buena capacidad de remoción de cromo en un intervalo de pH de 3-4. Pero a pH neutro o alcalino decrece drásticamente su capacidad de remoción; el mismo comportamiento ha sido observado con otros adsorbentes [7]. El problema radica en las diferentes especies de cromo que se encuentran en una disolución; la existencia de éstas dependen de la concentración y del pH de la disolución. La figura 1.1 muestra el diagrama de las diferentes especies del cromo como función del pH. Se observa que un pH ácido y a concentraciones bajas, por ejemplo 20 mg/L, sólo existe la especie cromato ácido $HCrO_4^{-1}$; mientras, a un pH alcalino y a la misma concentración la especie cromato CrO_4^{-2} existe. A pH neutro sólo existe la especie CrO_4^{-2} . A concentraciones altas existen las especies $Cr_2O_7^{-2}$ y CrO_4^{-2} , que dependen del valor del pH.

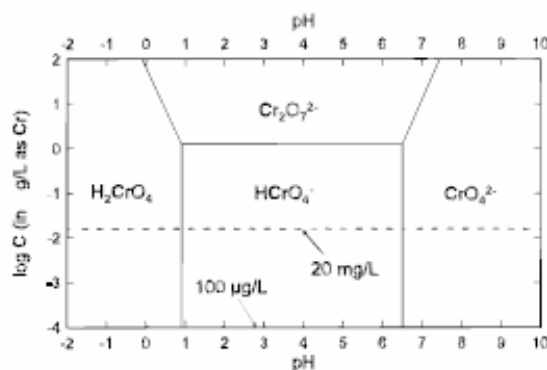


Fig. 1.1 Distribución Relativa de la Especies Cr^{+6} en Función del pH.

Otro problema que presentan los intercambiadores aniónicos; son incapaces de remover cromatos ácidos $HCrO_4^{-1}$ cuando hay competición con otros iones,

principalmente iones que se encuentran en un agua potable como son Ca^{+2} , Mg^{+2} , SO_4^{-2} y Cl^{-1} , los cuales pueden desplazar fácilmente al $HCrO_4^{-1}$; decreciendo la cinética de la resina intercambiadora para el cromo [7,8].

Debido a este problema se continúan produciendo nuevos materiales que puedan tener una cinética más rápida en la remoción de iones cromo hexavalente. Dianchen et al. [9] utilizaron sílica gel como recubrimiento con la poli(4-vinilpiridina) con la finalidad de aumentar el área superficial de contacto, lo que les permitió incrementar la cinética de remoción de cromo hexavalente; trabajaron a pHs entre 4.5-5.5 y con concentraciones de cromo hexavalente 0.912 mM.

Neagu et al. [10] sintetizaron intercambiadores aniónicos de base fuerte, usando los copolímeros 4-vinilpiridina y divinilbenceno, funcionalizadas con grupos alifáticos como metil, etil y butil. La capacidad de adsorción de cromo hexavalente aumentó conforme el grupo alifático era más pequeño; es decir, cuando el grupo metil está presente en la matriz polimérica. Su capacidad de adsorción fue la más alta; trabajaron a pH neutro y con concentraciones 100-1500 mg/l de dicromato de potasio.

Con los antecedentes mencionados arriba, es claro que aún se siguen buscando nuevos materiales en la remoción de iones cromo hexavalente, que puedan trabajar a pH neutro y con alta eficiencia. La eficiencia de un intercambiador iónico depende del grupo iónico unido a la matriz del material [11]. En este trabajo se introdujo un nuevo grupo iónico en la matriz polimérica conocido como zwitterión o anfólito; que son grupos químicos que contienen ambas cargas unidas por enlace covalente; en especial al grupo N-óxido. Este compuesto ha sido estudiado en la UMA-I como floculante para el tratamiento de aguas; demostró que puede interactuar con varios iones en solución, formando quelatantes estables [12,13].

INTRODUCCION

1.1 Cromo

El cromo (Cr) es un metal gris-azulado que se encuentra naturalmente en minerales, animales, plantas, lava, suelo, polvo volcánico y gas. El cromo es encontrado principalmente en minerales junto con el hierro formando cromita (FeOCr_2O_3). El cromo está presente en el ambiente en varias formas diferentes. Las formas más comunes son el cromo metálico (0), el cromo trivalente (III) y el cromo hexavalente (VI). El cromo (III) se encuentra naturalmente en el ambiente, y es un elemento nutritivo esencial que el cuerpo requiere para promover la acción de la insulina, de tal forma que los azúcares, las proteínas y las grasas puedan ser utilizados por el organismo. El cromo (VI) y el cromo (0) son producidos generalmente por procesos industriales.

El cromo metálico (0) es un sólido de color acero-grisáceo que funde a temperatura muy alta. Se usa principalmente para producir acero y otras aleaciones (mezclas de metales). El mineral cromita, que contiene la forma de cromo (III) y que se encuentra naturalmente, se usa como ladrillo de revestimiento en hornos industriales, en la manufactura de aleación de metales y en sustancias químicas. Los compuestos de cromo, principalmente las formas de cromo (III) y (VI) producidas por la industria, se usan para cromado de metales, manufactura de colorantes y pigmentos, curtido de cuero y preservación de madera. En menores cantidades se usan en barrenas utilizadas en la extracción de petróleo, inhibidores de corrosión, en la industria textil y el toner para las fotocopiadoras.

1.12 Efectos Tóxicos

Los efectos de exposición a cualquier sustancia tóxica dependen entre otras cosas de la dosis y la duración en la exposición a un compuesto perjudicial para la vida. Los niveles de cromo (III) y de cromo (VI) en el suelo aumentan principalmente a causa de los depósitos de productos comerciales que contienen cromo, residuos de las industrias y cenizas de carbón provenientes de plantas de electricidad. El cromo entra al aire, al agua y al suelo, principalmente en las formas de cromo (III) y

romo (VI), como resultado de procesos naturales o de las actividades humanas. Las emisiones producidas al quemar carbón y petróleo y en la producción de acero, pueden aumentar los niveles de cromo (III) en el aire. El curtido de cueros y la industria textil, como también la manufactura de colorantes y pigmentos, pueden descargar cromo (III) y cromo (VI) a los cuerpos de agua. Los desagües de galvanoplastia pueden descargar cromo (VI).

En el aire, los compuestos de cromo se encuentran principalmente en forma de pequeñas partículas de polvo. Eventualmente, este polvo se deposita sobre la tierra y el agua. La lluvia y la nieve ayudan a remover el cromo del aire. Los compuestos de cromo generalmente permanecen en el aire menos de 10 días, aunque la mayor parte del cromo en el agua se adhiere a partículas de tierra y a otros materiales y se deposita en el fondo de los ríos o de los lagos y una pequeña cantidad puede disolverse en el agua. Los peces no acumulan mucho cromo del agua en el cuerpo. La movilización del cromo en el suelo depende del tipo y de las condiciones del suelo y de otros factores ambientales.

Pese a que el cromo es un elemento esencial para hombres y animales, niveles elevados de este metal (15 mg/l en agua de ríos y 0.05mg /l en agua potable) resultan tóxicos en los seres vivos. Particularmente, el Cr (VI) tiene efectos carcinogénicos en animales y mutagénicos en humanos. La exposición al cromo puede ocurrir por ingerir alimentos, bebidas o agua contaminada o por respirar aire contaminado.

El cromo trivalente se considera una forma esencial para el hombre, prácticamente no es tóxico y aparentemente, no se conocen efectos locales o sistémicos del mismo. El cromo (III) es un elemento nutritivo esencial que ayuda al cuerpo a utilizar el azúcar, las proteínas y la grasa. Para adultos se recomienda una ingesta diaria de 50-200 µg de cromo (III). Se estima que como promedio, los adultos consumen 60-80 µg de cromo al día en los alimentos. Por lo tanto, la dieta de muchas personas puede no proveer suficiente cromo (III). Sin el cromo (III) en la dieta, el cuerpo pierde la capacidad para utilizar propiamente los azúcares, proteínas o grasa, lo que puede producir pérdida de peso o retardo del crecimiento, funcionamiento anormal del sistema nervioso y una condición similar a la diabetes.

Por lo tanto, los compuestos de cromo (III) han sido usados como suplementos dietéticos y son beneficiosos si se toman en las dosis recomendadas. En cambio, el cromo (VI) es más tóxico que el cromo (III). Respirar altos niveles (mayores que $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de cromo (VI) como ácido crómico o trióxido de cromo (VI), puede causar irritación de la nariz, estornudos, comezón, hemorragias nasales, úlceras, y perforaciones en el tabique nasal, el cromo hexavalente en concentración de $10 \text{ mg}/\text{kg}$ de peso corporal produce casos de necrosis hepática, nefritis y muerte en el hombre.

En aguas naturales el cromo puede existir en ambos estados, hexavalente y trivalente; el cromo trivalente existe como Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$, aunque raramente se encuentra en el agua potable. Las formas del cromo hexavalente depende del pH, las cuales existen en forma de hidrocromatos, cromatos y dicromatos.

El cromo metálico (0) es menos común y no se encuentra naturalmente. No se sabe mucho acerca de sus efectos a la salud, pero actualmente se cree que el cromo (0) no constituye un riesgo importante para la salud. No hay ninguna información confiable que sugiera que el cromo (cualquier forma) afecta adversamente la reproducción o que causa defectos de nacimiento en seres humanos.

1.2 Resinas Adsorbentes

Las resinas adsorbentes macroporosas sintéticas no son intercambiadores iónicos; sin embargo, son ampliamente utilizadas en tratamientos de aguas, en la remoción de sustancias orgánicas; también en la adsorción de especies no iónicas o débilmente ionizadas como fenoles, disolventes clorados, antibióticos, agentes complejantes de soluciones acuosas u orgánicas, soporte para catalizadores, para la síntesis en fase sólida, empaquetamiento de columnas cromatográficas; por último, es la base para el diseño de intercambiadores iónicos.

Las resinas macroporosas se generan principalmente a través de los copolímeros de estireno y divinilbenceno, que se caracterizan por tener una estructura porosa permanente en estado seco, presentando áreas superficiales. Más adelante se explicará como se producen estos materiales [14].

1.3 Desarrollo de los Intercambiadores Iónicos

En 1850 Thompson y Way observaron el fenómeno de intercambio iónico. En sus experimentos colocaron distintas muestras de suelos agrícolas, constituida básicamente de arcillas. Prepararon disoluciones de sulfato o nitrato de amonio que fueron pasadas a través de las muestras de arcillas y observaron que al ser filtradas las soluciones finales solo contenían iones de calcio en lugar de iones amonio.

La importancia de estos resultados en cuanto al fenómeno de intercambio iónico, no fue comprendido en su totalidad hasta que Henneberg, Stohmann y Eichhorn [15] demostraron la reversibilidad del proceso en 1858. Más adelante, en 1870, Lemberg [15] estudió la capacidad intercambiadora de zeolitas, que ayudó a ampliar el conocimiento del proceso de intercambio. En 1927 se empleó la primera columna, a partir de zeolita mineral, para la eliminación de iones calcio y magnesio. En 1905, Gans [15] modificó minerales naturales y sintetizó silicatos de sodio y aluminio, que fueron las primeras sustancias empleadas en la eliminación de la dureza del agua, que mostraron capacidades de intercambio baja, pero, al ser llevados a un pH 7, se disolvían en el agua.

La primera síntesis de resinas orgánicas fue en 1935, realizada por los químicos Basil Adams y Holmes [16], quienes desarrollaron polímeros orgánicos, que imitaban a las zeolitas, mediante la reacción de condensación de fenol y formaldehído. La sustitución del fenol por derivados, como fenoles polihidroxílicos o por diaminas aromáticas, originó la resina de intercambio iónico.

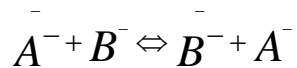
La aparición de resinas esféricas de intercambio iónico en el mercado, basadas en el copolímero estireno entrecruzado con divinilbenceno, ocurrió durante la década de los 40. En una publicación, Hohenstein y Mark [16] describieron en detalle la polimerización de estireno (St) y divinilbenceno (DVB) para producir partículas esféricas, las cuales presentan mayor estabilidad térmica y química que las resinas de condensación.

El pionero de las resinas catiónicas de ácido fuerte fue D'Alelio [15]; al incorporar grupos de ácido sulfúrico a un polímero de estireno entrecruzado con divinilbenceno. Años más tarde, en 1947, McBurney [16], partiendo sobre la misma base produjo resinas aniónicas de base fuerte, que al ser funcionalizadas por un grupo amino terciario, originó un grupo amino cuaternario, encontrando una rápida aplicación tecnológica en el tratamiento y purificación de aguas duras.

En 1948, Skogseid [15] desarrolló la primera resina quelatante específica hacia un metal. Su primer estudio lo realizó sobre el potasio. A partir de este momento, los investigadores han basado sus esfuerzos en incorporar grupos funcionales; para poder aumentar la selectividad hacia una gran variedad de metales.

1.4 Intercambio Iónico

El intercambio iónico se define como una reacción química reversible, que da lugar cuando el ión de una disolución; llamado contraión, se intercambia por otro ión de igual signo. El intercambiador de iones es considerado como un electrolito inmovilizado o fijo sobre un sólido poroso denominado matriz, que es insoluble. El ión fijo proporciona la característica del intercambiador; es decir, si es una resina aniónica de base fuerte o base débil o resina catiónica de base fuerte. Lo descrito anteriormente se puede representar mediante la siguiente ecuación química.



A^{-} representa el contra ión fijo o inmovilizado en la matriz polimérica, B^{-} representa el ión de la disolución; cuando se lleva el intercambio iónico, ahora el ión de la disolución queda fijo en la matriz polimérica representado ahora por B^{-} ; mientras, el ión de la matriz polimérica queda en solución, representado por A^{-} .

1.5 Propiedad de los Intercambiadores Iónicos

1.5.1 Estabilidad Química

En la aplicación de los intercambiadores iónicos se desea que no haya reacciones indeseables o modificación del grupo fijo en la matriz polimérica. Por ejemplo, cuando un agente oxidante está presente, dicromato, y la presencia de HCl en concentraciones arriba de 8 mol/L; forman ácido crómico, lo cual es un agente que puede fracturar el entrecruzante o degradarlo, produciendo oligómeros solubles en el agua. Los intercambiadores aniónicos pierden su basicidad ante la presencia de estos agentes. Una resina debe operar continuamente por varios años, algunas veces por arriba de 20 años, sin deterioro en sus propiedades químicas y físicas. Las resinas macroporosas y altamente entrecruzadas pueden ser usadas, para una mayor resistencia a la oxidación [17].

1.5.2 Estabilidad Térmica de los Grupos Activos

La estabilidad de las resinas de intercambio depende del grupo iónico que este presente en la matriz del material. La resina de intercambio catiónica,

presenta mayor estabilidad. En cambio, las resinas de intercambio aniónico son sensibles a la temperatura, es decir, son materiales que no pueden operar por arriba de 50 °C, debido a que se presenta la degradación Hofmann, figura 1.2. Por ejemplo, las resinas iónicas de base fuerte cuando son calentadas, los grupos amonio cuaternaria son transformados en aminas terciarias, produciendo resinas iónicas de base débil. Aunque estas resinas pueden operar a temperatura ambiente hasta por un tiempo de 5 a 7 años.

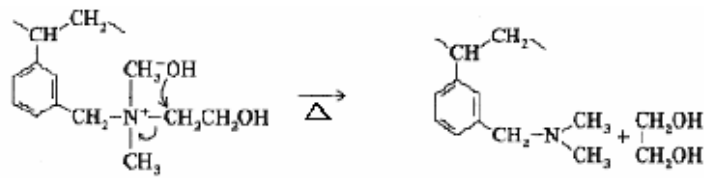


Fig. 1.2 Mecanismo de Degradación de Hofmann de un Resina Aniónica de Base Fuerte

1.5.3 Grado de Entrecruzamiento y Porosidad

Un incremento en la concentración de entrecruzante (porcentaje en peso del entrecruzante, por ejemplo, el divinílbenceno, DVB, relativo a la cantidad total de monómero previo a la polimerización) produce resinas más duras y menos elásticas. Las resinas con alto grado de entrecruzamiento muestran más resistencia a condiciones de oxidación, arriba de 10 -12% de DVB, pero la estructura llega a ser dura y densa; modificando también su capacidad de hinchamiento y la absorción de agua. Finalmente, la razón de intercambio se incrementa en proporción a la movilidad de los iones al interior del intercambiador. Si la estructura es demasiado densa, el movimiento iónico es más lento; reduciendo su capacidad de operación. Pero no sólo desfavorece la movilidad de los iones, sino también reduce la accesibilidad de los grupos funcionales durante la funcionalización de la resina.

El fenómeno de hinchamiento es un factor importante que debe ser considerado en la fabricación de una columna intercambiadora. El hinchamiento de la resina puede alcanzar centenares de atmósferas dentro de la columna;

produciendo una pequeña deformación o el estallido de la misma. El tamaño de la columna se calcula con las variaciones de volumen de lecho de la resina intercambiadora [18].

1.6 Estructura de los Intercambiadores Iónicos

Anteriormente se mencionó que los intercambiadores iónicos son materiales sólidos, que pueden contener cationes, aniones o grupos quelatantes. Hay tres formas de generar estos materiales [19].

- a) Polimerizar un monómero previamente funcionalizado.
- b) Injertar un polímero previamente preparado con algún grupo funcional.
- c) Modificar un polímero entrecruzado a través de una reacción química.

El copolímero comercialmente más usado en resinas de intercambio es el estireno (St) divinilbenceno (DVB); la cual presentan más estabilidad térmica y mecánica que otros copolímeros, arriba de 150 °C; también poseen una estructura porosa en estado seco. Generalmente, se preparan con un contenido de DVB entre 8-25%; el exceso de grupos fenilos pueden ser fácilmente funcionalizados de acuerdo a las reacciones electrofílicas típicas de los compuestos de bajo peso molecular, que pueden ser clasificadas según el grupo funcional presente [17, 20, 21].

A continuación se describe la clasificación de las resinas, con base al grupo funcional que contiene la matriz del intercambiador.

1.6.1 Resina de Intercambio Catiónico

Dependiendo del pKa del grupo funcional que contenga la resina, se clasifica de la siguiente forma:

- a) Resina catiónica de ácido fuerte. Se produce por la sulfonación de ácido sulfúrico, donde el grupo químico $^{-}\text{SO}_3\text{H}$ está presente en la matriz polimérica. La figura 1.3 presenta la estructura química de la resina catiónica.

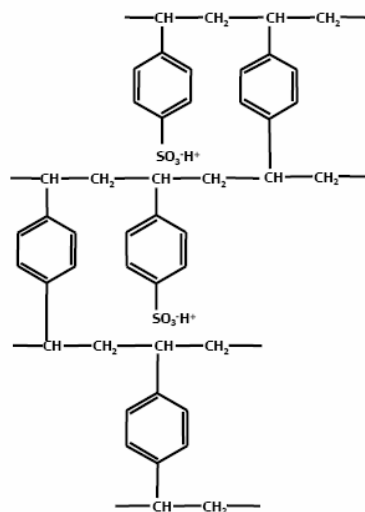


Fig. 1.3 Resina Catiónica de Ácido Fuerte

- b) Resina catiónica de ácido débil. El grupo funcional es un ácido carboxílico COOH , generado principalmente del ácido acrílico o metacrílico; la figura 1.4 presenta su estructura química.

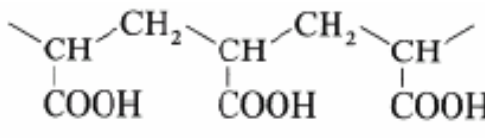


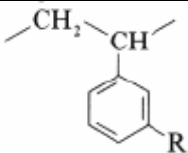
Fig. 1.4 Resina Catiónica de Ácido Débil

1.6.2 Resina de Intercambio Aniónico

El poliestireno entrecruzado con divinilbenceno es la base principal para producción de resina de intercambio aniónico, la cual puede soportar grupos amino; el grado de basicidad del intercambiador es determinado por el número de hidrógenos sustituidos en el nitrógeno; es decir, la resina aniónica de base débil se obtiene a partir de aminas primarias, secundarias y terciarias; en general, estas presentan buena capacidad de adsorción de ácidos fuertes, pero exhiben una cinética lenta. Mientras, la resina aniónica de base fuerte se obtiene a partir de aminas terciarias; el grupo funcional es una sal de amonio cuaternaria [22].

La tabla 1.1 indica algunas resinas comerciales, clasificadas por su orden de basicidad.

Tabla 1.1 Principales Resinas Comerciales de Intercambiadores Aniónico

Estructura	R	Ejemplo
	$-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	Duolita A 101
	$-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OHCl}^-$	Duolita A 102
	$-\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	Duolita A 378
	$-\text{CH}_2\text{NH}_2$	Duolita A 365

1.6.3 Resinas Quelatantes

Aparte de los grupos funcionales incorporado en la matriz del sólido, indicados arriba, hay otros grupos de átomos que pueden ser introducidos en la matriz como son: azufre, nitrógeno, oxígeno y fósforo, conocidas como resinas quelatantes. Estos tienen una clasificación especial porque pueden adsorber selectivamente metales,

debido a que son capaces de formar enlaces de coordinación estables. La selectividad de un metal depende del pH de la disolución [23, 24]. La tabla 1.2 muestra algunas resinas quelatantes comerciales y su correspondiente grupo funcional.

Tabla 1.2 Principales Grupos Activos de Intercambiadores Iónicos

Grupo activo	Formula*	Ejemplo
Tiol	-SH	IMAC TMR
Ácido amino acético	-CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂	LEWATIT TP 207
Ácido amino fosfórico	-CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ PO ₃ H	DUOLITA C 467
Amidoxima	-CNH ₂ =NOH	DUOLITA ES 346
N-metilglucamina	-CH ₂ NCH ₂ -(CHOH) ₄ CH ₂ OH	AMBERLITA IRA 743

* Los grupos activos son sustituyentes (R) de poliestireno

1.7 Síntesis de Copolímeros Macroporosos

Hohenstein y Mark [16] publicaron la producción de resinas esféricas mediante la polimerización en suspensión de estireno y divinilbenceno. El material producido es vítreo, sin estructura porosa en estado seco. Para que puedan ser usadas requieren de un disolvente para ser hinchadas. El hinchamiento permite a la resina adsorber partículas hacia su interior de la estructura. Cuando son usadas como resina de intercambio iónico limita su uso.

Rohm, Purolite y Haas [16] desarrollaron las resinas llamadas macroporosas, que tienen permanentemente un sistema de poros bien desarrollado que persisten en estado seco, las cuales superan en muchas limitaciones a las resinas tipo gel. La síntesis y aplicación de microesferas poliméricas son de gran importancia desde el punto de vista académico e industrial. Las microesferas poliméricas entrecruzadas

tienen aplicación única debido a varias propiedades como resistencia térmica y ataque a los disolventes, debido a estas propiedades se ha encontrado gran aplicación en medicina, biología, sistema liberador de droga, tecnología de inmovilización de matalas y en cromatografía de permeación en gel [20, 25, 26].

Las esferas pueden ser generadas por cualquier técnica de polimerización heterogénea; el tamaño de las esferas depende del método empleado. La tabla 1.3 presenta cada tipo de polimerización y sus componentes.

Tabla 1.3 Técnicas de Polimerización Heterogénea

Nombre de la técnica	Componente
Polimerización en masa	Monómero, polímero
Polimerización en precipitación	Medio de dispersión, monómero, polímero
Polimerización en suspensión	Estabilizador, medio de dispersión, monómero, polímero
Polimerización en emulsión	Estabilizador, medio de dispersión, monómero, polímero

Cada método de polimerización ofrece ciertas ventajas sobre otras; el tamaño de las partículas son más homogénea en la polimerización en precipitación y en emulsión; por el contrario, en una suspensión el tamaño de partícula es heterogénea; pero es la más empleada a nivel industrial.

1.7.1 Polimerización en Suspensión

La polimerización en suspensión requiere pocos ingredientes en comparación a una polimerización en emulsión. La primera sólo requiere de un agente de suspensión o estabilizador; monómeros, agua e iniciador que sea soluble en el monómero. La fase acuosa o medio de dispersión, debe cumplir ciertas características específicas:

- Debe ser químicamente inerte y no debe ser un buen disolvente al polímero
- Debe permitir buena transferencia de calor durante la polimerización.

El monómero y el iniciador son suspendidos en la fase acuosa, mediante agitación continua; la polimerización se lleva a cabo en el interior de las gotas suspendidas. Es importante que el iniciador esté disuelto uniformemente en el monómero antes de la formación de la gota. La distribución desigual del iniciador hace que algunas gotas polimericen más rápido que otras; conduciendo a la difusión del monómero; es decir, las gotas de polimerización lenta se difunden con las gotas de polimerización rápida. Para evitar esto se usan coloides protectores o estabilizadores; ayudando a mantener la suspensión, previniendo la colisión entre monómeros, reduciendo la tensión superficial para evitar la formación de aglomerados; además, ayuda a controlar el tamaño de partícula.

El polímero obtenido se encuentra en forma de gránulos esféricos, fácilmente aislados por filtración o centrifugación. El tamaño de partícula que se obtiene regularmente es entre 20 μm -2 mm, de acuerdo a lo reportado por Choi [27]. Por otro lado, Barbara [25] reportó que el diámetro es 1 a 2 mm. Lo cierto es que el tamaño de partícula depende de la agitación mecánica durante la polimerización.

1.7.2 Efecto del Agente Surfactante

Los estabilizadores más usados para esta técnica son: la metilcelulosa, el alcohol polivinílico (PVA) y el dodecilsulfato de sodio. El PVA es el más empleado; debido a que es un estabilizador estérico. El tamaño de partícula depende en gran medida de la concentración del estabilizador. Por ejemplo, cuando se usan altas concentraciones, el tamaño de partícula decrece; aunque, la agitación mecánica es

otro factor que influye en el tamaño de la misma. La desventaja que ofrece el uso de PVA es que requiere de grandes cantidades de disolvente para limpiar la partícula, debido a que contiene un número de bloques acetatos a lo largo de la cadena que son hidrofóbicos, haciendo que la desorción sea muy lenta [28, 29].

1.8 Resina Tipo Gel

A continuación se explica con más detalle la producción de resina tipo gel; anteriormente se mencionó su limitación para su uso. La producción de estos se describen a continuación.

Cuando sólo están presentes los monómeros estireno y divinilbenceno, y se lleva acabo la polimerización, el producto final consiste en un material vítreo duro, llamado resina tipo gel; cuya morfología, apariencia y tamaño, depende de las condiciones de reacción. Su principal característica es que tiene áreas superficiales menores a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, debido a que presentan una red infinita reticulada amorfa, sin ninguna estructura fina.

Si se le adiciona un disolvente, y éste tiene un parámetro de solubilidad similar al del polímero, el material se hincha, creando espacios o porosidades, que permiten el acceso de moléculas hacia la red del polímero. La difusión de las moléculas al interior de la red es muy lenta.

El porcentaje de hinchamiento está relacionado con el inverso del contenido de entrecruzante, entonces, para niveles de entrecruzante menores al 1% las redes hinchadas son mecánicamente más débiles y pueden sufrir rupturas en las cadenas. Por otra parte, para redes altamente reticuladas; las cadenas son más fuertes mecánicamente, y suelen hincharse poco, aún en un buen solvente.

Si una resina tipo gel se hincha completamente en un buen solvente, y después se introduce un exceso de un mal solvente, los disolventes se intercambian, entonces, la resina comenzará a contraerse, causando altas tensiones en la red como grietas, que pueden llegar a fracturarse. Este efecto se le conoce como choque

osmótico. Debido a este efecto se restringe su uso en empaquetamiento de columna a gran escala. Esto puede superarse a través del uso de resinas macroporosas [29].

1.9 Resina Macroporosa

Esta resina posee una estructura porosa permanente, y una superficie rugosa que puede ser visible en un microscopio óptico; no necesita hincharse con un disolvente para permitir la difusión de las partículas hacia al interior del material. Aunque el hinchamiento es mucho menor y más rápido que el de las resina tipo gel, hace que la difusión sea más rápida. Las resinas macroporosas muestran una resistencia mucho mayor al choque osmótico, ya que durante el hinchamiento y el deshinchamiento no sufre ningún efecto en la red.

Las resinas macroporosas se forman mediante concentraciones altas de entrecruzante y la presencia de un agente porógeno, generalmente disolventes orgánicos. El papel que desempeñan en conjunto estos dos componentes es primordial en la morfología de la resina. Dependiendo de la cantidad, tipo de porógeno y entrecruzante se pueden generar resinas con áreas superficiales entre 50 a 1000 m²/g. Experimentalmente, este parámetro es medido por adsorción y/o desorción de nitrógeno, por medio de la isoterma de BET, con la que se obtiene la cantidad de área superficial. Otros estudios experimentales, pueden proporcionar información sobre la porosidad del material como son las técnicas de porosimetría de mercurio y microscopía electrónica. Otras propiedades como concentración, tipo de iniciador, temperatura y tiempo polimerización influyen también en las propiedades finales de la porosidad del material [14, 30, 31].

El nivel permanente de porosidad en estado seco está relacionado con el tipo de porógeno y la separación de fase; es decir, durante el curso de la polimerización, el polímero llega a ser insoluble en el medio de reacción, y éste precipita en alguna etapa, que se tratará de explicar más adelante.

Hay parámetros que permiten la evaluación de la calidad del porógeno. Entre ellos se puede mencionar al parámetro de interacción solvente polímero, los parámetros de solubilidad de polímero y porógeno, y el parámetro de solubilidad tridimensional [14,17].

Anteriormente se mencionó que la cantidad de entrecruzante, así como el tipo de porógeno que se emplee, que son factores importantes en la generación de materiales porosos. A continuación se tratará de ver, en el siguiente estudio realizado por Brian y Michel [32] donde reportaron como influye el tipo de entrecruzante en la generación del área superficial, así como la morfología del polímero. La tabla 1.4 presenta en conjunto los factores indicados.

Tabla 1.4 Presenta las Áreas Superficiales (m²/g) con diferentes porógenos; las cuales fueron obtenidas con estudios de adsorción de Nitrógeno..

Porógeno	100% EDMA	100% DVB	EDMA:MMA 4:1	DVB:St 4:1	EDMA:MMA 1:1	DVB:St 1:1
THF	580	820	310	625	60	0
Acetonitrilo	390	375	225	250	105	115
Tolueno	470	810	255	680	90	310
Clorobenceno	460	550	285	700	10	0
Hexano	515	5	1	420	1	220
Metanol	335	1	210	1	50	1
DMF	510	755	270	630	10	410
Metilo	700	405	290	615	15	360

Las resinas fueron preparadas con el 100, 80, 50% de entrecruzante, con 80% grado técnico. La variación de poro monómero fue 1:1 vol:vol

Cuando se tiene el 100% de DVB con el porógeno apropiado (THF), que es un buen disolvente para el polímero, se puede generar áreas de 820 m²/g. Pero si el porógeno es un mal disolvente (Metanol), se tienen áreas muy pequeñas 1 m²/g. El área superficial es afectada cuando se disminuye la concentración DVB; es decir, si la relación de estireno y DVB es 4:1; el área es 625 m²/g con THF; para el caso de metanol el área se conserva. Ahora si la relación de DVB es 1:1 con estireno; el área

superficial es cero para el caso de THF y para metanol se conserva la misma área. Sin embargo, con DMF se tiene la mayor área $410 \text{ m}^2/\text{g}$.

El mismo comportamiento se puede observar cuando se tiene EDMA como entrecruzante, cuando tiene una composición del 100% se tiene $700 \text{ m}^2/\text{g}$ con metilo como disolvente; pero cuando la relación es 4:1; se tiene un área $410 \text{ m}^2/\text{g}$ con DMF.

Para generar copolímeros porosos no sólo se requiere la selección del disolvente apropiado, sino la cantidad y tipo de entrecruzante son fundamentales para este propósito.

La microscopía electrónica de barrido SEM es una técnica que puede ayudarnos a visualizar o caracterizar el área superficial de un material. La figura 1.5 presenta el área superficial de los entrecruzantes DVB y EDMA con diferentes proporciones y agentes porógenos.

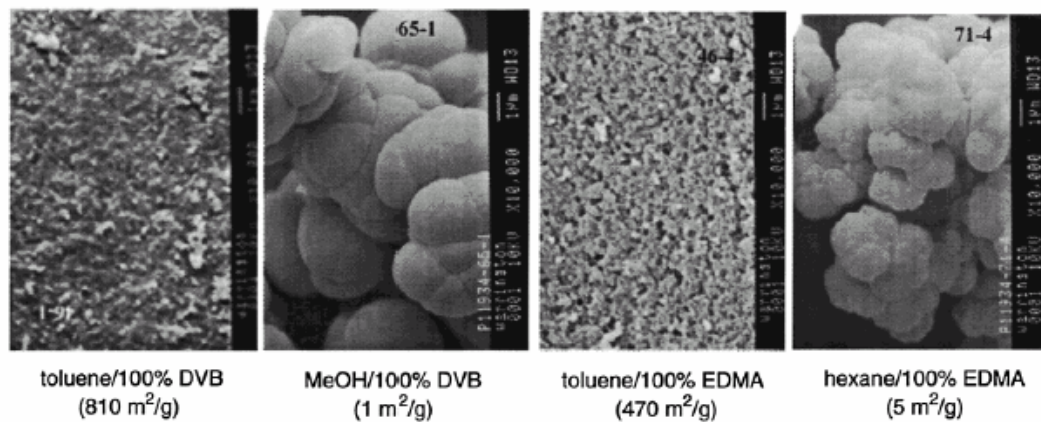


Fig. 1.5 Microgramas SEM a 10000X

Cuando se tienen altas áreas superficiales, la morfología característica de estos materiales son observados en la figura 1.5. La porosidad del material esta sobre la superficie; la micrograma indicada con Tolueno/100% DVB no se distingue la porosidad, debido a la amplificación; pero la micrograma con Tolueno/100% EDMA se puede distinguir la porosidad del material. Por otra parte, Cuando se usa metanol como porogénó; el área superficial decrece drásticamente; en este caso se tienen

estructuras con formación de aglomerados o microgeles; estos no presentan porosidad sobre su superficie, pero se observa huecos o poros entre los aglomerados; estos huecos o espacios no contribuyen a la porosidad del material.

La cantidad de porógeno empleado en la polimerización afecta la morfología del material; es decir, la cantidad de porógeno debe variar conforme a la cantidad de entrecruzante. Para explicar este efecto se seguirá considerando el copolímero estireno divinilbenceno y tolueno como porógeno. Si un copolímero esta compuesto por 25% DVB y 75% de estireno; requerirá sólo el 70% de tolueno para que ocurra la separación de fase. Pero si un copolímero esta compuesto por 80% de DVB y 20% de estireno; requiere el 30% de tolueno para la separación de la fase. Caso contrario, cuando se tienen el 65% de tolueno, y se tienen una composición de 5% DVB y 95% de estireno; el material final, presentará características físicas similares a una resina tipo gel; preparada con el 2% DVB y sin la presencia de tolueno [30].

1.9.1 Control y Generación de la Morfología del Copolímero

La morfología porosa se puede preparar con una amplia gama de porosidades. Aunque no se tiene información de cuando ocurre la separación de fase; pero si es posible entender la generación de la estructura porosa, que es un proceso complejo y difícil de estudiar.

Cuando se tiene la presencia de un mal solvente, termodinámicamente hablando, para el polímero; el mecanismo de formación de la textura porosa es descrito en 3 etapas de partículas aglomeradas.

1.- Dentro de cada gota está presente la mezcla de monómeros, iniciador y porógeno, entonces el polímero comienza a crecer, y a reticular; la aglomeración de las cadenas poliméricas dan núcleos de tamaño entre 5-20 nm.

2.- Después comienza la formación de microesferas, también llamados microgeles con tamaño entre 60-500 nm,

3.- Finalmente se producen los aglomerados de 10000-100000 nm.

La aglomeración de microesferas dan origen a una estructura porosa, figura 1.6. La conectividad entre los microgeles es el resultado de una fuerza cohesiva. En donde cada microgel es similar a un grano entero de resina tipo gel.

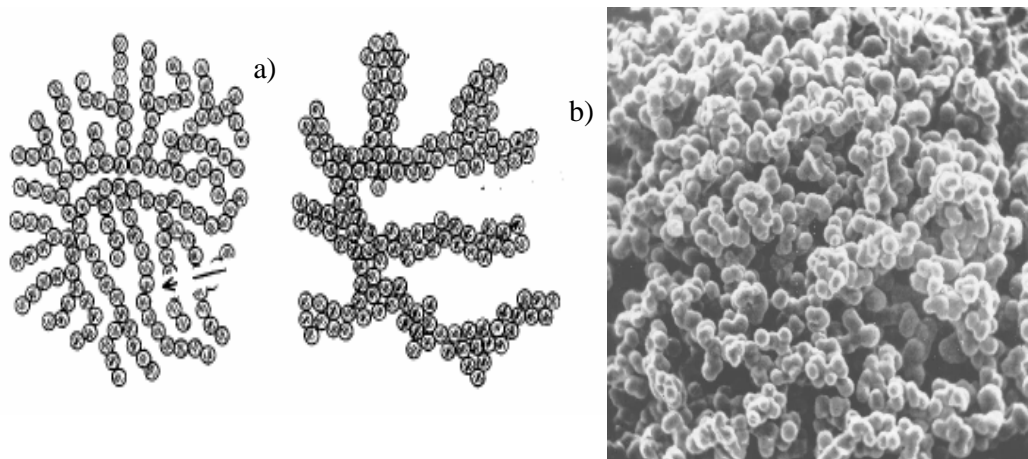


Fig. 1.6 a) Formación y Conectividad de Microgeles. b) Micrografía SEM de una estructura porosa (5000X)

Por otra parte, si la polimerización se lleva en la presencia de un buen disolvente, el mecanismo es descrito en dos niveles: la formación de núcleos y aglomerados. Mientras que la separación de fase ocurre cuando el polímero ya no es soluble en el disolvente; además, presentan una alta conversión del polímero, conteniendo una cantidad pequeña de monómero sin reaccionar. Por lo tanto, estas partículas conservan su identidad y la red de los poros generados también se conserva (figura 1.7). La temperatura y tiempo de polimerización son otros factores que pueden influir en la morfología del polímero [14, 30, 33].

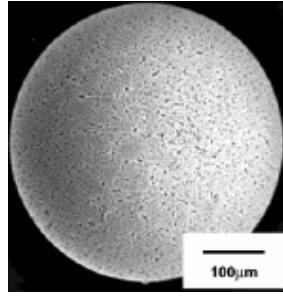


Fig. 1.7 Micrografía de un Copolímero Microporoso, obtenido mediante el uso de un buen solvente como porógeno

De acuerdo a Coutinho et al. [33] cuando se usa un buen disolvente se obtienen copolímeros macroporosos cuando el contenido de DVB es alto. Por otro lado, cuando se usa un mal disolvente la macroporosidad aparece a contenido bajos de DVB; pero la conversión del polímero es baja.

1.9.2 Diagrama Morfológico

El sistema estireno-DVB ha sido estudiado por más de 50 años; los datos experimentales obtenidos han servido de apoyo en la generación de un diagrama pseudo-fase que nos permite predecir el tipo de morfología.

Aunque el diagrama ha sido desarrollado para el sistema estireno DVB, es posible aplicarlo a otros sistemas como trimetilmacrilato y trimetilolpropano. La figura 1.8 presenta el diagrama pseudo-fase; la cual presenta el % de entrecruzante contra % de porógeno.

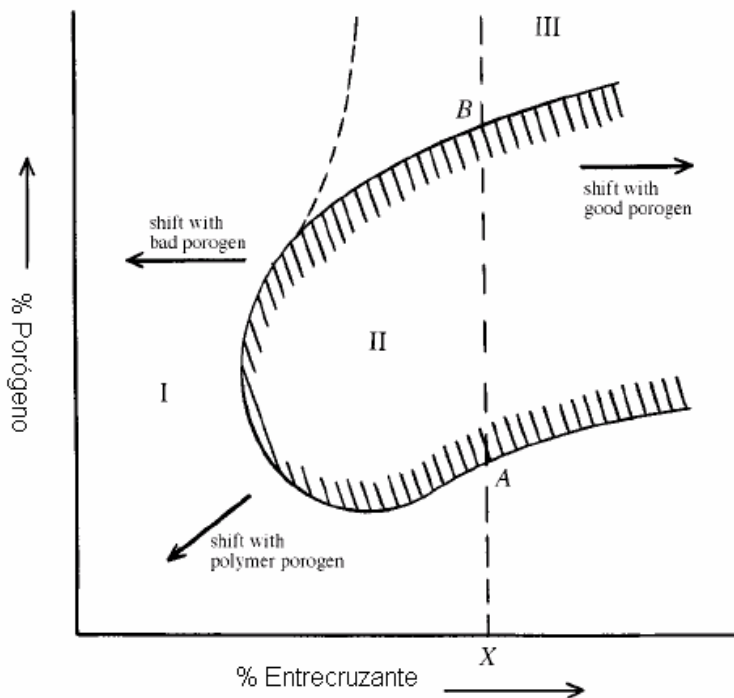


Fig. 1.8 Diagrama Pseudo Fase para el Sistema ST y DVB: I=resina tipo gel. II=resina macroporosa. III=polvo (microgel).

Si se toma un punto arbitrario indicado por X (figura 1.8), y si se tiene un nivel de porógeno por debajo del punto A, no se presenta la separación de fases en la matriz polimérica, formando una resina tipo gel. En cambio, si el porcentaje de porógeno se encuentra entre los puntos A y B ocurre la separación de fases en la cadena polimérica, obteniendo una resina de tipo macroporosa. Ahora si el porcentaje de porógeno es por arriba del punto B se obtiene formación de microgeles, que se ven como polvo fino [30].

Otra alternativa para generar estructura porosas es mediante el uso de polímeros de bajo peso molecular, debido a que la mayoría de estos son incompatibles con otros polímeros; por analogía con los disolventes orgánicos puede ser esperada la separación de fases. Ofrecen cierta ventaja sobre el uso de porógenos; la cantidad que se requiere es baja; crea poros más grandes, y no presenta monómero residual sin reaccionar, presentado altas conversiones de polímero; genera áreas superficiales menores a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ [34]. Es claro que estos sistemas son complejos en su preparación, ya que hay muchas variables

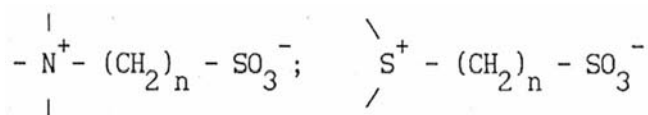
fisicoquímicas que controlar, que se reflejan en las propiedades morfológicas del material.

1.10 Polímeros Zwitteriónicos

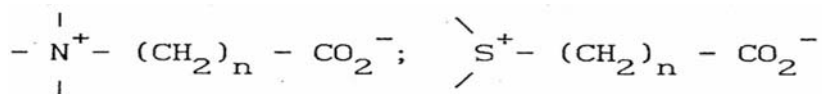
Los anfólitos son compuestos que pueden reaccionar como ácidos o bases, dicho comportamiento depende de las circunstancias; es decir, cuando están disueltos en un medio adecuado pueden adquirir cargas positivas y negativas o aceptando y perdiendo protones, de tal modo que se convierten en zwitteriones. Estos compuestos también son conocidos como iones bipolares o sales internas. A pH bajo, los zwitteriones existe como cationes; a pH altos existe como aniones.

Los zwitteriónicos se definen como compuestos que poseen cargas de signo contrario unidas por enlaces covalentes, que a diferencia de los electrolitos clásicos las cargas opuestas están unidas únicamente por fuerzas de tipo electrostática. En la figura 1.9 se muestran algunas estructuras de compuestos zwitteriónicos.

Sulfobetainas



Betainas carboxílicas:



N-óxidos

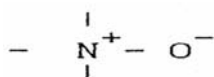
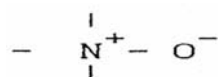


Fig 1.9 Estructuras de los Compuestos Zwitteriónicos

Debido a su naturaleza de tipo iónico, se ha encontrado varias aplicaciones importantes como en la recuperación terciaria del petróleo, en la fabricación de tensoactivos, en la elaboración de shampoos y detergentes.

1.10.1 Polímero N-óxido

La estructura de los compuestos N-óxidos, en su forma mesomérica es la siguiente:



La química del N-óxido ha tenido gran importancia a nivel biológico, debido a la funcionalidad única que presenta, donde puede actuar en forma efectiva como aceptor o donador de electrones. Gracias a su química se ha encontrado varias aplicaciones entre ellas se pueden citar las siguientes: aplicación como soporte para catalizadores, en síntesis orgánica se ha aplicado como grupo protector, ha servido como agente auxiliar en la oxidación, y finalmente se ha reportado como grupo ligante hacia metales complejos.

Galín et al. [35] fueron los primeros investigadores que realizaron estudios sobre estos compuestos. Ellos reportaron que los N-óxidos tienen un carácter zwitteriónico más fuerte que otros zwitteriones, como el caso de las polisulfobetainas. Debido a su alto momento dipolar que presentan, tiene la capacidad de actuar como agente quelante. Por último, ellos concluyeron que son compuestos que pueden formar fácilmente puentes de hidrógeno y son buenos aceptores de protones.

Orta de Velásquez et al. [12] han reportado la síntesis de los polímeros N-óxido; como agentes auxiliares en la floculación; por otro lado, Anleu y Cardoso [13] han estudiado las propiedades fisicoquímicas de las soluciones de poli(N-óxidos) y su aplicación como floculantes.

1.11 Proceso de Adsorción

La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Cabe distinguir tres tipos de adsorción, que la atracción entre el soluto y el adsorbente sea de tipo eléctrico, de Van Der Waals o de naturaleza química.

La adsorción del primer tipo cae dentro del intercambio iónico, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie, como el resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados en la superficie. La carga del ión es un factor determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción.

La adsorción que es debida a las fuerzas de Van Der Waals se conoce como adsorción física; la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico en la superficie. Mientras que, sí el adsorbato sufre una interacción química, el fenómeno se llama adsorción química o quimisorción. Las energías de adsorción son elevadas, del orden de un enlace químico, debido a que el adsorbato forma enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente.

La adsorción de una solución se acostumbra en operación en columna, manteniéndola verticalmente, que es una práctica común del intercambio iónico. El sólido poroso es colocado en la cavidad de la columna, sirviendo como un filtro, sólo deja pasar a moléculas pequeñas; pero para el intercambio iónico, los iones se quedan retenidos en el sólido poroso. Por otra parte, la operación en “batch o en lotes” consiste en pesar una cantidad de adsorbente; posteriormente son colocadas en varios matraces, después a cada matraz se le adiciona disoluciones con concentración conocida; el sistema se mantiene con agitación continua por un periodo de tiempo; la separación de la disolución resultante se logra filtrándolo, centrifugándolo o decantándolo.

1.12 Equilibrio de Adsorción e Isotermas de Adsorción

La adsorción de una especie química presente en una solución por los constituyentes de la fase sólida (adsorbente) ocurre debido a las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no sólo de la composición, sino también de la especie química y concentración de la disolución.

Para estudiar la adsorción de un compuesto, pueden ser usadas dos técnicas de laboratorio: experiencias en "batch" y en columna, que fueron descritas anteriormente.

La gráfica que representa el metal adsorbido, q , en función de la concentración de la disolución, C , es la isoterma de adsorción, cuya expresión general es:

$$q = K_d * C \quad (1)$$

Donde K_d se le conoce como constante de adsorción, coeficiente de distribución o coeficiente de partición.

Cuando la isoterma no tiene un comportamiento lineal, hay otras aproximaciones para describir la distribución entre el adsorbato y la disolución, las más utilizadas son las isotermas de Freundlich y Langmuir.

1.12.1 Isoterma Freundlich

El modelo de Freundlich supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen diferentes afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se va ocupando el resto. Para aplicar la isoterma de Freundlich hay que tener las siguientes suposiciones:

- No hay asociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del material
- No hay quimisorción

La ecuación empírica de Freundlich se define como

$$\log q = \log K + \frac{1}{n \log c} \quad (2)$$

Donde q es la cantidad de metal adsorbido (miligramos de metal por gramo de adsorbente mg/g), c es la concentración residual del metal en solución (mg/L), K es una constante de equilibrio y n es una constante referida a la afinidad o energía de adsorción entre adsorbente y adsorbato.

1.12.2 Isotherma Langmuir

El modelo de Langmuir fue originariamente desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo. En este modelo la atracción entre los iones de metal y la superficie del material sorbente se basa principalmente en fuerza físicas (fuerzas electrostáticas o de Van Der Waals) y no se tienen en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el material. Para aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir hay que tener en cuenta lo siguiente.

- La superficie de adsorción es uniforme
- La adsorción de soluto por el sorbente se produce sobre una monocapa.
- La energía de adsorción es constante y la afinidad de cada lugar de interacción por las moléculas de soluto es la misma.

- Las moléculas de soluto adsorbidas están localizadas, y por tanto, no se mueven sobre la superficie.

La expresión matemática de la ecuación de Langmuir es la siguiente.

$$q = \frac{C}{K_d + C} q_m \quad (3)$$

Donde q es la cantidad de metal adsorbido (miligramos de metal por gramo de adsorbente mg/g), c es la concentración residual del metal en solución (mg/L), K_d es la constante relacionada con la energía de adsorción y q_m es la capacidad máxima del adsorbente. La ecuación (3) se puede presentar de las siguientes formas: Tomando el recíproco de la ecuación (3) se tiene.

$$\frac{1}{q} = \frac{K_d + C}{C * q_m} \quad (4)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{K_d}{q_m} * \frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

La ecuación (4) también se puede presentar de la siguiente forma:

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{q_m} + \frac{K_d}{q_m} \quad (6)$$

La ecuación (3) también se puede presentar de la siguiente forma.

$$(K_d + C) * q = C * q_m \quad (7)$$

$$K_d * q = C(q_m + q) \quad (8)$$

$$C = \frac{K_d * q}{(q_m + q)} \quad (9)$$

Tomando el recíproco de la ecuación (9)

$$\frac{1}{C} = \frac{(q_m + q)}{K_d * q} \quad (10)$$

$$\frac{q}{C} = \frac{q_m}{K_d} + \frac{q}{K_d} \quad (11)$$

El cálculo de q se realiza con los datos experimentales de la siguiente forma.

Los estudios de equilibrio de adsorción se realizan a temperatura constante y son llamados isothermas de equilibrio de adsorción. Una isoterma de un solo soluto se define por la siguiente función:

$$q = f(C) \quad T = cte \quad (12)$$

Donde q es la concentración de la fase sólida, usualmente describe la masa de la sustancia adsorbida desde la solución por unidad de masa de adsorbente X/m , entonces $q = X/m$, con las unidades de g/Kg o mg/g .

Para evaluar la isoterma de adsorción se usa el siguiente método: Se define la cantidad de adsorbente m , que es agregada al reactor con una cantidad definida de disolución V con una concentración inicial de adsorbato C_0 . El proceso de adsorción es responsable de la reducción de la concentración en la fase líquida. El siguiente balance de masa se da todo el tiempo:

$$V(C_0 - C_t) = m(q - q_0) \quad (13)$$

En donde

V = volumen de la solución (L)

C_0 = concentración inicial de la fase líquida (mg/L)

C_t = concentración de la fase líquida en cualquier tiempo t (mg/L)

q_0 = concentración inicial en la fase sólida (mg/g.)

q = concentración a un tiempo t en la fase sólida (mg/g.)

m = masa del adsorbente (g)

Usualmente al inicio del análisis de adsorción se toma $q_0=0$ (cero adsorbato adsorbido); por lo cual el balance de masa se simplifica bajo esta condición, así:
 $q_0=0$

$$V(C_0 - C_t) = m * q \quad (14)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (15)$$

Donde la ecuación (14) se le conoce como ecuación de balance de masas del proceso en el estado de equilibrio.

En la figura 1.9 se presenta el comportamiento de las isotermas de Langmuir y Freundlich.

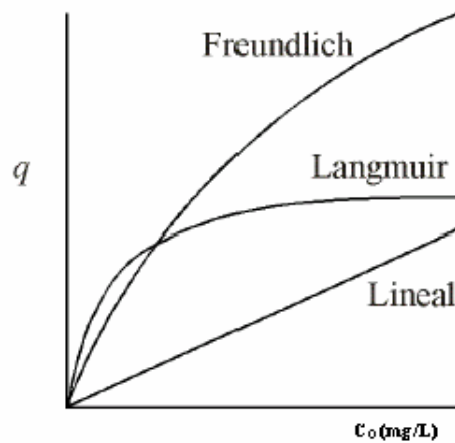


Fig. 1.9 Isotermas de Adsorción más Comunes

2.1 Objetivos y Metodología

Materiales simples como carbón activado, biosorbentes, resina de intercambio iónico, materiales de origen biológico como el quitosano; han sido usados para La remoción de iones metálicos de soluciones diluidas o concentradas. Un número de estos estudios han ayudado al desarrollo en los procesos de adsorción y a los mecanismos de intercambio iónico.

El copolímero entrecruzado estireno divinilbeneceno es la base o precursor en la preparación de resinas de intercambio iónico; las cuales pueden ser preparadas con diferente contenido de DVB. La ventaja que presenta el entrecruzante divinilbeneceno es que presenta mayor estabilidad mecánica y térmica; además, pueden generar mayor área superficial que otros entrecruzantes (sección 1.9). Otra ventaja que ofrece el copolímero de estireno es su fácil funcionalización. Algunas veces cuando se funcionalizan cambian su propiedad física, como resistencia mecánica del material; es decir, el precursor es un material duro; después de la funcionalización el copolímero se vuelve un material blando. Esto se ha reportado principalmente cuando se generan resinas quelatantes, debido a que siguen varias etapas de síntesis para su generación [5, 14, 36].

La estructura porosa se forma durante la polimerización de las mezclas de los monómeros y un diluyente inerte, que puede ser un buen solvente o un mal solvente para el polímero. La polimerización en suspensión es un método que permite su fácil reproducibilidad, tanto a nivel laboratorio e industrial.

La metodología que se planteó para el desarrollo de este proyecto fue la siguiente: producir resinas porosas mediante la técnica en polimerización en suspensión, con la adición de disolventes orgánicos como agentes porógenos. Los copolímeros fueron a base de 4-vinilpiridina (4-VP); es un monómero que contiene un grupo nitrógeno en su estructura, lo que permite funcionalizar los copolímeros base en una sola etapa; en contraste, las resinas de intercambio iónico de base

fuerte, a base de estireno y DVB requieren de dos etapas adicionales para su obtención. También para evitar los problemas que se presentan en la producción de resinas quelatantes. El monómero divinilbenceno (DVB) se usó el como agente entrecruzante; que es la variable principal para las propiedades físicas y morfológicas del material.

La figura 2.1 se esquematiza la ruta de síntesis que se siguió en la obtención de la resina N-óxido. La primera etapa corresponde la obtención del copolímero precursor. La segunda etapa corresponde a la funcionalización para la obtención de los grupos N-óxidos.

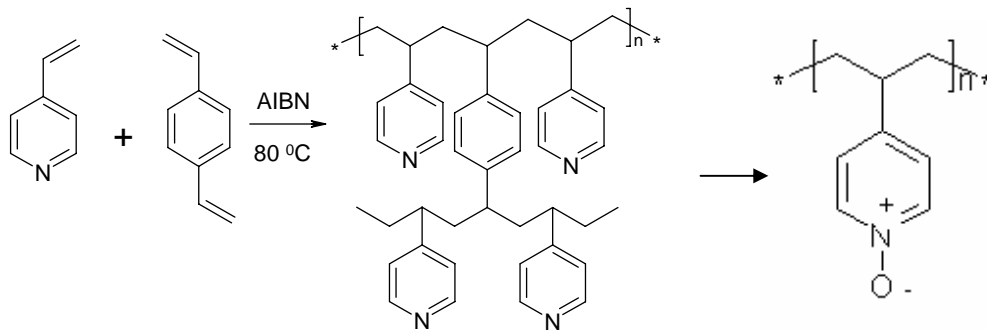


Fig. 2.1 Esquema Sistemático de la Producción de la Resina N-óxido

De acuerdo a los antecedentes discutidos anteriormente y establecida la metodología para la producción de la resinas de intercambio, se propusieron los siguientes objetivos.

Objetivo General

- Producir copolímeros zwitteriónicos N-óxidos para su evaluación como resina de intercambio iónico en la remoción de iones Cr^{+6} .

Objetivos Específicos

- Generar resinas porosas con diferentes áreas superficiales.
- Producir materiales N-óxidos; efectuar su caracterización fisicoquímica, y estudiar su capacidad de intercambio por métodos en “batch” y en columna con disoluciones de Cr^{+6} .

2.2 Parte Experimental

En el capítulo I se explicó que la generación de la estructura porosa de las resinas depende de la cantidad de DVB y tipo de porógeno que se emplee durante la polimerización. Las resinas comerciales, por lo regular tienen un contenido de entrecruzante entre 5-20%. Para nuestro trabajo de investigación se generaron resinas con diferentes contenidos de DVB.

La tabla 2.1 presenta los materiales, reactivos, solventes que fueron empleados para la producción de los materiales.

Tabla 2.1 Material y Reactivos Empleados

Material	Reactivos y disolventes
Reactor de 1 l	Divinilbenceno 55% mezcla isomérica
Sistema de destilación	4-vinilpiridina 95%
Termómetro	Hidroquinona
Sistema de calentamiento	AIBN
Agitador mecánico	Alcohol Polivinílico 80-87% hidrolizado, Mw 8500-12400 Da
Matraz redondo de 3 bocas	Metanol
Goteros	Tolueno
Sistema de inyección de nitrógeno	Hexano
	n-dodecano
	Agua destilada
	Difenilcrabazida

Observación: Todos los reactivos fueron proporcionados por Sigma aldrich.

Los disolventes fueron usados tal como se compraron, sin previa purificación. El AIBN fue purificado por recritalización con metanol, previo a su uso.

2.3 Síntesis de los Copolímeros Base

La figura 2.2 presenta el esquema de síntesis del copolímero precursor o base. Antes de la polimerización del copolímero, la 4-vinilpiridina fue purificada por destilación a presión reducida, adicionándole previamente hidroquinona como inhibidor de radicales. Por otro lado, el monómero divinilbenceno se lavó con una disolución de NaOH al 5%. El lavado se realizó varias veces hasta eliminar el color rojo; después se enjuagó varias veces con agua con agua destilada.

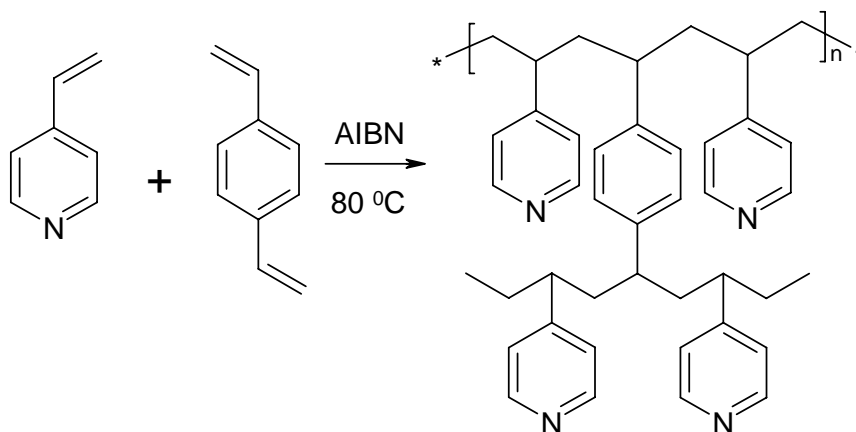


Fig. 2.2 Esquema de los Monómeros Participantes para la Obtención de los Copolímeros Base

Una vez purificado los monómeros se llevó a cabo la polimerización. La tabla 2.2 presenta las condiciones de reacción.

Tabla 2.2 Condiciones de Reacción de los copolímeros Base

Copolímero	% de monómero		% Porógeno	% AIBN monómero	rpm	% Alcohol polivinílico	Tiempo de reacción	Temperatura de reacción °C
	% 4VP	% DVB						
PM40	60	40	100% Tolueno	1.3	470	2	24 hrs	80
PM20	80	20	100% Tolueno	1.3	470	2	24 hrs	80
PM10	90	10	40%/60% Tolueno/ hexano	1.3	200	2	24 hrs	80

La fase orgánica/fase acuosa fue una relación 1/1
 33% fase orgánica compuesta por la mezcla de los monómeros
 66% compuesta por el agente porógeno
 rpm = Revoluciones por minuto

La polimerización se llevó a cabo de la siguiente forma: el alcohol polivinílico previamente pesado fue adicionado en un reactor con agua destilada; después el reactor fue colocado en un sistema de calentamiento hasta la temperatura de 70 °C; a este se le conectó un sistema de atmósfera de nitrógeno por 3 horas. La agitación se mantuvo continua. Una vez alcanzada la temperatura indicada fue adicionada la

fase orgánica, compuesta por la mezcla de los dos monómeros, iniciador y el agente porógeno. Una vez terminado la adición de la fase orgánica; la mezcla fue calentada hasta la temperatura de 80 °C por 24 horas. Al terminar el tiempo de reacción se procedió a lavar el polímero con una mezcla compuesta de metanol/agua, con el propósito de eliminar el monómero residual, haciendo lavados sucesivos; hasta que la mezcla metanol/agua no se observara turbiedad alguna. Posteriormente se filtró a través de una malla; el material obtenido fue secado en una estufa al vacío a 50 °C por 72 horas [14].

2.4 Funcionalización de los Copolímeros Base

En los capítulos anteriores se explicó, que para obtener la resina de intercambio iónico es más versátil funcionalizar la matriz polimérica, que desde el monómero. La figura 2.3 muestra el esquema de la funcionalización del copolímero

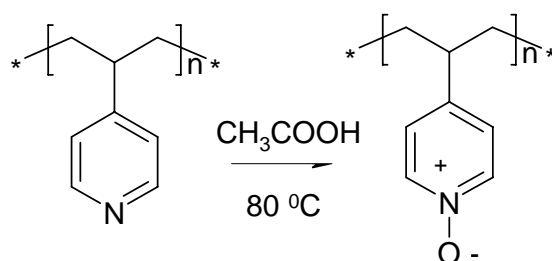


Fig. 2.3 Esquema de la Oxidación del Copolímero Base

La tabla 2.3 presenta las condiciones de reacción de los copolímeros. Esta identificación se hizo de acuerdo al contenido de nitrógeno, y no por el contenido del agente entrecruzante; de acuerdo a David C. Sherrington [30], es problemático conocer la cantidad real de entrecruzante que contiene una resina, porque un nivel definido de entrecruzante usado en la síntesis de un copolímero, no garantiza que ambos grupos vinílicos de todas las moléculas de entrecruzante reaccionen; particularmente cuando altos niveles de DVB son usados, debido a la mezcla de isómeros que hay. En efecto, el DVB comercialmente se encuentra con una mezcla de 4 componentes; la mezcla contiene los isómeros para, orto y meta, con una

variación similar de meta y para etilestireno, que está en porción de 2:1. El grado comercial de isómeros es de 80% y 50%. Es importante indicar que se han hecho muchos esfuerzos para cuantificar los dobles enlaces residuales, por medio de análisis RMN de ^{13}C en estado sólido, mediante SPE Simple Pulso Excitation. Se ha comprobado que si una resina preparada con 100% de p-DVB contiene el 45% de grupos vinilos sin reaccionar, tiene un entrecruzado efectivo del 55%. Una resina con el 80% grado técnico de DVB presenta un entrecruzamiento efectivo de 45%. Mientras, una resina preparada con un grado técnico de 50% tiene un grado de entrecruzamiento efectivo del 35% [30, 37]. Los precursores se les etiquetó de la siguiente forma: PM10 contiene el 10% de agente entrecruzante y 90% de 4-vinilpiridina; PM20 contiene el 20% de entrecruzante y 80% de 4-vinilpiridina, y el PM40 que contiene el 40% de agente entrecruzante y el 60% de vinilpiridina. Así que considerando estos resultados, se acostumbra indicar la cantidad estequiométrica puesta en el reactor, convención que utilizamos en la designación de nuestros productos sintetizados.

Tabla 2.3 Condiciones de Reacción

Resina	Relación [N]:[H₂O₂]	Temperatura de reacción °C	Tiempo de Reacción horas	Resina de intercambio
PM10	1:1.3	80	18	RI10
PM20	1:1.3	80	18	RI20
PM40	1:1.3	80	18	RI40

En un matraz redondo de 3 bocas, provisto de un agitador magnético, termómetro, refrigerante, y dispositivo para inyectar nitrógeno, se adicionó resina previamente pesada y el ácido acético. Después fue colocado el matraz en un sistema de calentamiento hasta alcanzar la temperatura indicada. La adición del peróxido de hidrógeno fue realizada en 2 partes. La concentración de un equivalente se adicionó primero, después de 3 horas se adicionó el resto 0.3 equivalente. La resina precursora mostró un color blanco, mientras la funcionalizada presentó un color amarillo claro [35].

La eliminación del ácido acético en exceso se realizó con varios lavados con agua desionizada, hasta alcanzar un pH de 6. Después se hizo una destilación azeotrópica, para eliminar residuos de ácido acético. El material fue secado en una estufa a 50 °C por 72 horas.

2.5 Estudios de la Capacidad de Adsorción de los copolímeros N-óxido

Para evaluar la capacidad de adsorción de cada resina, las pruebas se realizaron en batch y en columna; se prepararon disoluciones de $K_2Cr_2O_7$ con concentraciones de 4 y 500 ppm (mg/litro de solución).

Para cuantificar Cr^{+6} ; en la literatura se ha reportado que las técnicas de espectroscopía colorimétrica de ultravioleta visible Uv-vis y absorción atómica son las más comunes. En nuestro caso las determinaciones de Cr^{+6} fueron realizadas por la técnica Uv-vis.

Preparación de la curva de calibración

Para la preparación de la curva de calibración se prepararon disoluciones estándares con concentraciones conocidas 1-2-3-4 ppm. Se tomaron alícuotas de 5 ml; a cada una se adicionaron 12 gotas de ácido sulfúrico con una concentración de 0.18 M. Se adicionó difenilcarbazida, dejándolos por 10 minutos, hasta desarrollar el color rosa-violeta. La medición de adsorbancia de cada muestra fue a 540 nm [38].

Preparación de los Materiales para su Estudio de Adsorción

Los estudios de la capacidad de adsorción fueron divididos en las siguientes etapas:

1) Los materiales precursores contienen un nitrógeno proveniente de la piridina, que es una base. La definición de una base de Lewis es aquella que cede su par electrónico, los metales de transición pueden formar compuestos de coordinación con el par electrónico del átomo de nitrógeno, formando compuestos estables.

De estos materiales precursores se hizo el estudio de absorción de Cr^{+6} por la técnica en "batch". La prueba se hizo a temperatura ambiente; en un matraz erlenmeyer se adicionó 0.5 g de resina; después se agregó 100 ml de disolución de dicromato de potasio con concentración conocida; no fue sometido a ninguna agitación. Las alícuotas fueron tomadas en períodos de 2-5 horas.

2) Para conocer la capacidad máxima de adsorción y la energía de adsorción, se obtuvo la isoterma de Langmuir. El estudio se llevó por la técnica en batch consistió en: pesar 0.5g de resina, que fue adicionado en un matraz erlenmeyer, después se prepararon varias disoluciones de dicromato de potasio con concentración conocida. Para alcanzar el equilibrio se dejó durante 5 días, después fueron filtradas; para la medición de la alícuota se hicieron varias disoluciones. Las concentraciones de las disoluciones fueron en el intervalo de 50 ppm a 500 ppm.

3) En la segunda etapa se trabajó con las resinas de intercambio iónico, los estudios también fueron realizados por la técnica en "batch"; las condiciones fueron descritas en el punto dos.

4) El método en "batch" presenta cierta desventaja, porque al llegar al equilibrio entre la disolución y la resina, puede presentar interferencia en los resultados. Para esta tercera etapa los estudios se realizaron en columna. El experimento se llevó a cabo de la siguiente manera. En una bureta de 50 ml se empaquetó 0.5 g de resina, se adicionaron 40 ml de solución de dicromato de

potasio, las alícuotas fueron tomadas al terminar de pasar la disolución a través de la bureta.

Una vez realizados los estudios en columna y en base en los resultados; se trabajó con la resina con mayor capacidad de retención; con la finalidad de buscar el tipo de contraión adecuado para que se lleve acabo el intercambio iónico.

Porcentaje de hinchamiento con agua. Antes de realizar la prueba la muestra fue secada a 100 °C; se peso una cantidad de muestra, a la cual se le adicionó agua, dejándola el tiempo necesario para que se hinchara; la prueba se realizó sin agitación. Después fue decantada y pesada. El porcentaje de hichamiento (*h*) se determinó aplicando la siguiente ecuación:

$$\%h = \frac{\textit{pesoH} - \textit{pesoS}}{\textit{pesoS}} * 100 \quad (16)$$

donde:

pesoH = peso de la muestra hinchada

pesoS = peso de la muestra seca

2.6 Equipos y Condiciones para la Caracterización de los Copolímeros

Los estudios de análisis elemental fueron realizados en un equipo Perkin Elmer Analyzer CHNS/O, PE-2400, series II. Se usó una autobalanza modelo AD-6. La cantidad de muestra requerida para las pruebas fue de 3mg; las cuales fueron pesadas en celdas de aluminio.

Para la temperatura de descomposición térmica se utilizó una termobalanza marca Perkin Elmer Pyris 1 TGA. La cantidad de muestra para está prueba fue de 10 a 20 mg; se programó con una rampa de calentamiento de 25 a 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

En el análisis de infrarrojo se utilizó el equipo Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System. El análisis se realizó dispersando la muestra en KBr, y posteriormente se compactaron como pastillas. El intervalo de estudio fue de 4000 a 370 cm^{-1} .

Los estudios de microscopía electrónica de barrido SEM se realizaron en el siguiente equipo Zess DSM 940 A aplicando 10kV.

Los estudios para determinar Cr^{+6} se realizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum Lambda 40. La longitud de onda seleccionada para determinar Cr^{+6} fue 540 nm. La preparación de las muestras antes de la medición fue de la siguiente manera. Se tomaron alícuotas de 5 ml, enseguida se le adicionó 12 gotas de ácido sulfúrico a 0.18 M y la adición de difenilcarbazida. Después de adicionar los reactivos, se les dejó por 10 minutos, hasta desarrollar el color rosa-violeta.

Los estudios de adsorción de nitrógeno se realizaron en un equipo Quantachrome, modelo Autosorb – 1. La cantidad de muestra requerida para el estudio fue de 0.15g, la cual varía al tipo de muestra que se tenga. Antes de la medición; las muestras deben ser desgasificadas con la finalidad de eliminar disolventes o impurezas. La desgasificación se llevó a cabo en un sistema de vacío; conectada a una bomba de difusión. La desgasificación fue por 4 horas a 150 °C. Después de esto se procedió a realizar las pruebas mediante la inyección de nitrógeno. La cantidad de gas adsorbido puede expresarse en cualquier unidad conveniente: se han usado moles, gramos y centímetros cúbicos a temperatura y presión normales. La isoterma de adsorción se presenta con la cantidad de adsorbente representada frente a la presión relativa de equilibrio (p/p°), donde p° es la presión de saturación del adsorbente puro a la temperatura medida o frente a p cuando la temperatura es mayor que la temperatura crítica del adsorbente.

3.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.1 CARACTERIZACIÓN

1. Análisis Elemental

1. a Copolímeros Base

La tabla 3.1 presenta los datos de análisis elemental; los datos teóricos fueron ajustados de acuerdo al porcentaje de agua, considerando los resultados de TGA (tabla 3.4).

Tabla 3.1 Análisis Elemental de los Copolímeros Precursores

Copolímero	Análisis Elemental %					
	C %		H %		N %	
	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.
PM10	77.0±0.7	77.7	7.4±0.4	8.3	9.7±0.9	11.2
PM20	81.5±0.7	81.3	7.4±0.4	8.5	8.0±0.9	10.0
PM40	85.7±0.7	81.9	8.1±0.4	8.4	4.7±0.9	6.7

Se observa que en los tres copolímeros los resultados experimental, el contenido de nitrógeno presenta una diferencia entre el 20-30% con respecto al porcentaje teórico. La 4-vinilpiridina no se incorporó a la cadena polimérica; de acuerdo al contenido establecido. La síntesis del copolímero 4-VP y DVB ha sido reportado por Neagu et al. [11] indicando la misma diferencia de unidades de la 4-VP teórico con la experimental; no asumen ninguna explicación a este resultado. Una posible explicación que damos para este resultado es la siguiente: Las razones de reactividad r_A y r_B de ambos monómeros son similares a 0.55 [30], que indica su tendencia a copolimerizar con una microestructura inicial con tendencia a ser un copolímero alterno; por lo cual, inicialmente el copolímero formado tendrá una composición similar de ambos monómeros. Por lo tanto, no puede existir ningún factor que inhiba la incorporación de la 4-vinilpiridina hacia la cadena del copolímero.

Por otro lado, es importante mencionar que la reactividad del entrecruzante DVB sí es afectada, ya que al reaccionar el primer grupo vinilo, la reactividad del segundo grupo vinilo disminuye, debido al efecto de resonancia del anillo bencénico [33], afectando así el grado de entrecruzamiento esperado. Dicho efecto ha sido también reportado por Sherrington [30], quien explica la importancia del porcentaje de isómeros del DVB, que ha sido ya discutido en la parte de la metodología. Otra explicación es el alto flujo de nitrógeno utilizado durante la copolimerización, arrastrando consigo moléculas de los monómeros, principalmente de 4-VP, ligeramente más volátil que el DVB; el cual tiene un punto de ebullición 195 °C a 760 mmHg.

Con los resultados de análisis elemental se puede calcular el porcentaje real de piridina incorporada en la matriz polimérica. La tabla 3.2 presenta el porcentaje real de nitrógeno en los copolímeros. Además, muestra los datos del porcentaje de hinchamiento (*h*) de los mismos.

Tabla 3.2 Porcentaje Real de Nitrógeno Incorporado en los Copolímeros

Copolímero	N %		
	% real	% establecido	% <i>h</i>
PM10	81.6	90	43.94±0.03
PM20	67.2	80	249.55±0.03
PM40	41.2	60	7.67±0.03

El PM40 es el copolímero más afectado en el contenido de nitrógeno, decreciendo 19% a lo establecido; mientras, el PM20 y PM10 decrecieron alrededor del 10%. Por otra parte, el porcentaje de hinchamiento permite conocer un poco más del tipo de material que se ha obtenido. Como era de esperarse, la muestra PM40, con el mayor contenido de DVB, mostró el menor hinchamiento con el agua 7.67%, asociado al tipo de morfología esférica presentada. Por otro lado, el PM20 presentó mayor grado de hinchamiento 249.55%, tomando en cuenta su morfología tipo lamelar. Finalmente, la morfología tipo microgel del PM10 tuvo un grado de hinchamiento de 43.94%, resultado que está de acuerdo con lo indicado por Sherrington [30] para este tipo de materiales. Por lo que suponemos que el proceso

de adsorción del cromo hexavalente se realizó en la superficie y fue función principalmente de la cantidad de grupos piridínicos en la resina y de su interacción con el metal.

1. b Copolímeros Funcionalizados

La tabla 3.3 presenta los datos experimentales de los copolímeros funcionalizados junto con los datos teóricos; también se anexa el porcentaje de funcionalización. Los primeros fueron ajustados considerando trazas de ácido acético remanente en los materiales funcionalizados. Una vez conociendo el número de moles del ácido acético, se calculó el número de moles del agua, este resultado fue comparado con el resultado de TGA, mostrando una alta concordancia (tabla 3.3 A). Conociendo la cantidad del agua y del ácido acético se evaluó el porcentaje de funcionalización de los copolímeros

Tabla 3.3 Análisis Elemental de los Copolímeros Funcionalizados

Copolímero Funcionalizado	C %		H %		N %		O %	
	Exp	Teór.	Exp	Teór.	Exp	Teór.	Exp	Teór.
	RI10	61.4	61.3	7.0	6.9	7.7	7.6	23.8
RI20	64.1	65.4	7.0	6.8	6.2	6.0	22.8	22.9
RI40	71.3	72.8	7.3	7.5	4.1	4.2	17.3	17.6

Tabla 3.3A Contenido de Agua y Ácido acético por Análisis Elemental de los Copolímeros Funcionalizados

Copolímero Funcionalizado	Moles de CH ₃ COOH	Moles de H ₂ O	% de Funcionalización
RI10	0.02	1.38	96.4
RI20	0.36	0.75	80.8
RI40	0.05	0.98	89.9

Se puede ver que hay buena correlación de los datos teóricos con los datos experimentales. Conociendo el porcentaje de funcionalización de los copolímeros

podemos establecer que el RI10 tiene mayor contenido iónico; mientras, el RI 20 es el copolímero con menor contenido iónico o N-óxido.

2. Espectroscopia FT-IR

La figura 3.1 muestra los espectros FT-IR de los copolímeros PM10 y RI10; los otros espectros de los demás copolímeros son anexados al final de la tesis, debido a que tienen rasgos muy similares.

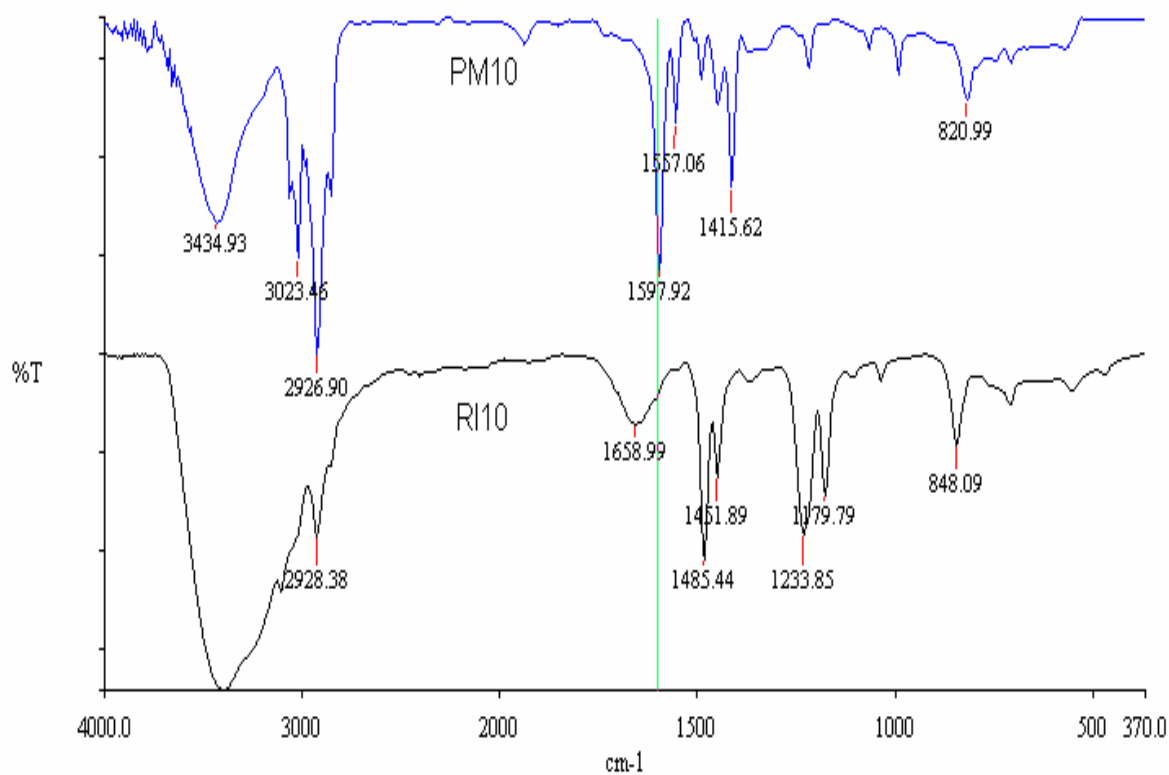


Fig. 3.1 Espectros FT-IR de los Copolímeros Base y N-óxido

En el espectro PM10 (copolímero con 10% de DVB y 90% de 4-VP) se observan las siguientes bandas de absorción: de 1415 a 1597 cm⁻¹ se asignan a las absorciones típicas de anillos aromáticos que corresponden a la vibración C=C, C=N,

mientras la absorción en 3023 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo C-H insaturado correspondiente al anillo aromático; la absorción en 2926 cm^{-1} , y $1475\text{-}1450$ se asigna a la vibración del grupo CH_2 del grupo etilo o cadena alifática; la vibración 820 cm^{-1} es típica de anillos aromáticos di y tri sustituidos; la absorción en 3434 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace -O-H , debido a la presencia de agua.

Por otro lado, el espectro de RI10 es el copolímero N-óxido, donde tiene dos adsorciones características del grupo N-O; en 1233 cm^{-1} y en 848 cm^{-1} [39,40]. La línea vertical que une ambos espectros, señala la vibración C=N del PM10. En el espectro de la resina RI10, se observa que la banda C=N no desaparece en su totalidad; lo que indica que la funcionalización no se llevó completamente al 100% sobre todo los grupos piridinicos, hecho que ha sido corroborado con los estudios de análisis elemental. El incremento de la banda en 3424 cm^{-1} en el RI10, asignado a la presencia de agua, indica una mayor absorción de ésta, resultado que está de acuerdo a los estudios de TGA, lo que corrobora que los materiales son altamente higroscópicos.

3. Análisis Termogravimétrico

Los termogramas de los copolímeros precursores y funcionalizados son presentados en la figura 3.2. Se observa que los copolímeros precursores tienen una sola etapa de descomposición; mientras, los copolímeros N-óxidos presentan dos etapas de descomposición.

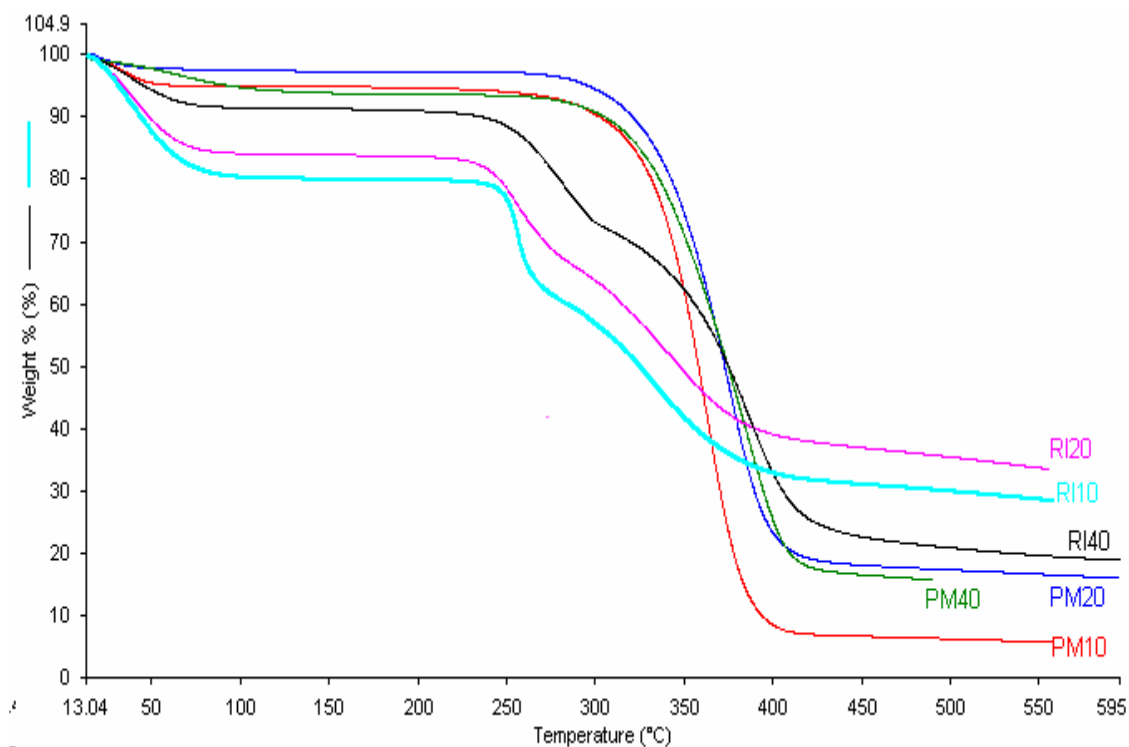


Fig. 3.2 Termogramas de los Copolímeros Precursores y N-óxidos

La tabla 3.4 presenta los datos termogravimétricos derivados del análisis de los termogramas. En cada columna se escribieron los datos correspondientes al porcentaje de pérdida de masa y a la temperatura correspondiente.

Tabla 3.4 Estabilidad Térmica de los Materiales Sintetizados					
Polímero	% agua	T desc. inicial °C	% pérdida de masa	T desc. final °C	% pérdida de masa (final)
PM10	5	273	6	412	7
PM20	2	283	4	419	19
PM40	5	290	8	426	17
RI10	19	230	20	334	47
RI20	16	228	17	387	40
RI40	7	236	16	407	42

La primera columna indica el porcentaje de pérdida de masa que es asociada a la eliminación de agua y otros disolventes volátiles a temperaturas menores o iguales a 100 °C; los copolímeros que tienen mayor pérdida de agua son los N-óxidos; anteriormente se mencionó que son materiales higroscópicos, es decir, son materiales que atraen agua en forma de vapor o de líquido del ambiente; al aumentar el contenido de N-O se incrementa su capacidad de absorción de agua. Tal es el caso de RI10 que al tener más contenido de N-O presenta más pérdida de agua (19%). Por otro lado, la resina RI40 disminuye la absorción de agua (7%), debido al menor contenido de N-O.

Los copolímeros base no presentan grandes diferencias de contenido de agua; el PM10 y PM40 tienen la misma cantidad porcentual de pérdida de agua. Pero el PM20 muestra menor contenido de agua, posiblemente es debido a la estructura morfológica del copolímero.

En la segunda columna se encuentran los datos de pérdida de masa, que están relacionados a la temperatura en que los materiales empiezan a descomponerse. Los copolímeros base o precursores son los que tienen mayor estabilidad térmica; tal estabilidad depende del contenido de entrecruzante; por lo tanto, el copolímero con mayor estabilidad térmica es el PM40 290 °C.

En cambio, la estabilidad térmica de los copolímeros N-óxidos decrece; que es una situación normal, debido a que los grupos aminos cuaternarios tienden a ser menos estables térmicamente. Anteriormente, se mencionó que estos materiales tienen dos etapas de descomposición (fig. 3.2). Para esto se ha propuesto un esquema del proceso químico asociado a la primera etapa de descomposición. La figura 3.3 muestra la descomposición del grupo N-O; se propone la eliminación del oxígeno que va acompañada con la pérdida de agua.

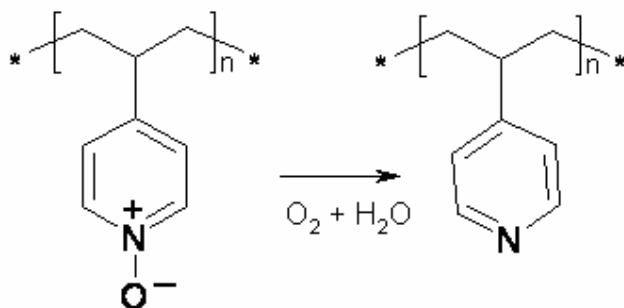


Fig. 3.3 Esquema del Mecanismo de Descomposición del Copolímero N-óxido

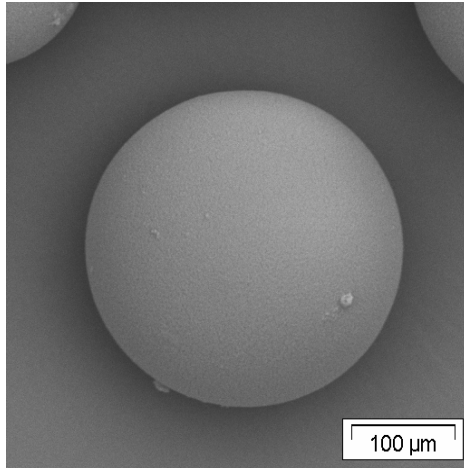
La temperatura de pérdida del agua unida químicamente, por lo general se observa por arriba de 150 °C; ésta varía conforme el tipo de interacción que se encuentre en su ambiente. En los materiales que contienen iones en su interior, se ha encontrado que la temperatura de eliminación del agua se puede observar entre 200 a 350 °C [41], debido al enlace del ión con las moléculas de agua; con este hecho podemos asumir que si hay eliminación de agua; primero porque tenemos grupos iónicos en el material; segundo por la temperatura a la que empieza a descomponerse el material, es por arriba de 230 °C. Resumiendo, aquí suponemos que se elimina el agua unida químicamente al grupo N-óxido, junto con la pérdida del oxígeno unido al nitrógeno.

La segunda etapa corresponde a la descomposición del copolímero precursor; aquí no podemos afirmar que parte del copolímero empieza a descomponerse, puede empezar con el rompimiento de los enlaces del DVB o del anillo piridínico o de la cadena alifática, aunque sí se puede afirmar que corresponde a una descomposición similar a los copolímeros precursores en este intervalo de temperatura.

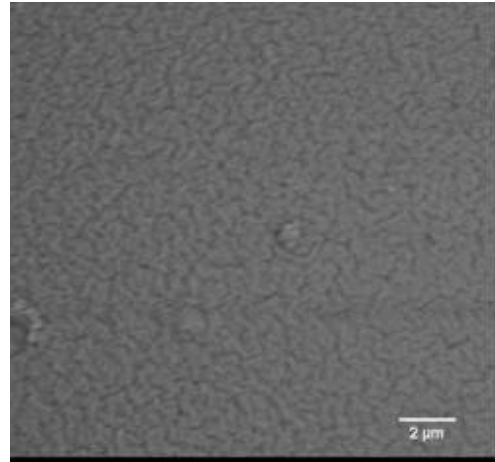
La tercera columna presenta los datos de la temperatura final de descomposición; indicado el porcentaje de masa residual. Los copolímeros funcionalizados son los que tienen más contenido de masa residual. Por otra lado, el PM10 tiene menor contenido de masas residual 7%.

4. Estudios de Microscopía Electrónica de Barrido

La figura 3.4 muestra las micrografías de los copolímeros precursores PM40 y PM20 con diferente amplificación.

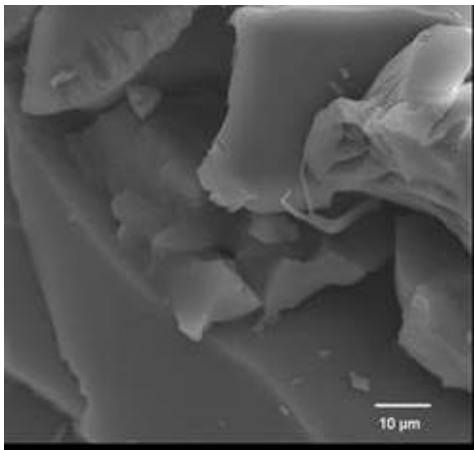


a) 2000X

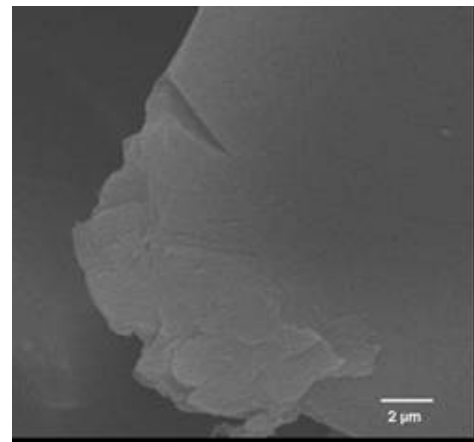


b) 5000X

PM40



a) 2000X



b) 5000X

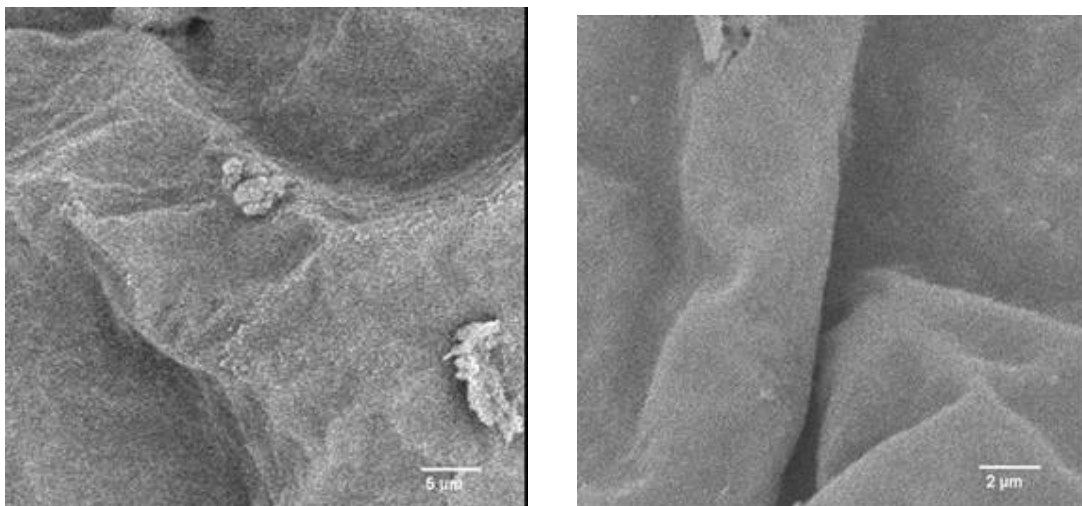
PM20

Fig. 3.4 Micrografías de los Copolímeros Precursores

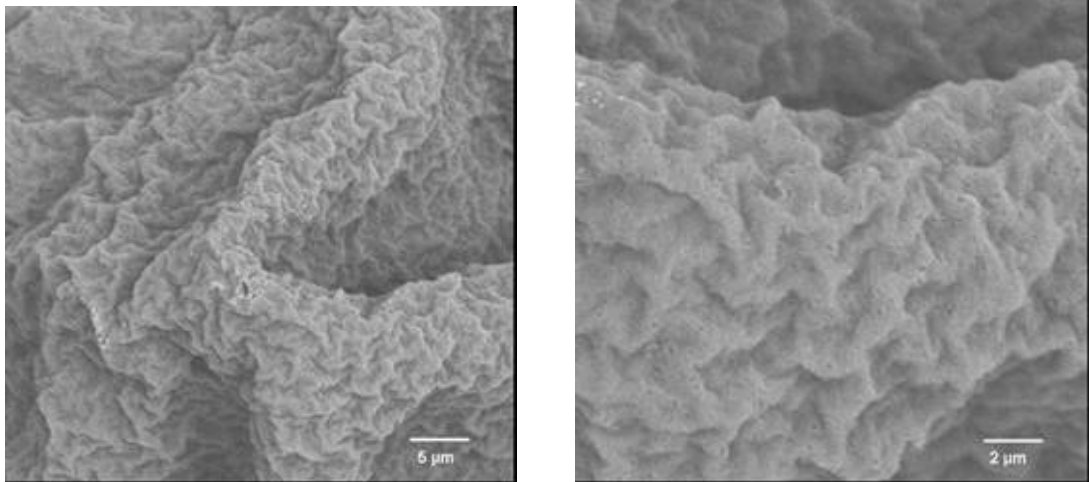
Más adelante se mostrará el copolímero PM10, aquí sólo se hace la comparación con estos 2 copolímeros, debido a que se uso el mismo porógeno.

La amplificación por 2000X permite ver las formas de la partículas obtenidas. El PM40, con el 40% de DVB, se generó partículas esféricas; el tamaño promedio de las partículas fue de 90 μm . Mientras, el PM20, 20% de DVB, se tienen partículas indefinidas. Para conocer más sobre la porosidad del material se tomaron amplificaciones de 5000X. Donde sólo se selecciona una partícula para ver la superficie de la esfera. PM40 se observa la formación de grietas en la superficie o rugosidad, estas contribuyen a la porosidad del material; sin embargo, el PM20 sólo se observa la formación de lamelas o placas; que es característica de una resina tipo gel. El efecto en la concentración de porógeno utilizado ha sido discutido por Sherrington [30], debido al efecto del DVB.

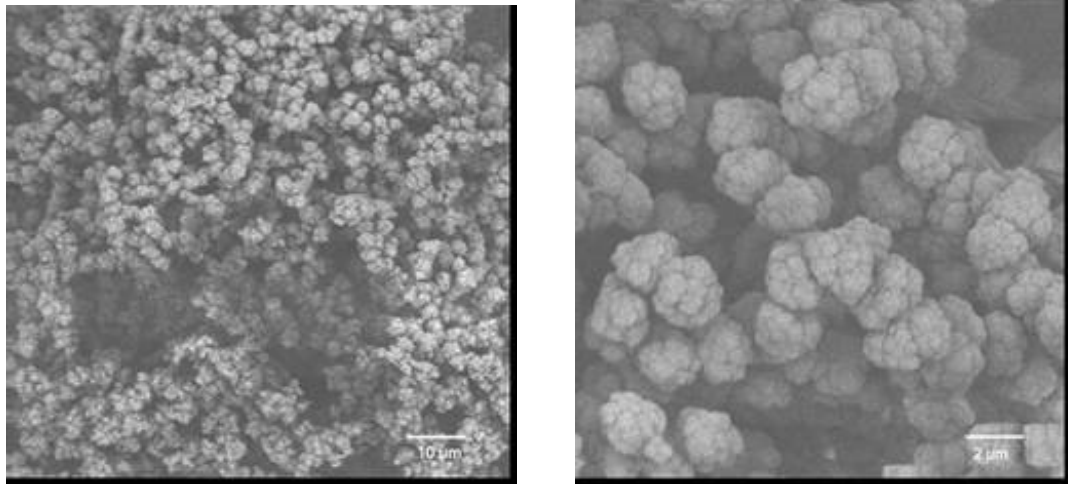
Anteriormente, se explicó (sección 1.9.2) que conociendo la concentración de porógeno y DVB se puede predecir la morfología de los copolímeros finales. Pero aún no se conoce que ocurre cuando se combinan 2 o más porógenos con diferente polaridad. La figura 3.5 presenta las micrografías de algunos copolímeros que fueron sintetizados con la mezcla de dos porógenos.



a) Copolímero con 20% de DVB y 50% Tolueno - 50% hexano



b) Copolímero con 10% de DVB con 50% Tolueno - 50% n-dodecano

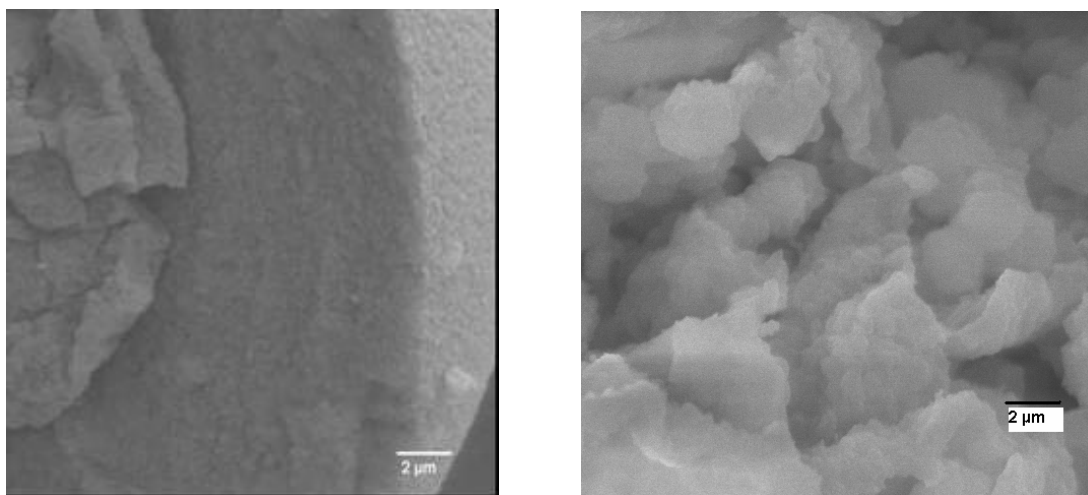


2000X **5000X**
c) Copolímero con 10% de DVB con 40% Tolueno - 60% hexano

Fig. 3.5 Micrográficas con Diferentes Mezclas de Porógeno

La primera fila presenta el copolímero con 20% de DVB con la mezclas de dos disolventes como tolueno y hexano. Este copolímero se realizó con las mismas condiciones citadas en la parte de síntesis, tomando la misma relación de la fase acuosa con la fase orgánica. La estructura que se observa no es similar a la obtenida con tolueno (fig 3.4), no presenta ningún tipo de grietas ni placas. Por otra parte, en los copolímeros con 10% de DVB con n-dodecano y hexano se observa gran cambio en la morfología; en el primero sólo se ve rugosidad en el material, pero que no contribuye a la porosidad del mismo; en cambio, en |el segundo se puede observar la formación de microgeles o aglomerados; en concordancia con lo reportado por Fontanals y Sherrington [14,30].

La figura 3.6 presenta sólo las micrografías de los copolímeros funcionalizados. Se observa que al oxidar los copolímeros base; las partículas son fracturadas. El estudio del RI20 no se realizó porque consideré que no era necesario, conociendo una vez el efecto de la funcionalización.



RI40 5000X

RI10 5000X

Fig. 3.6 Micrografías de las Resinas Funcionalizada al 40 y al 10%, respectivamente.

Las partículas esféricas del PM40 que originalmente se tenían están fracturadas. El mismo caso se puede ver para el PM10; los microgeles que fueron obtenidos no conserva su morfología original. Esto puede ser explicado debido al alto poder oxidante de los reactivos utilizados ($H_2O_2/AcOH$) e incluso se ha reportado que pueden degradar la cadena; discutido por Galin et al. [35]. Para corroborar si tiene algún efecto sobre el área superficial de los copolímeros se realizaron estudios de adsorción de nitrógeno.

5. ISOTERMAS BET

La figura 3.7 presenta las isotermas de adsorción de nitrógeno de los copolímeros precursores.

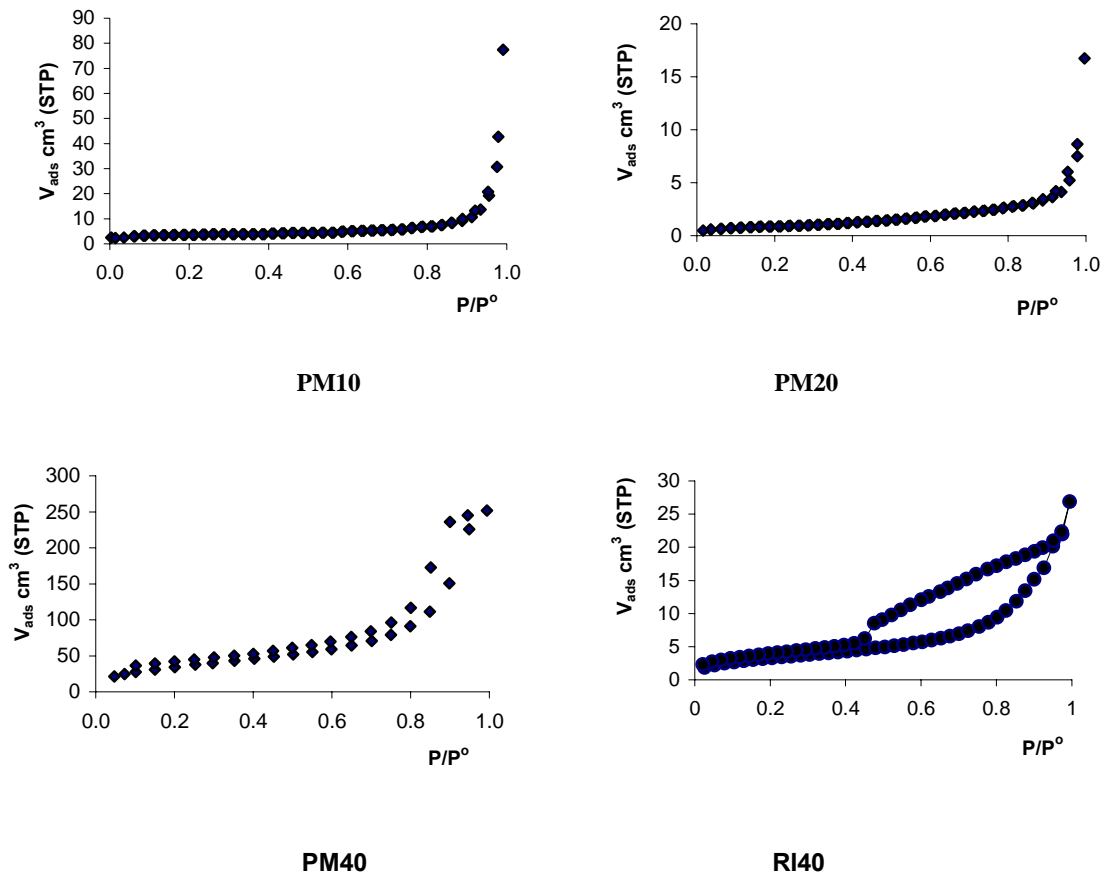


Fig. 3.7 Isothermas de Adsorción de Nitrógeno de los Copolímeros Precursores

De acuerdo a la clasificación de Brunauer [42]; las isothermas de los copolímeros PM10 y PM20 son de tipo 3; la cantidad de nitrógeno adsorbido es baja, lo que indica que nuestro material no tiene mucha porosidad; esto se ha podido observar en las microgramas (figuras 3.4, 3.5). Aunque la micrograma del PM10 se observan huecos dentro del material, no contribuyen a la porosidad del material; además, no se tiene mucha área de contacto en el material, esto se ha podido confirmar con la isoterma BET.

La isoterma del PM40 es del tipo 4, que es característico de materiales mesoporosos; la cantidad de nitrógeno adsorbido es mayor al PM10 y PM20; indicando que nuestro material presenta porosidad, esta se encuentra en la superficie del material; lo cual se ha podido observar en la micrografía (figura 3.4).

En cambio, la isoterma del RI10 la forma de la histéresis cambia, indicando que hay dispersidad de partículas; esto se ha podido ver en la micrografía (figura 3.5). También es importante mencionar que la cantidad de nitrógeno adsorbido por el material decreció drásticamente, esto se ve en los resultados de las áreas superficiales; la tabla 3.5 muestra las áreas superficiales de estos copolímeros.

Durante la funcionalización del los copolímeros base se tuvieron dos efectos principales: primero la fractura de la cadena polimérica; segundo pudo tapan la porosidad del material, produciendo que el área superficial decreciera. Tal es el caso del PM40 tiene un área de 130 m²/g; después de la funcionalización presentó un área de 18 m²/g. Se ha reportado en los copolímeros a base de estireno, cuando son funcionarizados el área superficial decrece en un 8% [17].

Los estudios de los otros copolímeros funcionarizados no se realizaron, debido a que sus copolímeros base presentaron baja área superficial.

Tabla 3.5. Resumen de los Datos de Áreas BET y SEM

Copolímero	Tipo de porógeno	Estructura	Área superficial m²/g
M10	50% Tolueno/50% n-dodecano	indefinida	5.30
PM10	40% Tolueno/60% hexano	Microgeles	15.24
PM20	100% Tolueno	Tipo gel	1.20
M20	50% Tolueno/50%hexano	indefinida	4.81
PM40	100% Tolueno	Esférica	129.74
RI40	100% Tolueno		18.00

En la siguiente sección se presentan los estudios de capacidad de remoción de los copolímeros PM10, PM20 y PM40 con sus correspondientes copolímeros funcionalizados.

3.2 Capacidad de retención

3.2.1 Método en Batch

a. Copolímeros precursores

De acuerdo a la tabla 3.5; las pruebas de capacidad de adsorción se hicieron sobre los siguientes copolímeros: PM40, PM20, PM10.

Para conocer la propiedad de adsorción del material se empleó la ecuación de balance de masa (q), que también se le conoce como capacidad de retención.

La figura 3.8 presenta la gráfica de la capacidad de retención contra el tiempo. Las primeras dos horas de contacto la capacidad de retención del polímero PM10 es mayor a los polímeros PM20 y PM40. Después de 15 horas la adsorción del primero se mantiene constante; mientras, la adsorción de las otras dos se incrementa conforme transcurre el tiempo de contacto.

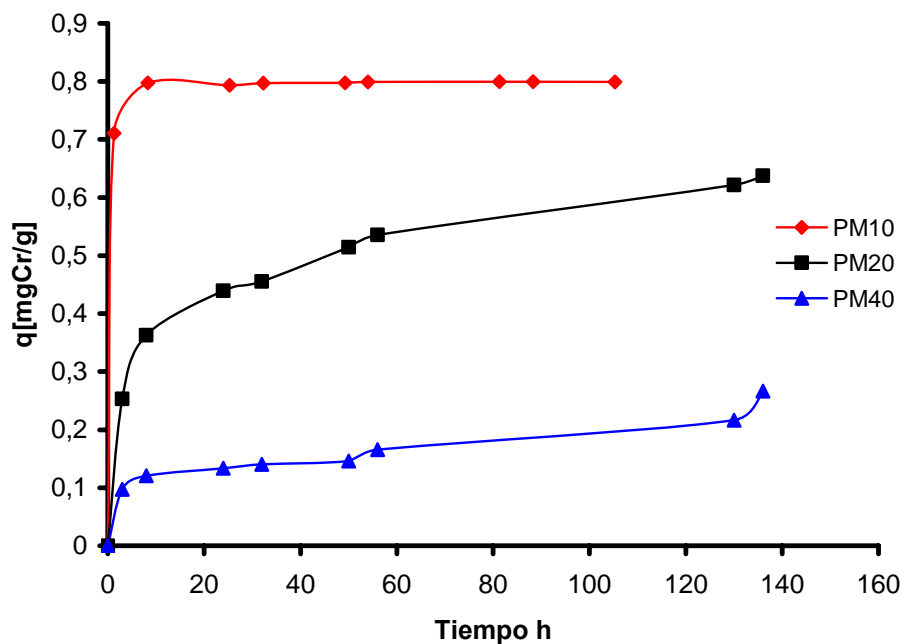


Fig. 3.8 Capacidad de Adsorción de cromo con Respecto al Tiempo

Por otra parte, no sólo la capacidad de retención depende del contenido del nitrógeno presente, sino también la morfología de los materiales juega un papel importante en las propiedades de adsorción. Es decir, materiales con alta área superficial presentan mejor capacidad de retención. El PM40 no tiene alta capacidad de adsorción comparado con los demás; a pesar de que tiene un área de $130 \text{ m}^2/\text{g}$; lo que se esperaría que presentará mejor capacidad de retención; pero recordemos que la interacción de iones cromato CrO_4^{2-} es sobre el nitrógeno; entonces, el PM40 su contenido real de nitrógeno es de 41%. Mientras, el PM10 es de 81%.

El PM20 tampoco presenta una velocidad de adsorción rápida, pero su capacidad de retención es mayor a la que presenta el PM40, debido también al mayor contenido de nitrógeno. Por otro lado, la estructura del copolímero PM10 hace que la capacidad de adsorción sea más rápida, es decir, que la difusión de los iones CrO_4^{2-} , que es la especie predominante a un pH de 7 (figura 3.9) sea más rápida hacia el interior de la estructura porosa.

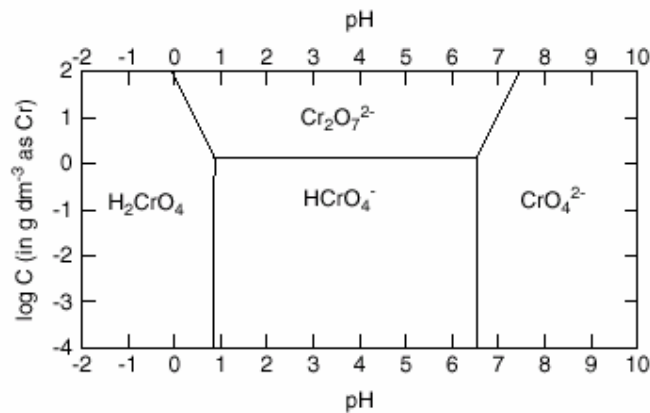


Fig 3.9 Diagrama de Fases del Cromo

b. Copolímeros Funcionalizados

La figura 3.10 muestra la gráfica capacidad de retención contra el tiempo. La RI20 presenta un comportamiento diferente a las otras dos resinas. Primero presenta una capacidad de retención de 0.71 mgCr/g en 50 horas; después se ve una desorción del ión cromato; conforme continua el tiempo la adsorción vuelve a incrementa hasta un valor de 0.74 mgCr/g. Por otra parte, el RI10 y RI40 tienen comportamientos similares; es decir, la capacidad de retención se incrementa conforme transcurre el tiempo.

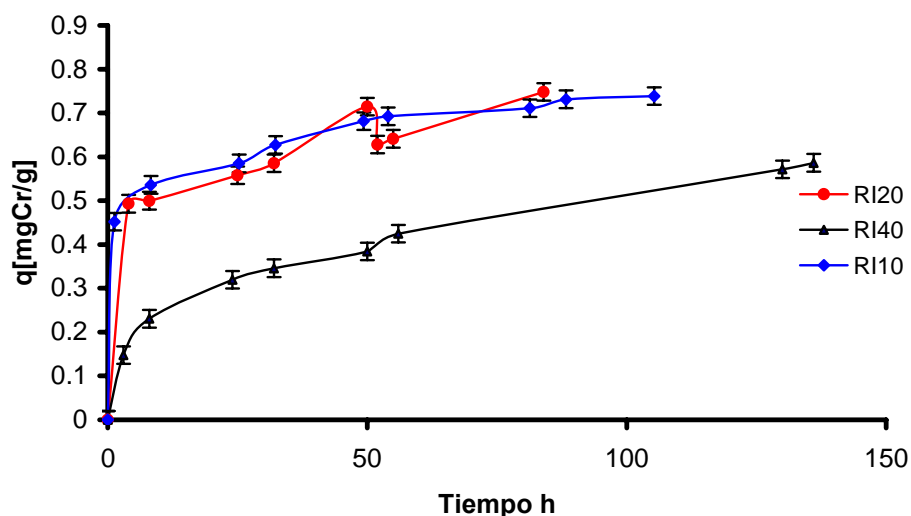


Fig. 3.10 Capacidad de Adsorción de los Copolímeros N-óxido

Comparando la capacidad de retención de los copolímeros precursores con los funcionalizados; el PM40 tiene una capacidad de 0.21 mgCr/g en 136 hora; mientras, el funcionalizado presenta una capacidad de 0.58 mgCr/g en 136 horas. Por otra parte, el PM10 y RI10 tienen las siguientes capacidades 0.79 mgCr/g en 25 horas y 0.73 mgCr/g en 105 horas respectivamente.

Con los resultados obtenidos se puede decir lo siguiente; la capacidad del copolímeros precursores PM10 y PM20 son mejores; porque requieren de menor

tiempo de contacto; en contraste, el PM40 requiere de más tiempo de contacto que su copolímero funcionalizado; esto se puede explicar porque al funcionalizar el precursor las esferas quedaron divididas; produciendo que creciera el número de grupos N-O; Es decir, el precursor solo tiene nitrógenos disponibles sobre la superficie de la esfera; al dividirse la esfera creció el número de nitrógenos disponibles. Volviendo a ser énfasis, la capacidad de retención depende principalmente de la cantidad de los grupos iónicos presentes en la matriz polimérica.

La desorción del RI20 se puede atribuírsele a la interacción del N-O con los ión cromato CrO_4^{-2} es débil, que es la única especie que existe de acuerdo al diagrama de fases; posiblemente también al hinchamiento del material puede estar contribuyendo a este efecto. Para tener más claridad con las pruebas de capacidad de retención se realizaron pruebas en columna. Porque los estudios en batch son experimentos que se realizan en equilibrio entre la disolución y la resina.

3.2.2 Método en columna

La prueba en columna proporciona información un poco más confiable que las pruebas en batch; anteriormente ha sido explicado. Los estudios sólo se realizaron a los copolímeros funcionalizados (N-óxidos); para confirmar la desorción del RI20. Los estudios en columna no se realizaron a los copolímeros base, debido a que en la literatura hay información del sistema DVB y 4-VP, cuyo resultado es a un pH entre 3-4 presentan su mayor capacidad de remoción de cromo [43]. Además, porque el objetivo del objetivo del trabajo es estudiar la capacidad de retención del grupo N-O.

La figura 3.11 presenta la gráfica capacidad de retención contra el número de ciclos, que es definido como el número de veces que pasó la disolución de dicromato de potasio a través de la misma columna.

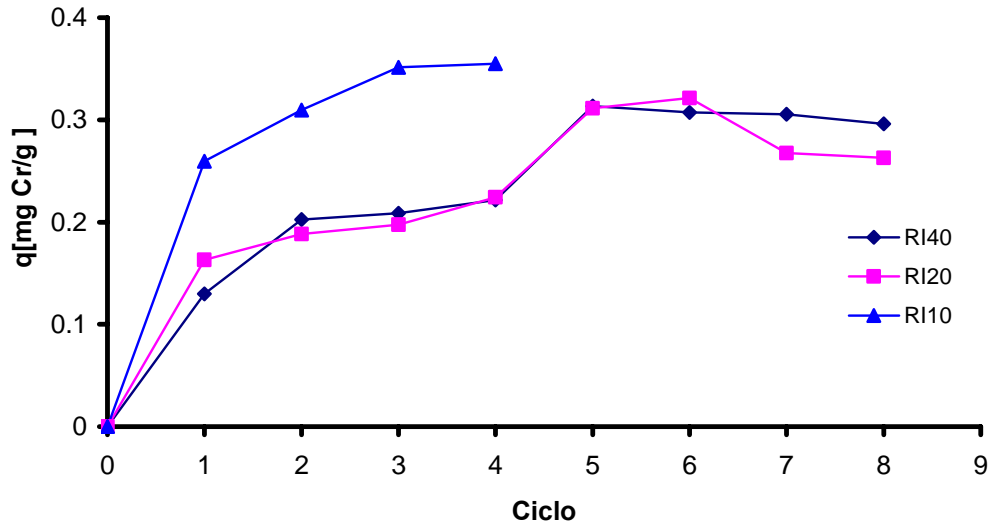


Fig. 3.11 Prueba en columna de los Copolímeros N-óxido a 4 ppm de K_2CrO_4

El RI10 presenta mayor capacidad de retención de iones CrO_4^{2-} 0.35 mgCr/g en menor número de ciclos. Mientras, en batch presentó una capacidad de 0.73 mgCr/g en 136 horas. Por otra parte, los copolímeros RI20 y RI40 presentan comportamientos similares hasta el ciclo 5; el RI20 sigue mostrando el mismo comportamiento que fue observado en batch; la desorción del cromato. Con este resultado se puede confirmar que la desorción es generada por el tipo de material (tipo gel).

El experimento en columna es más fácil de llevar a cabo las pruebas, debido a que requiere de menor tiempo; en cambio, en batch necesita de mayor tiempo para alcanzar el equilibrio. Una vez aclarado el efecto de la desorción de ión cromato se prosiguió a trabajar únicamente con el RI10 que fue el material con mejor capacidad de retención o adsorción.

El estudio en columna sólo permitió saber la capacidad de retención de los copolímeros; pero no se tiene ninguna información aún de la capacidad de intercambio iónico del material. Para la siguiente parte del trabajo se procedió a estudiar la capacidad con diferentes contraiónes.

Para estudiar la capacidad de intercambio de la resina con diferentes contraiones se procedió de la siguiente forma. Las pruebas se llevaron a cabo en columna; la preparación de la columna fue de acuerdo a la metodología indicada. Para esto se prepararon dos disoluciones; una disolución de NaCl 5% y otra disolución HCl 1M. A la primera columna se le adicionó la disolución de NaCl y HCl a la segunda respectivamente. Los volúmenes de las disoluciones adicionadas fueron de 45 ml; Al terminar de pasar las disoluciones a través de la columna se adicionó agua destilada, para eliminar el exceso de iones. La figura 3.12 muestra el esquema de los diferentes contraiones sobre el grupo N-O.

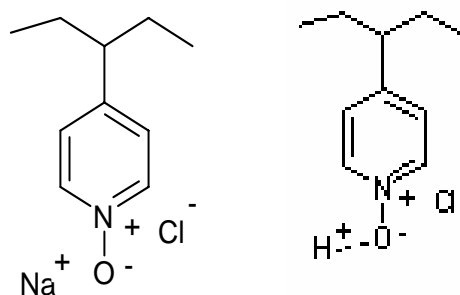


Fig. 3.12 Estructura del N-óxido con Diferentes Contraiones

La prueba de intercambio fue de la siguiente manera; a cada columna con su contraión correspondiente, se le adicionó disolución de dicromato de potasio 4 ppm, el volumen fue de 45 ml. Una vez terminado de pasar la disolución a través de la columna, se tomaron alícuotas de 5 ml, para cuantificar la concentración de cromo final. Después a cada columna se le adicionó disolución de NaCl 5% para regenerar la columna; al terminar la regeneración se tomaron alícuotas para cuantificar la cantidad de cromo recuperado durante este proceso. La tabla 3.7 muestra valores obtenidos de cada columna; los estudios se realizaron 10 veces; por otra parte, la figura 3.13 presenta la gráfica de estos valores.

Tabla 3.7 Concentraciones de Iones Cromato Removidos y Recuperados

No. ciclo	Columna tratada con HCl 1M		Columna tratada con NaCl 5%	
	Concentración Cr ⁺⁶ final ppm	Regeneración con NaCl Recuperación de Cr ⁺⁶ ppm	Concentración Cr ⁺⁶ final ppm	Regeneración Con NaCl Recuperación de Cr ⁺⁶ ppm
1	0.000	3.384±0.005	0.498±0.005	3.662±0.005
2	0.010±0.005	3.456±0.005	0.060±0.005	2.998±0.005
3	0.018±0.005	5.020±0.005	0.007±0.005	3.672±0.005
4	0.000	5.157±0.005	0.007±0.005	3.437±0.005
5	0.085±0.005	3.018±0.005	0.006±0.005	3.577±0.005
6	0.034±0.005	3.594±0.005	0.032±0.005	3.718±0.005
7	0.000	3.800±0.005	0.030±0.005	3.721±0.005
8	0.000	4.267±0.005	0.023±0.005	3.246±0.005
9	0.004±0.005	3.180±0.005	0.020±0.005	3.380±0.005
10	0.000	4.319±0.005	0.024±0.005	3.720±0.005

Se observa que el tipo de contraión presente no afecta la capacidad de intercambio a concentraciones bajas; la columna con HCl en promedio elimina el 99.6%; mientras, la columna con NaCl elimina 98.2% de cromo; pero su valor es aceptable si lo comparamos con los límites establecidos por Comisión Nacional del Agua; el valor máximo para aguas de alcantarillado NOM -002 es 0.75 mg/L. Por otra parte, la recuperación de cromo en la columna con HCl en promedio es 97.8%, y la columna con NaCl recupera en promedio 87.9% de cromo.

Con los resultados obtenidos es claro que la columna con mejor propiedad de intercambio es la columna con HCl, debido a que puede recuperar el 98% de cromo.

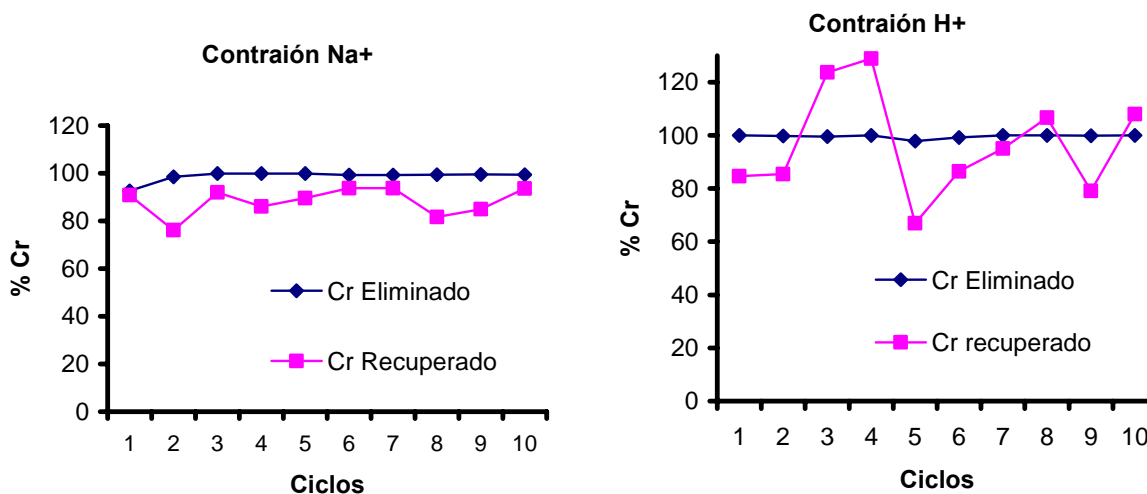


Fig. 3.13 Capacidad de Intercambio Iónico de las Columnas con Na⁺ y H⁺ como contraiones

3.2.3 Estudio de la capacidad de intercambio iónico con concentración de 500 ppm de Cr⁺⁶

Se tiene conocimiento que las resinas de intercambio aniónica de base fuerte; no puede remover el ión cromato CrO_4^{-2} a un pH neutro. Los resultados anteriores mostraron que a concentraciones 4 ppm son favorables, y el tipo de contraión no afecta la capacidad de intercambio iónico. Sin embargo, no sabemos que ocurre si se aumenta la concentración de dicromato de potasio; si el tipo de contraión presente en la resina tendrá la misma capacidad de intercambio iónico.

Para esta parte del experimento se trabajó con disoluciones de cromo 500 ppm. Las pruebas se realizaron en columna; para la preparación de las columnas se tomaron dos buretas de 50ml, a cada una se empaquetó 1g de resina seca. Para las pruebas de intercambio se trabajó con los mismos contraiones de las pruebas anteriores. El volumen de disolución de dicromato de potasio fue de 45 ml. Al terminar de pasar la disolución de dicromato de potasio se tomó la alícuota

correspondiente para cuantificar la concentración de cromo. La tabla 3.8 presenta los valores obtenidos de concentración de cromo; el número de ciclo indicado es definido como el número de veces que pasó la disolución de dicromato de potasio a través de la misma columna.

Tabla 3.8 Capacidad de Intercambio Iónico del copolímero N-óxido

Columna	No. de ciclos	Concentración final de ión cromato (ppm)
HCl	2	0.0848
NaCl	10	150

La columna con HCl eliminó el 99.9% de cromo en dos ciclos; sin embargo, la columna de NaCl sólo elimina el 30% de cromo en 10 ciclos. Se observa que el contraión de esta columna influye en la propiedad de intercambio. Para dar una explicación se propone lo siguiente; recordemos que el tipo de contraión presente en la matriz sólida puede favorecer o inhibir el intercambio iónico; las dos columnas tienen el mismo contraión Cl^{-1} , procedentes de una sal y un ácido, que se encuentran neutralizando la carga del átomo de nitrógeno; pero tienen diferente contraión en el átomo del oxígeno (figura 3.12). La densidad electrónica del N-O, sin ningún contraión presente, está localizada en el átomo del oxígeno, presentando un momento bipolar grande; la distribución de la densidad electrónica cambia cuando se neutraliza por un H^{+} o Na^{+} sobre el átomo del oxígeno. Cuando el protón neutraliza la carga del oxígeno suponemos que forma un enlace muy fuerte, figura 3.12, provocando que la densidad electrónica se localice sólo sobre el átomo de nitrógeno; en cambio, suponemos que el sodio neutraliza parcialmente la carga del oxígeno; produciendo que la densidad electrónica se encuentre distribuida en los dos átomos. Por lo consiguiente, la capacidad de intercambio iónico del N-óxido se incrementa cuando es protonado, debido a que es uno de los mejores aceptores de protones que ha sido reportado por Monroy y Galin [35]; causando que se tenga una sola carga, localizada en el átomo de nitrógeno.

3.2.4 Isotermas Langmuir

a. Copolímero Base

La isoterma de adsorción nos permite conocer la capacidad máxima de adsorción de un material; el experimento se realizó con el copolímero PM10 que presentó más capacidad de retención.

De las ecuaciones presentadas en el capítulo 1.12.1; la ecuación 11 presentó un coeficiente de regresión, R^2 (4) de 0.992; la figura 3.14 presenta la isoterma correspondiente.

$$\frac{q}{C} = \frac{q}{K_d} + \frac{q_m}{K_d} \quad (11)$$

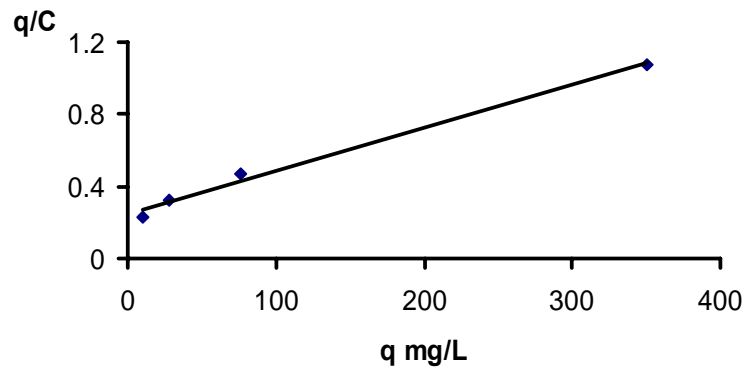


Fig. 3.14 Isotherma Langmuir del Copolímero PM10

Se observa que sigue un comportamiento lineal; de la isoterma se obtuvo los siguientes valores: q_m capacidad máxima de adsorción 10.35 mg/g, el parámetro K_d es proporcional a la energía de absorción es 416.66 l/mg. De los parámetros encontrados se calculó la capacidad de absorción utilizando la ecuación general de Langmuir

$$q = \frac{C}{K_d + C} q_m \quad (3)$$

La figura 3.15 presenta la gráfica del grado de recubrimiento contra la concentración en equilibrio.

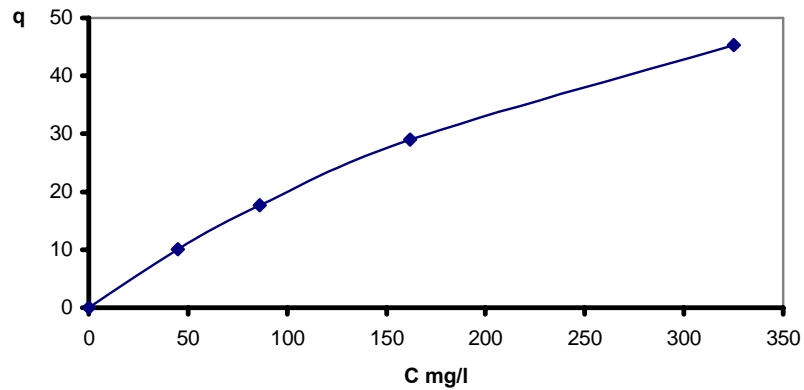


Fig. 3.15 Grado de Recubrimiento

Se observa un buen ajuste los datos experimentales con la isoterma de Langmuir, describiendo la formación de la monocapa en la resina.

b. Copolímero Funcionalizado

El experimento se realizó con el copolímero R110 que presentó más capacidad de retención de cromo.

De las ecuaciones presentadas en el capítulo 1.12.1, la ecuación 5 presentó un coeficiente de regresión, R^2 (5) de 0.995; la figura 3.16 presenta la isoterma correspondiente.

$$\frac{1}{q} = \frac{K_d}{q_m} * \frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

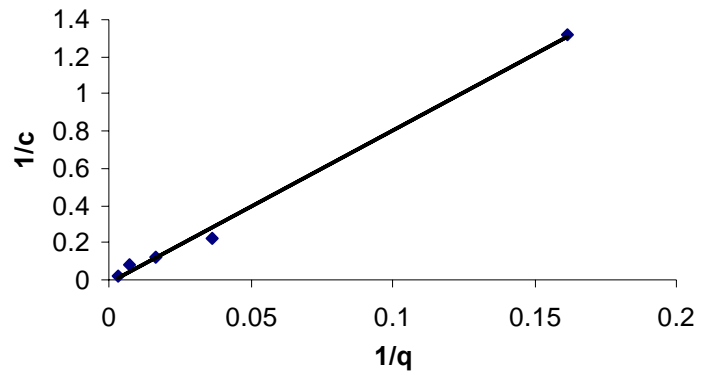


Fig. 3.16 Isotherma Langmuir del Copolímero RI10

Se observa que sigue un comportamiento lineal; de la isoterma se obtuvo los siguientes valores: q_m capacidad máxima de adsorción 63.69 mg/g, el parámetro K_d es proporcional a la energía de absorción es 521.16 l/mg.

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se sintetizaron los copolímeros base 4-vinilpiridina y DVB, mediante el uso de diferentes proporciones de DVB y agentes pórogenos, obteniéndose materiales con porosidades y morfologías específicas.
- La funcionalización modificó la morfología de los copolímeros base abatiendo el área superficial.
- El estudio de la adsorción del cromo hexavalente en “batch” y en columna; mostró que la cantidad de grupos N-óxidos y la morfología en las resinas son los factores más importantes en la capacidad de remoción del cromo.
- Mediante los estudios en “batch” se observó que PM10 y RI10; mostraron una mayor capacidad de retención del cromo (q). El primero presentó una remoción del 99.6% en las primeras 8 horas; mientras, el segundo presentó una remoción del 82% en 81 horas.
- Las propiedades de intercambio iónico a bajas concentraciones fueron semejantes cuando se neutralizó el oxígeno del grupo N-óxido con los iones H^+ y Na^+ . Sin embargo, a altas concentraciones esta propiedad se ve afectada por el tipo de contraión presente, debido al cambio en la densidad electrónica del grupo iónico.
- El grupo N-óxido protonado pudo remover las especies predominantes del cromato satisfactoriamente, sin necesidad de ajustar el pH de las disoluciones de dicromato de potasio. Este resultado ofrece una gran ventaja sobre los intercambiadores aniónicos de base fuerte y quelatantes, los cuales se requiere ajustar el pH.

PERSPECTIVAS

Se demostró que el sistema N-óxido resultó ser eficiente en la remoción de iones cromo hexavalente a pH's neutros, pero aún se requiere conocer su capacidad y selectividad con otros iones. Por lo consiguiente, se proponen los siguientes estudios para que su posible comercialización.

- Para usar estas resinas en medio ácido se requiere la determinación no sólo de las concentraciones de Cr^{+6} , sino de Cr^{+3} , debido a que cuando se utilizan materiales entrecruzados a pH's bajos, el Cr^{+6} se reduce a Cr^{+3} . Empleando la técnica de Absorción Atómica, puede determinarse el cromo total, y por diferencia puede cuantificarse el Cr^{+3} .
- Realizar estudios de adsorción en competencias con otros iones como iones Cl^{-1} , SO_4^{-2} , Ca^{+2} y Mg^{+2} que están presentes en las aguas.
- Realizar estudios de selectividad, para conocer que tipo de iones es más selectivo el grupo N-óxido, mediante la modificación del pH; por lo que se proponen los siguientes iones: Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cr^{+3} , Mg^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2} , As^{+3} , debida su alta toxicidad y efectos en el medio ambiente. Los valores máximos permitidos para estos están indicados en las normas oficiales emitidas por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA).
- Realizar estudios de adsorción con pH's básicos, para estudiar la capacidad de adsorción de los iones divalentes CrO_4^{-2} , que es la única especie que coexiste a esas condiciones. Así como la selectividad con otros iones, como fue indicado en la parte de arriba.
- El sistema N-óxido sólo había sido estudiado como floculante. En este trabajo se estudiaron como resinas de intercambio iónico, siendo eficiente para nuestro propósito. En un estudio próximo sería importante

estudiar las propiedades de los N-óxidos en diseño de membranas protónicas y para electrodiálisis.

- Actualmente, los intercambiadores iónicos han ocupado un lugar especial en medicina, debido a que pueden ser utilizados como liberador controlado de fármacos, pero su estudio sólo se ha realizado en resinas tipo gel; En un futuro próximo sería importante estudiar estos materiales como liberador de fármacos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bernabé L. Rivas, Benita Quilodrán, Eduardo Quiroz, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 92, 2908.
- [2] K Srinivasa, Pk Dash, D Sarandi, VN Misra, *Journal Chemical Techology Biotechnology*, **2005**, 80, 892.
- [3] S. K. Auki, R. D. Neufeld, *Journal Chemical Techology Biotechnology*, **1997**, 70, 3.
- [4] Won-Keun Son, Sang Hern Kim, Tae Il Kim, *Journal Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **2000**, 38, 3181.
- [5] Cornelia Luca, Cristina Maruta, Ion Bunia, *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, 97, 930.
- [6] Daniel Horak, Milan J. Benes, Klara Gumargalieva, *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 80, 913.
- [7] Cheng Chien Wang, Chuh Yung Chen, Chia Yuan chang, *Journal of Applied Poymer Science*, **2002**, 84, 1353.
- [8] Dongye Zhao, ARUP k, Lori Stewart, *Ind .Eng. Chem. Res*, **1998**, 37, 4383.
- [9] Dianchen Ganq, Shankha K. Banerji, Thomas E. Clevenger, *Ind.Eng. Chem. Res*, **2001**, 40, 1200.
- [10] Violeta Neagu, Elena Tudorache, Cristina Orbeci, *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 93, 1957.
- [11] I. Untea, Elena Tudorache, Violeta Neagu, *Journal Applied Polymer Science*, **2002**, 86, 2093.
- [12] M.T. Orta De Vazquez, O. Manero, J. Cardoso, G. Martínez, *Environmental Technology*, **1998**, 25, 254.
- [13] E. Anleu, J. Cardoso, O. Manero, *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 86, 2693.

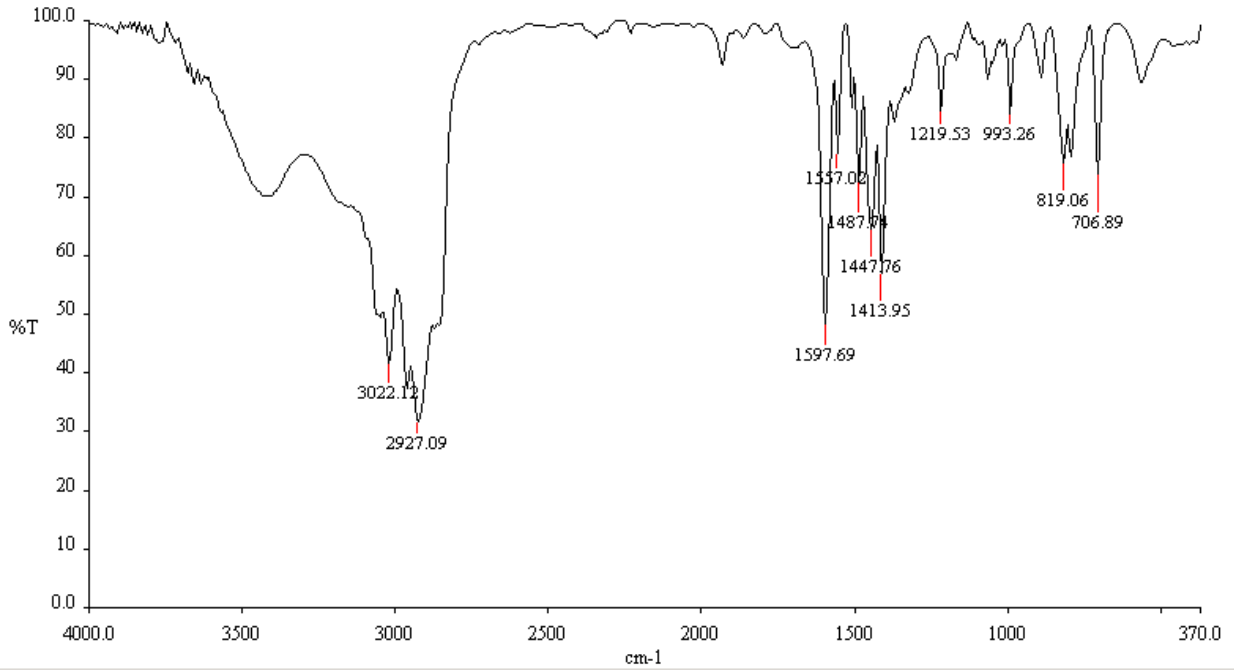
- [14] Nuria Fontanals, Rosa Maria Marce, Maria Galia, Francesc Borrull, *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, 41, 1927.
- [15] www.tecnociencia.es/especiales/intercambio-ionico.
- [16] D. C. Sherrington, *Journal Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2001**, 39, 2364.
- [17] Ecaterina Stela, Ecaterina Avram, Damian Axente, Cristina Marcu, *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2004**, 42, 2451.
- [18] Pierre Mafart, Emile Beliard *Ingeniería Industrial Alimentaria*, vol II, Editorial Acribia, **1994**.
- [19] Shishir Sinha, Namita Jayaswal, Anil Cumar, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 89, 1991.
- [20] D Ratna, V. Dalvi, P. C. Deb, B. C. Chakraborty, *Journal Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, 41, 2166.
- [21] Odian, G. *Principle of Polymerization*; McGraw-Hill: New York, 1993; Third ed, pag. 713.
- [22] Won Keun Son, Hea Young Son, Sang Hem Kim, Whan Gi Kim, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 4281.
- [22] Won Keun Son, Hea Young Son, Sang Hem Kim, Whan Gi Kim, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 4281.
- [23] Violeta Neagu, I Bunia, I Plesca, M Popa, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 88, 2956.
- [24] H. Bulbul Sonmez, B. F. Senkal, N. Bicak, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 3068.
- [25] Barbara Gawdzik, Malgorzata Maciejewska, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 3079.
- [26] Jeong Min Jin, Sunhye Yang, Sang Eun Shim, Soonja Choe, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2004**, 43, 5343.

- [27] J. Choi, S. Y. Kwak, S.I. Hong, *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 4368.
- [28] Yaacov Almog, Moshe Levy, *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **1981**, 19, 115.
- [29] Yaacov Almog, Moshe Levy, *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **1982**, 20, 417.
- [30] David C. Sherrington, *Chem Commun*, **1998**, 2275.
- [31] Frantisek Svec, Jean M. J. Frechet, *Macromolecules*, **1995**, 28, 7580.
- [32] Brian P, Santora, Michel R. Gagne, *Macromolecules*, **2001**, 34, 658.
- [33] Coutinho F. M, Neves M. A, Dias M. L. *Journal of Applied Polymer Science*, **1997**, 65, 1257.
- [34] Fiona S. Macintyre, David C. Sherrington, *Macromolecules*, **2004**, 37, 7628.
- [35] V. M. Monroy Soto, J. C. Galin, *Polymer*, **1984**, 25, 254.
- [36] Bernabe L. Rivas, Miguel Jara, Eduardo D. Pereira, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 89, 2852.
- [37] Robert V. Law, David C. Sherrington, Collin E. Snape, *Macromolecules*, **1996**, 29, 6284.
- [38] M. S. Herrmann, *J Chem Ed*, **1994**, 71, 323.
- [39] N.B. Colthup, L.H. Daly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, S.E. Wiberley, **1990**, Academic Press, pag. 283.
- [40] Daimay Lin-Vien, Norman B. Colthup, William G. Fateley, Jeanette G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies Of Organic Molecules*, Academic Press, **1991**, pag. 448.
- [41] Cerezo P, Aguzzi C, Viseras C, Cerezo A, *Tecnología Farmacéutica*, **2003**, 27.
- [42] Gregg S. J. Sing K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, **1991**, second edition, pag. 4.

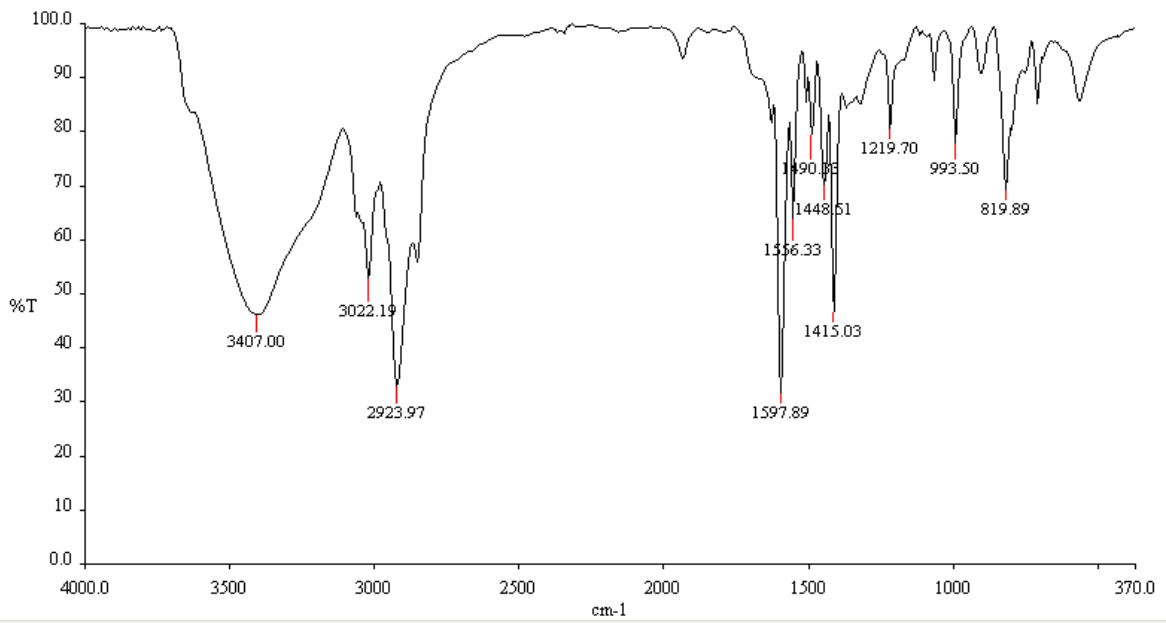
- [43] Arslan M, Yigitoglu M, Soysal A, *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, *101*, 2865.

ANEXO

Espectros FT-IR de los Copolímeros Sin Funcionalizar.

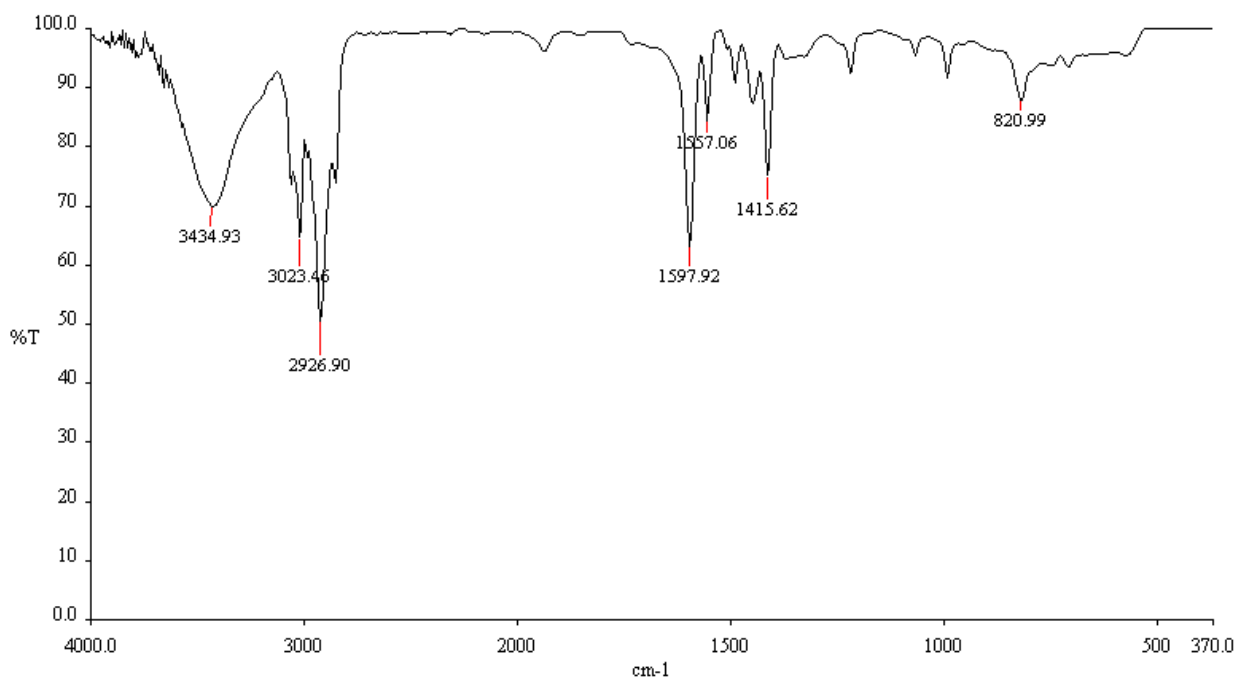


Espectro FT-IR del PM40

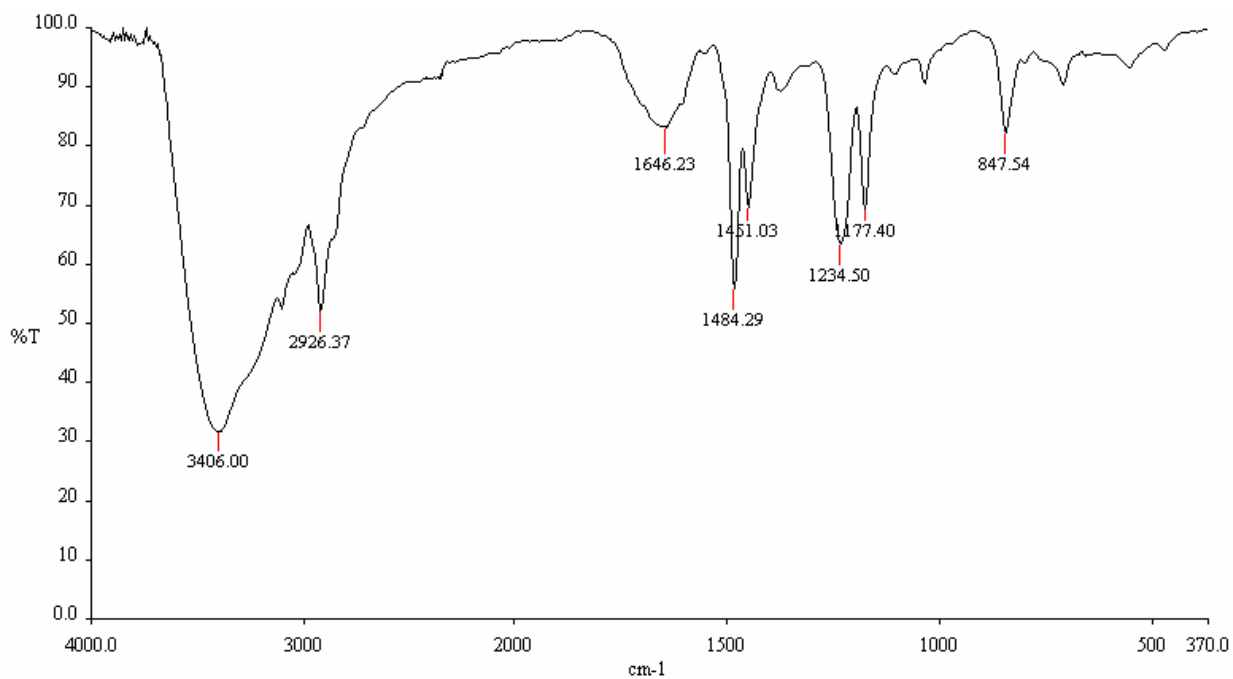


Espectro FT-IR del PM20

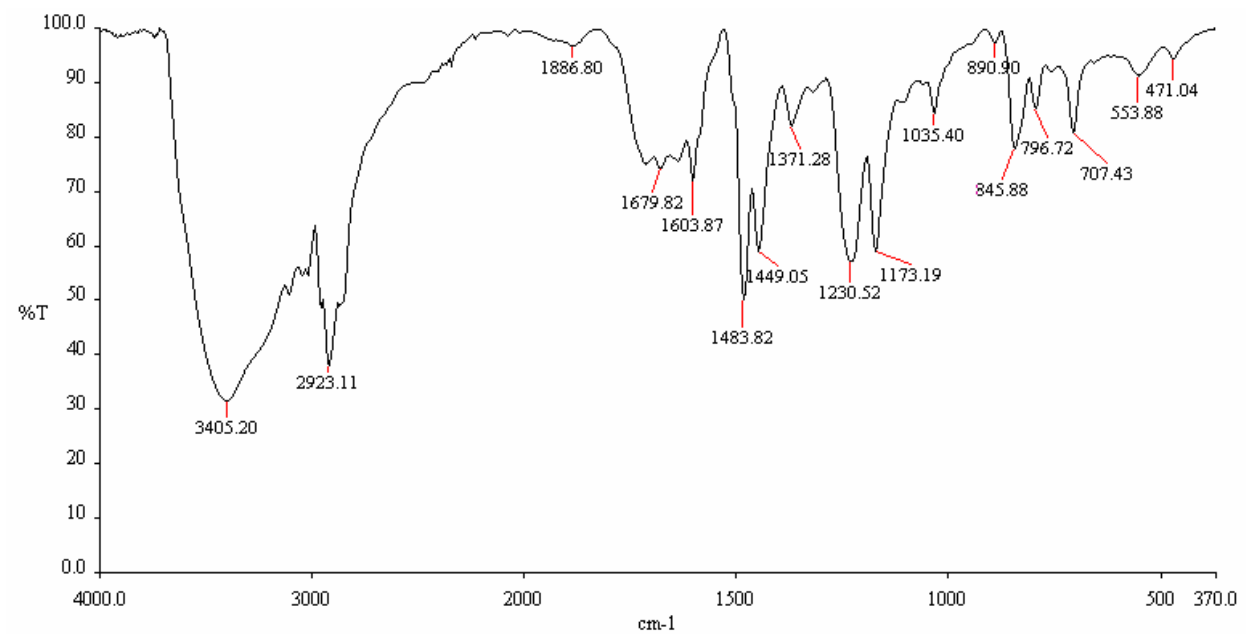
Espectros FT-IR de los Copolímeros Funcionalizados



Espectro FT-IR RI10



Espectro FT-IR RI20



Espectro FT-IR RI40