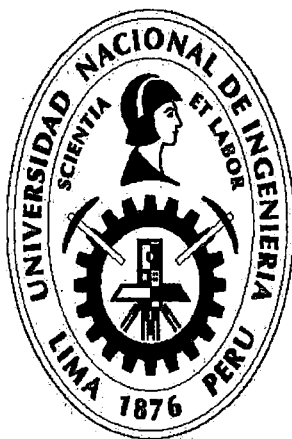


**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE
INGENIERÍA**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL



**“ESTUDIO DE EXTRACCIÓN DEL SURFACTANTE
DODECILBENCENO SULFONATO SODICO USANDO CARBÓN
ACTIVADO”**

TESIS

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTADO POR:

ISRAEL JUAN CHAVEZ SUMARRIVA

**LIMA-PERÚ
2013**

Digitalizado por:

**Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse**

Agradecimientos

Quiero Agradecer a todas las personas y organismos que colaboraron e hicieron posible la realización de este trabajo de investigación.

A la facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería, al Instituto General de Investigación de la UNI (IGI), además quiero agradecer muy en especial a los jefes del laboratorio de Química Orgánica (Lab. 14) al Ing. Teodoro Cardenas Mendoza (asesor de tesis) y a la Ing. Emilia Hermoza Guerra. También quiero agradecer al Ing Herbert Hernandez Uculmana (trabajador del Lab 14).

Finalmente quiero agradecer a mis padres y hermana, mi ejemplo a seguir, por su apoyo, cariño y ánimos desde un lugar más cerca de lo que parece.

Resumen

El objetivo de esta investigación es determinar la efectividad del carbón activado colocado dentro de membranas semipermeables en remover el surfactante aniónico dodecilbenceno sulfonato sodico (SDBS).

Los surfactantes son muy utilizados en los detergentes y en la fabricación de compuestos de polímeros y nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono deben estar dispersos en una matriz polimérica; una forma de dispersar los nanotubos de carbono es utilizando un surfactante como el SDBS; la razón por la que se quiere eliminar el surfactante SDBS después que el compuesto es preparado es por que estos reducen las propiedades mecánicas y eléctricas del compuesto.

Se realizaron estudios de adsorción de SDBS en carbón activado con membranas semipermeables y sin membranas, además se estudió la cinética de adsorción así como la influencia del pH y la temperatura. Finalmente se determinó la isoterma de adsorción de SDBS en carbón activado colocado dentro de membranas semipermeables.

Los resultados de los estudios de adsorción de la cinética, influencia del pH y la temperatura, indican que las membranas semipermeables no reducen la adsorción de SDBS, se alcanza el equilibrio de adsorción en 24 horas y la cinética de adsorción sigue el modelo de pseudo segundo orden, además se observó que la variación del pH no afecta la adsorción pero el aumento de temperatura reduce la adsorción; la isoterma de adsorción muestra que la concentración adsorbida es de 0,8 (moles/g de carbón activado).

Se realizó el escalamiento de los datos de laboratorio a nivel industrial para la producción de compuestos de poliestireno y nanotubos de carbono, la planta propuesta tiene una capacidad de producción de 226,464 kg/año.

Se realizó un análisis económico de la planta propuesta con capacidad de 226,464 kg/año, los resultados indican que el proyecto es rentable y el periodo de recupero es de 1 año.

En conclusión el carbón activado colocado dentro de membranas semipermeables puede extraer satisfactoriamente hasta el 97,8 % del surfactante aniónico dodecilbenceno sulfonato sodico (SDBS).

Índice

Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Tabla de Contenidos	iv
Lista de Tablas	vi
Lista de Figuras	vii
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes y planteamiento del problema	1
1.2. Hipótesis del trabajo	3
1.3. Objetivos.....	3
1.3.1. Objetivos generales.....	3
1.3.2. Objetivos específicos	3
1.4. Metodología.....	4
1.4.1. Descripción de la metodología	4
2. Marco Teórico	7
2.1. Adsorción	7
2.1.1. Equilibrio de adsorción.....	8
2.1.2. Adsorción en la interfase sólido-líquido	10
2.1.3. Mecanismo de adsorción	10
2.1.4. Isoterma de adsorción de Langmuir	12
2.1.5. Isoterma de adsorción de Freundlich	13
2.2. Nanotubos de carbono	14
2.3. Polimerización por emulsión	16
2.3.1. Emulsión	16
2.3.2. Polimerización	16
2.4. Compuestos de nanotubos de carbono	17
3. Metodología Experimental	19
3.1. Materiales	19
3.2. Métodos analíticos.....	19
3.2.1. Análisis del surfactante SDBS	19
3.3. Métodos Experimentales	20
3.3.1. Curva de calibración del SDBS	20
3.3.2. Pruebas de adsorción	20
3.3.3. Determinación del punto de carga cero	21
3.3.4. Cinética de adsorción.....	21
3.3.5. Influencia del pH en la adsorción	22
3.3.6. Influencia de la temperatura en la adsorción	23
3.3.7. Isoterma de adsorción	23

4. Resultados y Discusión	25
4.1. Curva de calibración del SDBS	25
4.2. Pruebas de adsorción	26
4.3. Determinación del punto de carga cero	27
4.4. Cinética de adsorción	28
4.5. Influencia del pH en la adsorción	32
4.6. Influencia de la temperatura en la adsorción	33
4.7. Isotherma de adsorción	34
5. Dimensionamiento de la Planta Industrial	40
5.1. Escalamiento de los datos de laboratorio	40
5.1.1. Cantidad de materia prima e insumos	41
5.1.2. Dimensionamiento del reactor	43
5.2. Descripción del proceso	44
5.3. Área requerida y disposición de los equipos en la planta	47
5.4. Dimensionamiento de equipos	47
5.5. Equipos auxiliares	49
5.5.1. Agitador del reactor	49
5.5.2. Chaqueta de calentamiento del reactor	49
6. Análisis Económico	50
6.1. Costo de capital	50
6.2. Costo de manufactura	51
6.3. Depreciación	53
6.4. Evaluación de la rentabilidad con efecto del dinero en el tiempo	54
7. Conclusiones y Recomendaciones	58
7.1. Conclusiones	58
7.2. Recomendaciones	59
Bibliografía	60
Anexo A	65
Anexo B	70
Anexo C	78
Anexo D	81

Lista de Tablas

4.1 Porcentaje adsorbido de SDBS (20% de factor de seguridad)	37
4.2 Porcentaje adsorbido de SDBS (200% de factor de seguridad)	38
4.3 Comparación de diferentes métodos para la extracción de SDBS	39
5.1 Demanda de Nanocompuestos.....	40
5.2 Total de insumos para hacer nanocompuestos de poliestireno y Nanotubos de carbono	41
5.3 Dimensionamiento de los principales equipos	48
6.1 Capital fijo: Resumen del Costo de Capital	50
6.2 Precios de la Materia Prima/Año	51
6.3 Costo de Manufactura	52
6.4 Depreciación Lineal para el costo de capital fijo.....	53
6.5 Evaluación de la Rentabilidad con Efecto del Dinero en el Tiempo	56
A.1 Cantidad de insumos para preparar 0,198 L de látex de poliestireno	65
A.2 Cantidad de insumos para dispersar nanotubos de carbono de pared simple	65
A.3 Cantidad de insumos para adsorber el SDBS	66
A.4 Cantidad de insumos para preparar compuestos de poliestireno y nanotubos de carbono a nivel laboratorio y adsorber el SDBS del compuesto	67
A.5 Cantidad de insumos para preparar 24,2 L de látex de poliestireno	67
A.6 Cantidad de insumos para dispersar nanotubos de carbono de pared simple a nivel industrial	68
A.7 Cantidad de insumos para adsorber el SDBS a nivel industrial	68
A.8 Cantidad de insumos para preparar compuestos de poliestireno y nanotubos de carbono a nivel industrial y adsorber el SDBS del compuesto	69
B.1 Cantidad de insumos para hacer compuestos a nivel laboratorio	73
B.2 Cantidad de insumos para hacer compuestos a nivel industrial.....	75

Lista de Figuras

1.1	Esquema general de la metodología utilizada para la tesis.....	4
2.1	Clasificación de las Isotermas según la IUPAC	9
2.2	Intercambio iónico	10
2.3	Apareamiento de iones	11
2.4	Enlace puente de Hidrogeno	11
2.5	Adsorción por la interacción acido-base de Lewis	11
2.6	Adsorción por fuerzas de dispersión en una superficie no polar	12
2.7	Adsorción de iones de una solución acuosa en un sustrato con carga opuesta..	12
2.8	Modelo en 3D de un nanotubo de carbono de pared simple (6,5) de 0,8 nm de diámetro	14
2.9	Modelo en 3D de un nanotubo de carbono de pared múltiple	15
2.10	Diagrama de la polimerización por emulsión	17
2.11	Bates de béisbol (Contiene nanotubos de carbono, son mas fuertes y mas livianos)	18
3.1	Espectrofotómetro UV/Visible (Shimadzu, serie 1700)	19
3.2	Pruebas de Adsorción: Sin membranas semipermeables (izquierda). Con membranas semipermeables (derecha).....	20
3.3	Serie de beakers con 60 mL de agua destilada y 0,06 g de carbón activado a diferentes valores de pH	21
3.4	Cinética de Adsorción: Carbón activado dentro de membranas semipermeables. [SDBS] ₀ = 4 mM, Tiempo=1h, 6h, 12h, 24h, 36h, 48h, 72h y 168h.....	22
3.5	Medición del pH con un pH-metro	22
3.6	Influencia de la temperatura en la adsorción: Carbón activado dentro de membranas semipermeables. [SDBS] ₀ = 4 mM, T=35°C, 35°C, 45°C y 55°C....	23
4.1	Absorbancia del SDBS a diferentes concentraciones	25
4.2	Curva de calibración del SDBS	26
4.3	Pruebas de adsorción: pH=6, [SDBS] ₀ =4 mM, T=298 K, tiempo=48 h	27
4.4	Determinación del Punto de Carga Cero igual a 5,4 a T=298 K	28
4.5	Cinética de adsorción del SDBS en carbones activados dentro de membranas semipermeables, pH=6, [SDBS] ₀ =4 mM, T=298 K, [carbón activado]=1g/L	29
4.6	Modelos Cinéticos: (a) Difusión intraparticular. (b) Pseudo primer orden (c) Pseudo segundo orden. (d) Elovich.....	31
4.7	Influencia del pH en la adsorción de SDBS con carbón activado dentro de membranas semipermeables. [SDBS] ₀ =4 mM, T=298 K, [carbón activado]= 1 g/L.	32
4.8	Influencia de la temperatura en la adsorción de SDBS con carbón activado dentro de membranas semipermeables. [SDBS] ₀ =4 mM, pH=6, [carbón activado]= 1 g/L.	34
4.9	Adsorción de SDBS por interacciones hidrofóbicas y por interacciones pi-pi ..	35
4.10	Isoterma de Adsorción de carbón activado dentro de membranas semipermeables. pH=6, T=298 K, [carbón activado]= 1 g/L, tiempo=24 h.....	36
4.11	Modelos de Isotermas de Adsorción: (izquierda) Langmuir (r=0,99) (derecha) Freundlich (r=0,97).....	37

5.1	Diagrama de tiempos para la producción de nanocompuesto de poliestireno y nanotubos de carbono de dos batch/semana	42
5.2	Reactor de Vidrio (50 L)	43
5.3	Diagrama de bloques del proceso	44
5.4	Diagrama del proceso	45
5.5	Chaqueta de calentamiento sobre un reactor de vidrio de 50 L.....	49
6.1	Flujo neto de fondos acumulado vs. tiempo (años).....	57
B.1	Reactor de Vidrio (30 L).....	70
B.2	Mecanismo de reacción de la polimerización	71
B.3	Dimensiones del reactor R1	75
B.4	Dimensiones de los reactores (R2, R3, R4)	76
B.5	Dimensiones de los reactores (R5, R6, R7)	76
B.6	Dimensiones de los reactores (R8, R9, R10)	77
D.1	Disposición de la Planta (380 m ²).....	81
D.2	Plataforma de Reactores	81

Capítulo 1

1 INTRODUCCION

1.1 Antecedentes y Planteamiento del Problema

Los nanotubos de carbono [1] actualmente se utilizan para aumentar la conductividad y la resistencia mecánica en materiales comerciales. El principal mercado en el que los nanotubos de carbono se utilizan son los componentes electrónicos [2, 3]. Este tipo de aplicaciones incluyen el blindaje de la interferencia electromagnética [4], circuitos impresos con varias capas [5] y recubrimientos conductivos o antiestáticos [6, 7]. Otro tipo de aplicaciones son el aumento de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos como por ejemplo la dureza y la resistencia a la fractura; estos materiales compuestos tienen menor peso que el material original. Algunos ejemplos son las raquetas de tenis, los bates de béisbol, bicicletas y partes para carros de formula 1 [8].

Para los dos tipos de aplicaciones, conductividad eléctrica y aumento de las propiedades mecánicas, la dispersión del nanotubo de carbono es una característica muy importante del material compuesto. Encontrar una medida cuantitativa de cómo los nanotubos de carbono están dispersados en la matriz polimérica es un desafío. La percolación de la conductividad eléctrica, que mide la concentración en el que se forma una red continua es la medida semi-cuantitativa más usada para la medición de la dispersión en polímeros; en general a una menor percolación tenemos una mejor dispersión. Cuando hablamos acerca de materiales compuestos de nanotubos de carbono y polímeros, “la dispersión” tiene dos aspectos importantes: i) desenredamiento de los atados de nanotubo de carbono o de sus aglomerados, que es llamado “dispersión nanoscópica” y ii) distribución uniforme de los nanotubos de carbono y sus aglomerados a lo largo de los nanocompuestos que es mas una “micro o macroscópica dispersión”. Un interesante descubrimiento en esta área es que se pueden obtener valores bajos de percolación eléctrica aislando los nanotubos de carbono nanoscópicamente y teniendo las regiones macroscópicas interconectadas. Una forma muy común para producir los nanotubos de carbono con una dispersión nanoscópica y teniendo las regiones macroscópicas interconectadas es dispersar los

nanotubos de carbono en agua, después se agrega estos nanotubos de carbono dispersados en esferas de polímeros dispersadas en agua, luego se procesa las esferas en una manera que no cause suficiente flujo de nanotubos de carbono y polímeros para dispersar al azar los nanotubos. Por lo tanto los nanotubos de carbono permanecen aislados en los límites de las esferas del polímero, formando una red interconectada que tiene una distribución microscópica no homogénea. En este trabajo de investigación el autor tuvo mucho cuidado de que este no sea el caso, i. e. los nanotubos de carbono fueron distribuidos uniformemente en una escala microscópica.

De acuerdo con la predicción teórica de una distribución aleatoria uniforme para cilindros rígidos, la fracción de volumen crítico de percolación es proporcional a la inversa de la relación de aspecto entre la longitud y el diámetro [9]. Por ejemplo los nanotubos de carbono de pared simple fabricados por el método CoMoCat tienen una relación de aspecto de ~1000 como tubos aislados y por lo tanto tiene una percolación teórica del 0.05 vol%. Sin embargo, la percolación eléctrica casi nunca es equivalente al valor predicho por muchas razones como por ejemplo la distribución no aleatoria de los nanotubos de carbono, otra razón es que los nanotubos de carbono no están totalmente aislados. En general se piensa que la dispersión es buena si los valores para la percolación eléctrica son menores al 1 wt % [10-14].

Trabajos previos de investigación [11] demostraron que se pueden obtener buenas dispersiones mezclando los nanotubos de carbono dispersos en agua con el látex de polímeros. La dispersión de nanotubos en el agua requiere de grandes cantidades de surfactante, este surfactante es removido parcialmente usando extracción Soxhlet. El método que se propone implica la adsorción competitiva del surfactante i. e. después de mezclar el polímero con los nanotubos de carbono, antes de evaporar el agua, un sólido es agregado el cual tiene la propiedad de adsorber el surfactante con mas fuerza que los nanotubos de carbono y el látex. Las preguntas importantes son: (i) Que sólido? (ii) como puede el sólido ser separado de la solución de látex-nanotubos de carbono después de la adsorción? Trabajos previos de investigación [15] probaron con oxido de aluminio

debido a que este sólido es un buen adsorbente de surfactantes aniónicos como el dodecibenceno sulfonato sodico (SDBS) pero no se obtuvieron los resultados deseados.

1.2 Hipótesis del Trabajo

En este trabajo de investigación se plantea la hipótesis de que el carbón activado puede adsorber el surfactante aniónico dodecibenceno sulfonato sodico (SDBS) de compuestos de poliestireno y nanotubos de carbono. Otros investigadores encontraron que el carbón activado es un buen adsorbente para surfactantes aniónicos. Wu y Pendleton [16] hicieron estudios de la adsorción de surfactantes aniónicos como el ácido dodecanoico y el ácido octanoico. Ayrançi y Duman [17] también realizaron estudios de adsorción de surfactantes aniónicos como el benceno sulfonato de sodio, el p-tolueno sulfonato de sodio y el octilbenceno sulfonato de sodio. Por lo tanto el carbón activado podría ser usado para remover el surfactante aniónico dodecibenceno sulfonato sodico (SDBS).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos Generales

- Estudiar la extracción del surfactante dodecibenceno sulfonato sodico (SDBS) usando carbón activado para poder remover este surfactante de nanocompuestos de poliestireno y nanotubos de carbono debido a que el método actual (extracción Soxhlet) no es práctico a escala industrial. Incluso a escala de laboratorio el método es largo y difícil. Además sería ideal el poder extraer mayores porcentajes de surfactante que con el método de extracción Soxhlet.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Comparar la adsorción del surfactante sin membrana semipermeable y con membrana semipermeable con el objetivo de ver si hay alguna disminución en la adsorción por el uso de la membrana semipermeable.
- Determinar los parámetros óptimos tales como tiempo, temperatura y pH para así poder obtener una mayor adsorción del surfactante SDBS.

1.4 Metodología

La metodología planteada tiene por objetivo describir e indicar los pasos seguidos para cumplir con el objetivo principal de la tesis “Estudio de Extracción del Surfactante Dodecilbenceno Sulfonato Sodico usando Carbón Activado”. En la figura 1.1 se presenta un diagrama de flujo que indica esquemáticamente los pasos realizados para el desarrollo del estudio mencionado anteriormente.

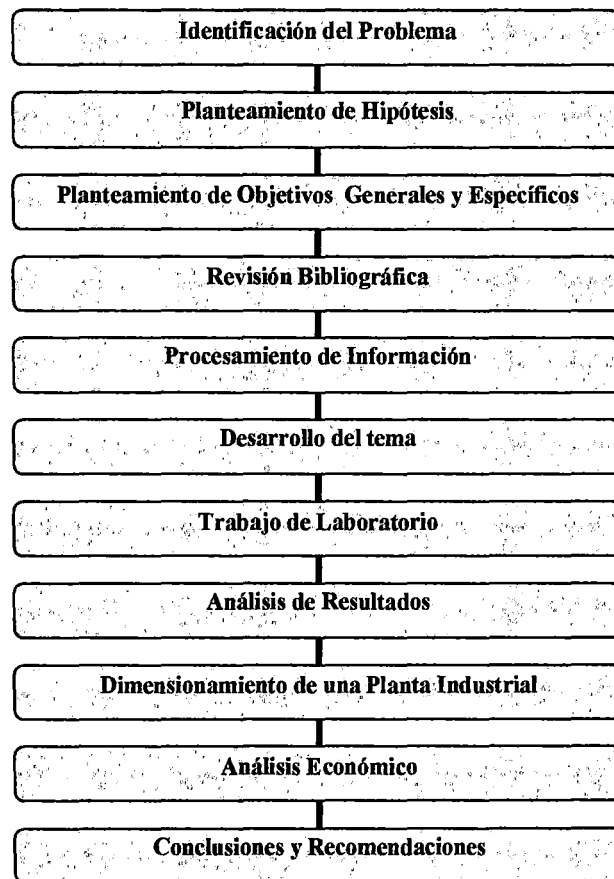


Figura 1.1 Esquema general de la metodología utilizada para la tesis

1.4.1 Descripción de la Metodología

A continuación se describen los pasos para la elaboración de la presente tesis.

Identificación del Problema

Se necesita desarrollar un nuevo método para poder extraer el surfactante dodecilbenceno sulfonato sodico (SDBS) de compuestos de poliestireno y nanotubos de carbono, para

esto se realiza un estudio de la extracción del surfactante SDBS con carbón activado dentro de membranas semipermeables en soluciones acuosas.

Planteamiento de Hipótesis

Luego de que se identificara el problema se llevo acabo el planteamiento de la hipótesis a partir de investigaciones previas realizadas sobre el tema.

Planteamiento de Objetivos Generales y Específicos

Se definió los objetivos generales y específicos que orientaron la elaboración de la presente tesis.

Revisión Bibliográfica

La búsqueda bibliográfica se hizo buscando información relacionada al tema en revistas internacionales especializadas y en textos.

Procesamiento de Información

Luego de haber ordenado la información con que se contaba, se pasa a la etapa de procesamiento en donde se analizo el tema y se concluyeron ciertos puntos. Esta etapa sirvió principalmente para determinar resultados de la información y verificar en que momento se necesitara utilizarla. También puede ser valida para tomar ciertas decisiones respecto al modo como se utilizara dicha información.

Desarrollo del Tema

Sin duda esta es la etapa más importante, es el núcleo del trabajo de la tesis, ya que se toman decisiones sobre como se hará y que se utilizará.

Trabajo de Laboratorio

En esta etapa se desarrolló experimentalmente la isoterma de adsorción de carbón activado dentro de membranas semipermeables; además se determinó los factores óptimos de adsorción.

Análisis de Resultados

Se analiza los datos obtenidos experimentalmente en el trabajo de laboratorio, y además se modela la isoterma de adsorción.

Dimensionamiento de una Planta Industrial

Se describe el procedimiento de preparación de compuestos de nanotubos de carbono y poliestireno y se simula una planta industrial para la producción de estos compuestos.

Análisis Económico

Se analiza el costo de producción de los compuestos de nanotubos de carbono y poliestireno a nivel laboratorio y a nivel industrial

Conclusiones y Recomendaciones

Por último se dedujo las conclusiones y recomendaciones de la presente tesis

Capítulo 2

2 MARCO TEORICO

2.1 Adsorción

La adsorción es un proceso de separación en el que ciertos componentes de una fase fluida (líquida o gaseosa) son transferidos hacia un sustrato sólido quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente. El adsorbente se caracteriza por su alta porosidad, con poros de tamaño extremadamente pequeños que dan lugar a que la superficie externa del adsorbente sea mucho más grande.

La adsorción de un determinado adsorbato sobre un adsorbente bajo condiciones determinadas, son características de un sistema y dependen también de la forma en la que ambos compuestos se hayan puesto en contacto. El hecho de que las especies diferentes presenten diferentes afinidades con respecto a un adsorbente en particular proporciona las bases para la separación de componentes de mezclas mediante esta técnica. La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros.

La adsorción se clasifica en dos tipos dependiendo de las fuerzas responsables de la adhesión. La adsorción física (fisisorción) que es el resultado de fuerzas de Van der Waals, las que son de naturaleza bastante débil, por ello la adsorción física puede ser reversible, ya que la unión puede romperse por cambios en parámetros como la temperatura, presión o concentración. Por otro lado, la adsorción química (quimisorción) es el resultado de la interacción química entre una molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente, esto hace que este tipo de adsorción sea irreversible. Este último tipo de adsorción es de gran interés en catálisis.

2.1.1 Equilibrio de Adsorción

Una de las formas más habituales de representación del equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la presión, en el caso de gases o vapores, o la concentración en la fase líquida, en el caso de adsorción de líquidos, para una temperatura determinada. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente.

Las isotermas de adsorción, se clasifican en seis tipos (Figura 2.1); la clasificación fue propuesta por Brunauer [18] y sus colaboradores en el año 1938 y en la actualidad es la recomendada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), así se tiene:

- La isoterma de tipo I es cóncava hacia el eje de abscisas, en el que se representa la presión relativa, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la presión relativa. Las isotermas de este tipo corresponden a sólidos microporosos. El límite de adsorción está determinado, en mayor extensión, por el volumen accesible frente al área superficial interna.
- La isoterma de tipo II es la forma normal de isoterma que se obtiene con un sólido no poroso o macroporoso. Representa una adsorción en monocapa y multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que el punto B, señalado en la Figura 2.1, indica el valor de presión relativa para el cual el recubrimiento de la monocapa se ha completado, indicando así el principio de adsorción por multicapa. [18]
- La isoterma de tipo III es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se presenta en materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por tanto, al ser las interacciones adsorbato-adsorbente menores, no se observa el efecto de un campo de fuerzas a bajas presiones relativas.
- La isoterma de tipo IV presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, y un valor

límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.

- La isoterma de tipo V se obtiene para materiales mesoporosos, pues presenta un ciclo de histéresis, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Es muy poco frecuente.
- La isoterma de tipo VI representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida. Suele presentarse por ejemplo, en la adsorción de argón a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) sobre negro de humo grafitizado.

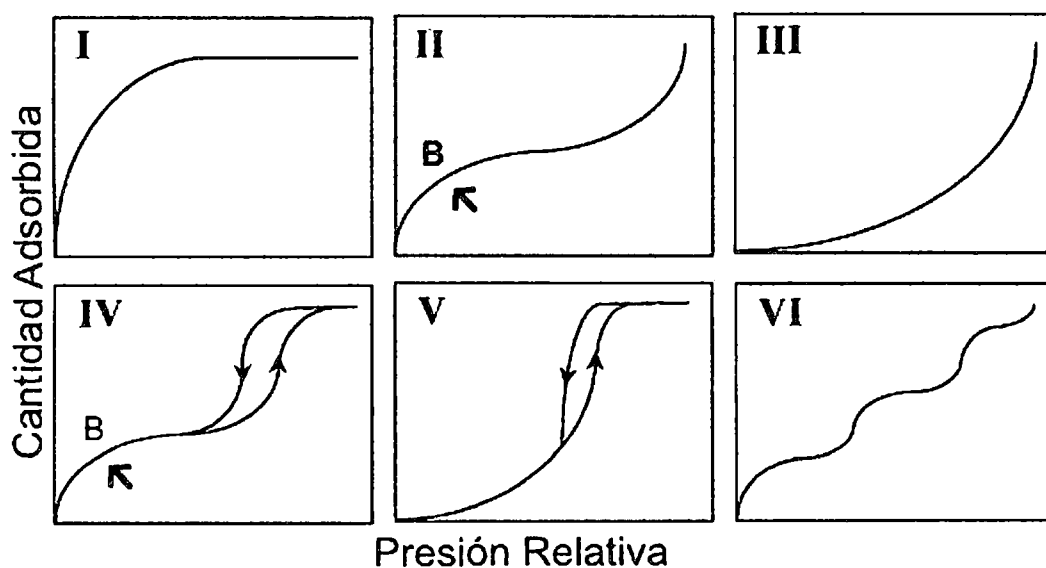


Figura 2.1: Clasificación de las Isotermas según la IUPAC

2.1.2 Adsorción en la Interfase Sólido-Líquido

La adsorción de los surfactantes en la interfase sólido-líquido esta fuertemente influenciada por una serie de factores: (i) la naturaleza de los grupos estructurales de la superficie sólida; si la superficie contiene mucha carga o tiene grupos no polares y la naturaleza de los átomos de los cuales estos sitios o grupos se constituyen; (ii) la estructura molecular del surfactante que es adsorbido (adsorbato); si es iónico o no iónico, y si el grupo hidrofóbico es largo o corto, si es de cadena lineal o cadena ramificada, alifáticos o aromáticos y (iii) las condiciones de la fase acuosa; su pH, su contenido de electrolitos, la presencia de aditivos tales como solutos polares (alcohol, urea, etc.) y su temperatura. En conjunto, estos factores determinan el mecanismo por el cual se produce la adsorción y la eficacia de la adsorción.

2.1.3 Mecanismo de Adsorción

Hay una serie de mecanismos por los cuales las superficies activas de los solutos pueden adsorberse sobre sustratos sólidos. En general la adsorción de surfactantes implica iones simples en lugar de micelas.

- Intercambio iónico: implica el reemplazo de iones adsorbidos en el sustrato de la solución por iones que tengan la misma carga que el surfactante (ver figura 2.2).

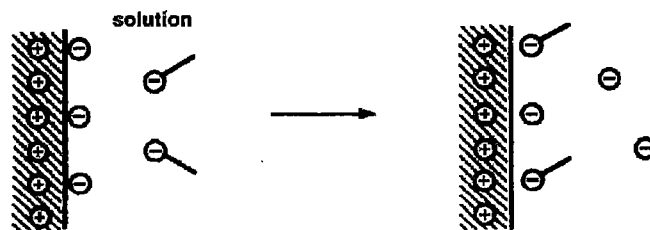


Figura 2.2 Intercambio iónico [19]

- Apareamiento de iones: Es la adsorción de los iones del surfactante, en sitios de cargas opuestas que no están ocupados por otros iones (ver figura 2.3).

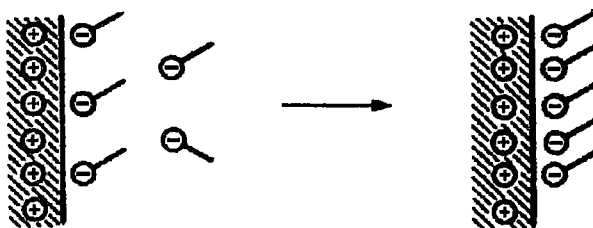


Figura 2.3 Apareamiento de iones [19]

- Interacción Acido-Base: Se realiza a través de la formación de enlaces de puente de hidrogeno entre el sustrato y el adsorbato (ver figura 2.4) o la reacción acido-base de Lewis (ver figura 2.5).

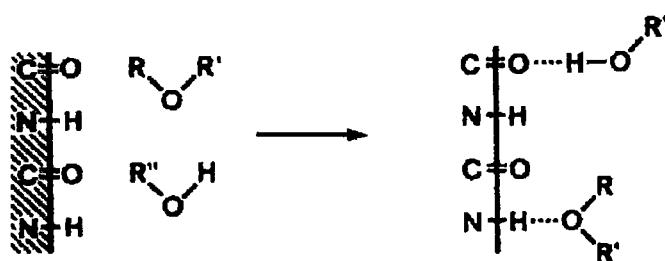


Figura 2.4 Enlace puente de Hidrogeno [19]

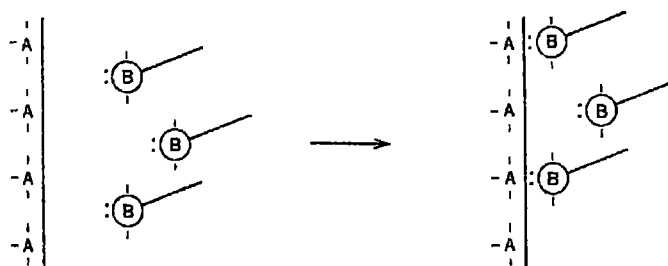


Figura 2.5 Adsorción por la interacción acido-base de Lewis [19]

- Adsorción por la polarización de electrones π : Se produce cuando el adsorbato contiene núcleos aromáticos ricos en electrones y el adsorbente sólido tiene carga positiva. La atracción entre los núcleos aromáticos ricos en electrones del adsorbato y la carga positiva en el sustrato da como resultado la adsorción.

- Adsorción por fuerzas de dispersión: Se produce a través de las fuerzas de dispersión de London-Van der Waals que actúan entre las moléculas del adsorbato y el adsorbente. La adsorción por este mecanismo generalmente aumenta con el peso molecular del adsorbato; este mecanismo es complementario con los demás mecanismos de adsorción (ver figura 2.6).

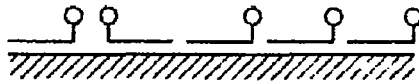


Figura 2.6 Adsorción por fuerzas de dispersión en una superficie no polar [19]

Investigaciones recientes demostraron que los surfactantes cuando se agregan tienen forma cilíndrica (ver figura 2.7); estos surfactantes agregados también son adsorbidos.

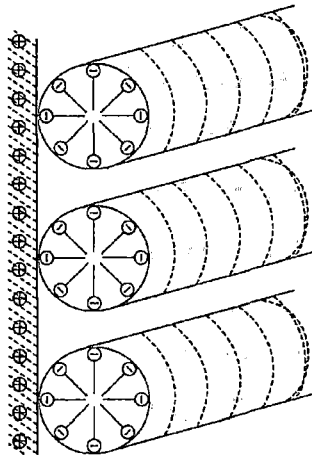


Figura 2.7 Adsorción de iones de una solución acuosa en un substrato con carga opuesta [19]

2.1.4 Isotermas de Adsorción de Langmuir

Un tipo de isoterma de adsorción muy común para surfactantes es la isoterma de adsorción de Langmuir [20,21]. El modelo de Langmuir fue originalmente desarrollado para representar la adsorción gas – sólido con carbón activado y ha sido generalmente utilizado para estudiar la adsorción de un adsorbato desde una fase líquida. En este

modelo, la atracción entre el adsorbato y adsorbente se basa principalmente en fuerzas físicas, (fuerzas electrostáticas o Van der Waals), el modelo de Langmuir presenta las siguientes consideraciones:

La superficie es homogénea, lo que implica que la energía de adsorción es la misma en todos los puntos. La adsorción está localizada en determinados puntos de la superficie. Cada punto de la superficie solo puede acomodar a una molécula o átomo.

Teniendo en cuenta estas consideraciones Langmuir propuso la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_{\max} \cdot K_a \cdot C}{1 + K_a \cdot C} \quad [2-1]$$

Donde q_{\max} es la concentración máxima y K_a es una constante de equilibrio de adsorción.

A muy bajas concentraciones la ecuación de Langmuir es lineal. Para el caso de líquidos esta expresión se generaliza:

$$q = \frac{a \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad [2-2]$$

Donde a y b no tienen que ser q_{\max} y k_a , pero se ajustarán con los datos experimentales.

q = concentración adsorbida en el equilibrio (mmol/g) o (mg/g)

C = concentración en el equilibrio (mM)

2.1.5 Isotermas de Adsorción de Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich [19] es una curva que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto. Esta representada por la siguiente ecuación:

$$\ln(q) = \ln(K_F) + \left(\frac{1}{n}\right) \ln(C) \quad [2-3]$$

Donde:

q = concentración adsorbida en el equilibrio (mmol/g) o (mg/g)

C = concentración en el equilibrio (mM)

K_F = constante de Freundlich

n = constante

2.2 Nanotubos de Carbono

Después que Sumio Iijima [1] reportara la existencia de los nanotubos de carbono en 1991, se han hecho grandes progresos en la producción y aplicación de los nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono se clasifican en 2 clases: Nanotubos de carbono de pared simple cuyo diámetro varía entre 0,4 y 2 nm (ver figura 2.8); nanotubos de carbono de pared múltiple cuyo diámetro varía entre 1,4 y 100 nm (ver figura 2.9). Su relación de aspecto entre su diámetro y su longitud es de 1000 a más. Los nanotubos de carbono tienen buenas propiedades mecánicas, se reportaron valores de resistencia a la tracción entre 11 y 150 GPa y valores del módulo de Young entre 270 y 950 GPa [22-24]. Sus propiedades eléctricas son muy buenas, pueden llevar una densidad de corriente eléctrica de 4×10^9 A/cm² que es más de 1000 veces mayor que el cobre. [25] Además tiene muy buenas propiedades térmicas, mediciones de nanotubos de carbono de pared simple indican que la conductividad térmica es alrededor de 3500 W / (m · K) este valor es 10 veces mas alto que el cobre [26].

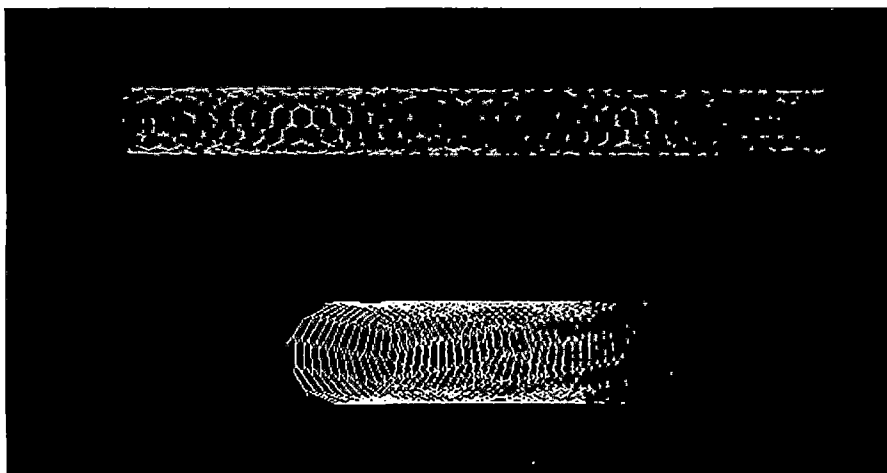


Figura 2.8: Modelo en 3D de un nanotubo de carbono de pared simple (6,5) de 0,8 nm de diámetro.

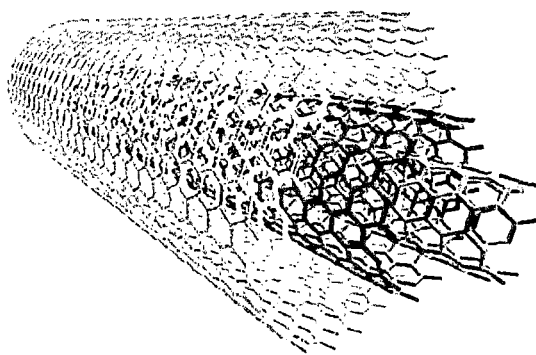


Figura 2.9: Modelo en 3D de un nanotubo de carbono de pared múltiple [27]

A pesar de que los nanotubos de carbono tienen propiedades muy importantes ha sido muy difícil encontrar aplicaciones por la dificultad de dispersar los nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono son difíciles de separar en tubos individuales debido a las grandes fuerzas de Van der Waals que los agrupa en forma de un atado bien fuerte. Muchos métodos han sido desarrollados para dispersar los nanotubos de carbono: (i) Funcionalizar las paredes de los nanotubos de carbono con pequeñas moléculas [28, 29], (ii) adsorción de los nanotubos de carbono en polímeros [30, 31] y/o surfactantes [32-34], y (iii) dispersión de nanotubos de carbono en ácidos muy fuertes [35] o en solventes orgánicos [36-38] donde las atracciones entre las moléculas del solvente y el nanotubo son muy grandes para mantener la dispersión de los nanotubos. Incluso en los casos en que los nanotubos dispersados son termodinámicamente estables se necesita una cantidad significativa de fuerza de corte o ultrasonido para separar inicialmente los nanotubos de carbono.

Muchas aplicaciones requieren dispersiones de los nanotubos de carbono en agua, por ejemplo en aplicaciones para la medicina. En casi todos los casos, una pequeña molécula es requerida para romper las fuerzas de Van der Waals en los nanotubos de carbono. Unas partículas pequeñas comunes son los surfactantes que pueden suspender los nanotubos de carbono sin la formación de enlaces químicos. Los Surfactantes son moléculas que tienen una parte hidrofóbica que interactúa con los nanotubos que son hidrofóbicos y además tienen una parte hidrofílica que interactúa con el agua.

Muchos tipos de surfactantes han sido estudiados: aniónicos, cationicos y no iónicos para poder ver su efectividad para dispersar los nanotubos de carbono en agua [32-34]. Un surfactante que demostró bastante efectividad y estabilidad es el dodecibenceno sulfonato sodico (SDBS; $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$), el cual se usó en este trabajo de investigación.

2.3 Polimerización por Emulsión

2.3.1 Emulsión

Las emulsiones son sistemas en los que las gotas de un líquido (fase discontinua) son dispersadas en un líquido inmiscible (fase continua). Para poder estabilizar el sistema, i.e. prevenir la coalescencia de las gotas se usa un agente emulsificante. Hay muchas clases de agentes emulsificantes; generalmente estos agentes emulsificantes trabajan por adsorción en la interfase líquida-líquida como una película interfacial. Esta película interfacial tiene dos funciones: (i) Reduce la tensión interfacial entre los 2 líquidos y consecuentemente la inestabilidad termodinámica del sistema; esto resulta del incremento del área interfacial entre las dos fases. (ii) Decrece la velocidad de coalescencia de las partículas del líquido dispersado formando barreras mecánicas, estéricas y/o electrostáticas. [19] Una clase de emulsión muy común son las emulsiones de aceite/agua (o/w). Un ejemplo de emulsión es la mayonesa, que es una mixtura de aceite de soya y agua, donde el agente emulsificante es la yema del huevo (donde el principal agente emulsificante es la lecitina)

2.3.2 Polimerización

En una polimerización en emulsión, el surfactante es disuelto en agua hasta alcanzar la concentración micelar crítica (CMC). El interior de la micela provee el lugar necesario para la polimerización. Luego se agregan un monómero (como el estireno) y un iniciador radicalario soluble en agua y toda la mezcla se sacude o se agita. Las polimerizaciones en emulsión siempre se realizan por medio de radicales libres. Los extremos aniónicos y catiónicos de las cadenas serán rápidamente saciados por el agua. El producto de una polimerización en emulsión recibe el nombre de látex.

En este trabajo de investigación se usó una polimerización por emulsión estándar. En el estado inicial de esta emulsión grandes gotas de monómero (1-10 μm) y micelas del monómero coexisten (10-50 nm). Como las micelas del monómero son mucho mayores en cantidad, que las gotas del monómero, la polimerización empieza exclusivamente a desarrollarse. Durante la polimerización el monómero se difunde de las gotas grandes hacia las pequeñas partículas del polímero (ver figura 2.10); i.e. las gotas del monómero sirven como fuentes de monómero para las micelas del monómero. Para el final del proceso, las partículas poliméricas tienen un tamaño aproximado entre 100-500 nm.

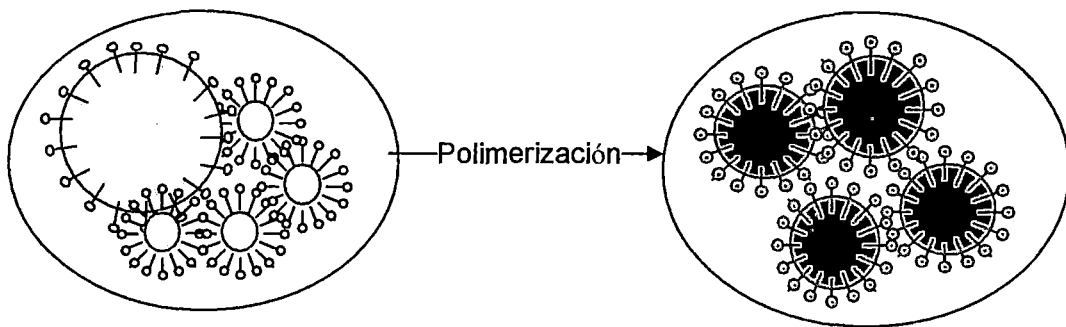


Figura 2.10 Diagrama de la polimerización por emulsión

2.4 Compuestos de Nanotubos de Carbono

Los materiales compuestos son aquellos materiales que se forman por la unión de dos o más materiales que son unidos físicamente para formar un solo material con las mismas propiedades intensivas, que es no homogéneo a gran escala en comparación que a escala molecular. En general, los materiales compuestos son diferentes de las mezclas inmiscibles en los que los dos materiales son de distinta categoría de materiales (e. g. metales, cerámicos y polímeros); sin embargo esa no es una definición absoluta. Un material compuesto contiene componentes identificables como constituyente de los diferentes materiales. En general, los compuestos se utilizan debido a que dos o más materiales se combinan para aprovechar las buenas características de cada material.

Los materiales compuestos generalmente consisten de dos componentes separados, la matriz (fase continua) y el relleno (fase discontinua), sin embargo materiales compuestos donde las dos fases son continuas no son raros. Materiales compuestos con polímeros como matrices es el tema de este trabajo. Los materiales termoplásticos y los materiales termoestables son comúnmente usados como polímeros. El relleno de cerámica es el tipo mas común de rellenos usados en materiales compuestos, e. g. vidrio, arcilla, etc. Los rellenos de carbono también son muy comunes, e. g. fibras de carbono o los nanotubos de carbono. En general los rellenos se agregan a los polímeros para aumentar la rigidez y fuerza sin embargo un motivo, que no es muy común, es para incrementar la conductividad eléctrica para aplicaciones como disipación de la energía estática y para blindajes de la interferencia electromagnética.

Los nanotubos de carbono [1] actualmente se utilizan para aumentar la conductividad y la fuerza en materiales comerciales. El principal mercado en el que los nanotubos de carbono se utilizan son los componentes electrónicos [2, 3]. Este tipo de aplicaciones incluyen el blindaje de la interferencia electromagnética [4], circuitos impresos con varias capas [5] y recubrimientos conductivos o antiestáticos [6, 7]. Otro tipo de aplicaciones son el aumento de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos como por ejemplo la dureza y la resistencia a la fractura; estos materiales compuestos tienen menor peso que el material original. Algunos ejemplos son las raquetas de tenis, los bates de béisbol (ver figura 2.11), bicicletas y partes para carros de formula 1 [8].



Figura 2.11 Bates de béisbol (Contiene nanotubos de carbono, son mas fuertes y mas livianos) [8]

Capítulo 3

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

- Surfactante: dodecibenceno sulfonato sodico (SDBS), grado técnico (97 % de pureza) fue usado como fue recibido de Sigma Aldrich (CAS 25155-30-0)
- Carbón Activado; área superficial ($600 \text{ m}^2/\text{g}$), tamaño de partícula: (12-20 mesh), fue usado como fue recibido de Sigma Aldrich (CAS 7440-44-0)
- Membranas Semipermeables de celulosa; capacidad (100 mL/pie), tamaño del poro (2000 daltons), fue usado como fue recibido de Sigma Aldrich

Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada que tenía una conductividad de $1 \mu\text{S}/\text{cm}$

3.2 Métodos Analíticos

3.2.1 Análisis del Surfactante SDBS

La concentración del surfactante dodecibenceno sulfonato sodico (SDBS) fue medido con un espectrofotómetro UV/Visible marca Shimadzu (ver figura 3.1); se utilizó cubetas de cuarzo de 1 cm en donde se colocó el SDBS a diferentes concentraciones, el espectrofotómetro utilizó una lámpara de deuterio en un rango de longitud de onda entre 190 nm hasta 250 nm.

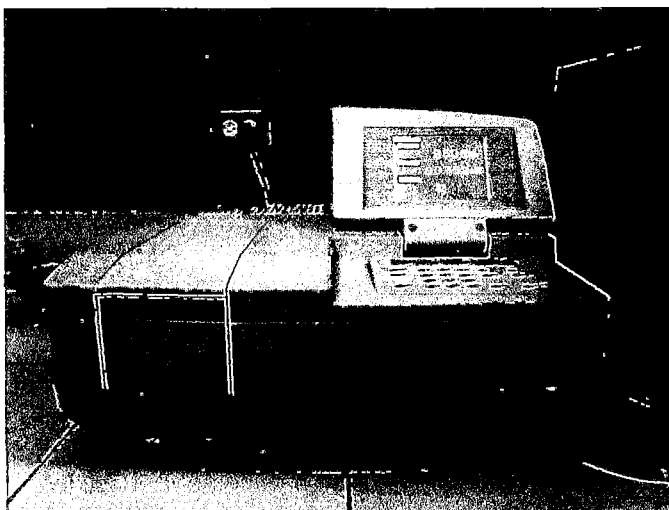


Figura 3.1 Espectrofotómetro UV/Visible (Shimadzu, serie 1700)

3.3 Métodos Experimentales

3.3.1 Curva de Calibración del SDBS

El surfactante dodecibenceno sulfonato sodico (SDBS) tiene una fuerte absorbancia debajo de los 250 nm debido a que el SDBS tiene un anillo bencénico y además es un compuesto orgánico altamente conjugado [39]. Para determinar la concentración de SDBS después de realizada la adsorción con carbón activado se realizó una curva de calibración del SDBS a diferentes concentraciones en un rango entre 0,005 mM hasta 0,25 mM.

3.3.2 Pruebas de Adsorción

El carbón activado fue encontrado como un buen adsorbente para surfactantes aniónicos [16, 17] y podría ser usado para remover el surfactante SDBS. Este estudio usa carbón activado comercializado por Sigma Aldrich. Este carbón activado fue lavado con ácido clorhídrico. El tamaño de la partícula usada fue entre 0,841 mm y 1,7 mm. El área superficial es de 600 m²/g. Se realizaron pruebas para ver si las membranas semipermeables disminuyen la capacidad de adsorción del SDBS en carbón activado. Primero se realizaron las pruebas sin membranas semipermeables. Se colocó 0,02 g de carbón activado en un frasco de 20 mL de SDBS a diferentes concentraciones como: 2 mM, 2,5 mM, 3 mM, 3,5 mM y 4 mM. La temperatura fue de 25 °C. Ver Figura 3.2 (izquierda). Seguidamente se realizó las mismas pruebas pero esta vez se colocó el carbón activado dentro de membranas semipermeables. Ver Figura 3.2 (derecha).

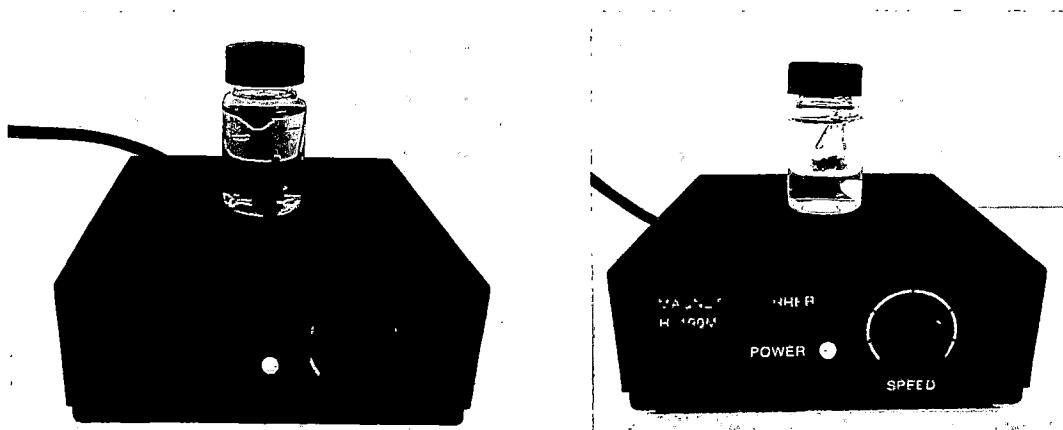


Figura 3.2 Pruebas de Adsorción: Sin membranas semipermeables (izquierda). Con membranas semipermeables (derecha).

3.3.3 Determinación del Punto de Carga Cero

Generalmente las interfaces líquido-sólido adquieren una carga neta de un signo específico con el objetivo de mantener la neutralidad eléctrica con la superficie [19]. La estructura de la doble capa eléctrica depende del pH del medio y del tipo del electrolito presente. El punto de carga cero (PZC) está definido como el pH en que la superficie no tiene ningún tipo de carga (i.e. tiene una carga igual a cero). A valores de pH menores que el PZC la superficie está más protonada y tiene una carga neta positiva en la superficie; en contraste la carga neta es negativa a valores de pH mayores que el PZC.

El punto de carga cero fue determinado preparando una serie de beakers que contenían 60 mL de agua destilada con valores iniciales de pH en un rango entre 2 y 10 (ver figura 3.3). Para obtener los valores de pH deseados se agregó HCL (0,1 N) para la zona ácida y NaOH (0,1 N) para la zona básica. Se determinó el pH usando un pH-metro HANNA instruments modelo HI 98128. Se agregó 0,06 g de carbón activado en cada frasco de agua destilada y se dejó por 24 horas para que alcance el equilibrio a una temperatura de 25 °C.



Figura 3.3 Serie de beakers con 60 mL de agua destilada y 0,06 g. de carbón activado a diferentes valores de pH

3.3.4 Cinética de Adsorción

Se determinó la cinética de adsorción del SDBS en carbones activados dentro de membranas semipermeables, para la cual se agregó 0,02 g de carbón activado dentro de membranas semipermeables y estos se colocaron en frascos de 20 mL a una concentración de SDBS igual a 4 mM. La cinética de adsorción se realizó a pH=6 y agitando la solución a una velocidad de 400 rpm en un agitador magnético HANNA Instruments modelo HI 190 (ver figura 3.4). La concentración final después de la

adsorción fue determinada a diferentes tiempos como: 1h, 6h, 12h, 24h, 36h, 48h, 72h y 168h.

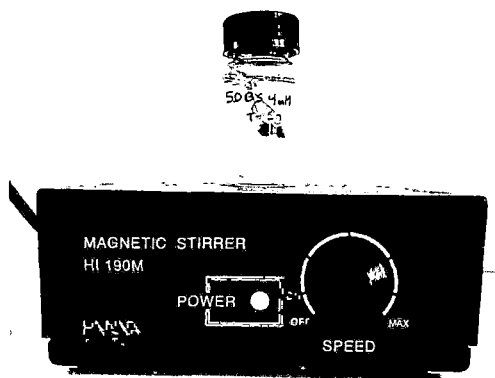


Figura 3.4 Cinética de Adsorción: Carbón activado dentro de membranas semipermeables. $[SDBS]_0 = 4 \text{ mM}$, Tiempo=1h, 6h, 12h, 24h, 36h, 48h, 72h y 168h.

3.3.5 Influencia del pH en la Adsorción

La influencia del pH en la adsorción del SDBS en carbones activados dentro de membranas semipermeables fue examinado agregando 0,02 g de carbón activado dentro de membranas semipermeables y estos se colocaron en un frasco que contenía 20 mL de SDBS a una concentración de 4 mM por 24 horas agitando la solución a una velocidad de 400 rpm en un agitador magnético HANNA instruments modelo HI 190 (ver figura 3.5). Se usó diferentes valores de pH que van en un rango entre 4 y 12. Para cambiar el pH de la solución se agregó HCL (0,1 N) y NaOH (0,1 N) respectivamente. Se determino el pH usando un pH-metro HANNA instruments modelo HI 98128.

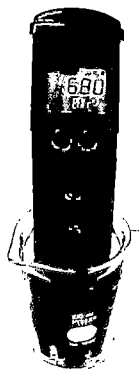


Figura 3.5 Medición del pH con un pH-metro.

3.3.6 Influencia de la Temperatura en la Adsorción

La influencia de la temperatura en la adsorción del SDBS en carbones activados dentro de membranas semipermeables fue examinada agregando 0,02 g de carbón activado dentro de membranas semipermeables y estos se colocaron en un frasco que contenía 20 mL de SDBS a una concentración de 4 mM por 24 horas. Se usó diferentes valores de temperatura como: 25°C, 35°C, 45°C y 55°C. Se cambió la temperatura usando un agitador magnético con plancha de calentamiento VELP Scientifica modelo ARE (ver figura 3.6).

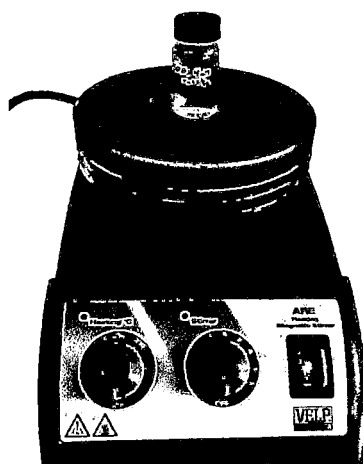


Figura 3.6 Influencia de la temperatura en la adsorción: Carbón activado dentro de membranas semipermeables. $[SDBS]_0 = 4 \text{ mM}$, $T=35^\circ\text{C}$, 35°C , 45°C y 55°C .

3.3.7 Isotherma de Adsorción

La isoterma de adsorción de SDBS fue determinada por diferencia de concentraciones del SDBS. La concentración del surfactante SDBS en solución acuosa fue medido después de agregar carbón activado y dejarlo por 24 horas; y como se sabe la cantidad de surfactante originalmente agregado, el peso del carbón activado agregado y el volumen de la solución, la cantidad adsorbida por gramo de carbón activado fue determinada. Para determinar la cantidad exacta de SDBS después que el carbón activado fue agregado se usó la absorbancia UV del SDBS a una longitud de onda de 224 nm. Con la curva de calibración realizada anteriormente usando concentraciones conocidas de surfactante SDBS se determinó las concentraciones de SDBS después de la adsorción con carbón

activado. La isoterma de adsorción fue realizada primero con contacto directo entre el carbón activado y la solución de SDBS y después se hizo otra isoterma con carbón activado dentro de las membranas semipermeables. Para realizar la isoterma de contacto directo se colocó 0,02 g de carbón activado en un vial que contenía 20 mL de SDBS por 24 horas sin variar el pH. Seguidamente se realizó otra isoterma con 0,02 g de carbón activado dentro de membranas semipermeables en un vial que contenía 20 mL de SDBS por 24 horas sin variar el pH. Para hacer ambas isotermas de adsorción se usó diferentes concentraciones de SDBS en un rango entre 0,2 mM hasta 4 mM.

La solución que se usó para determinar las isotermas de adsorción no contenía látex de poliestireno y nanotubos de carbonos por que la concentración del surfactante fue calculado usando la técnica de absorción UV y el látex de poliestireno y los nanotubos de carbono absorben la luz UV en el rango que se usó para la medición que va de 190 nm hasta 250 nm y por lo tanto no se hubiera determinado con exactitud la cantidad adsorbida de SDBS.

Capítulo 4

4 DISCUSION DE RESULTADOS

4.1 Curva de Calibración del SDBS

La figura 4.1 muestra que el surfactante SDBS tiene 2 picos a 194 nm y 224 nm. Dado que el pico a 194 nm empieza a distorsionarse rápidamente debido a que tiene una fuerte absorbancia se usó el pico a 224 nm para hacer la curva de calibración. Soluciones de SDBS a concentraciones de 0,005 mM, 0,01 mM, 0,03 mM, 0,05 mM, 0,08 mM, 0,1 mM, 0,12 mM, 0,15 mM, 0,18 mM, 0,2 mM, 0,22 mM y 0,25 mM fueron preparadas con agua destilada con el propósito de determinar la relación entre concentración y absorbancia.

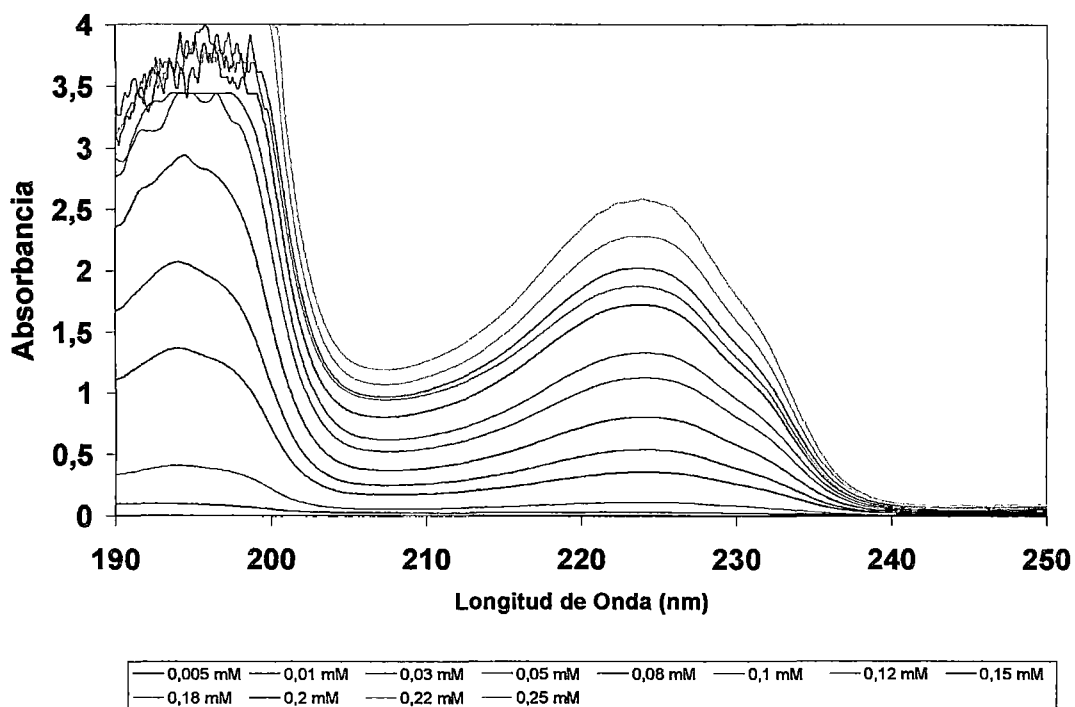


Figura 4.1 Absorbancia del SDBS a diferentes concentraciones

A partir de este gráfico se encontró una relación lineal entre las alturas de SDBS a 224 nm frente a la concentración de SDBS. La Figura 4.2 muestra la curva de calibración que se determinó a partir de los datos de la Figura 4.1

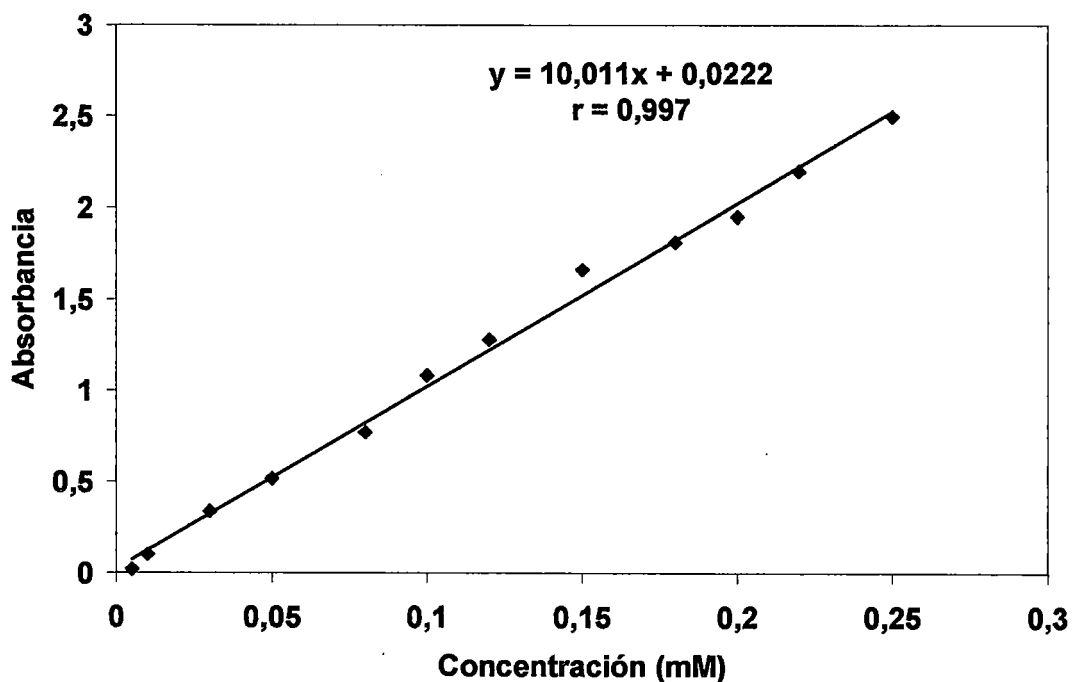


Figura 4.2 Curva de calibración del SDBS

La curva de calibración tiene un coeficiente de correlación (r) igual a 0,997, lo que nos indica que hay una muy buena correlación entre la concentración del SDBS y la absorbancia. Con esta curva de calibración se determinó la concentración de SDBS después de realizada la extracción con carbón activado dentro de membranas semipermeables.

4.2 Pruebas de Adsorción

La figura 4.3 muestra los resultados de las pruebas de adsorción con membranas semipermeables y sin membranas semipermeables; se observa que la concentración adsorbida en (mmoles de SDBS/g de carbón activado) es la misma por lo que se concluye que las membranas no influyen en la adsorción del SDBS con carbón activado. Estos resultados están en concordancia con los datos del fabricante de las membranas semipermeables que indican que pueden adsorber moléculas hasta un peso molecular de 2000 Daltons. El tamaño del SDBS es de 348,48 Daltons ($PM_{SDBS} = 348,48 \text{ g/mol}$) con lo cual se puede observar que hay una diferencia muy grande para que las moléculas del SDBS pasen a través de la membrana semipermeable; inclusive si el SDBS está en forma

de micelas debido a que el diámetro aproximado de la micela de SDBS es el doble de una molécula de SDBS.

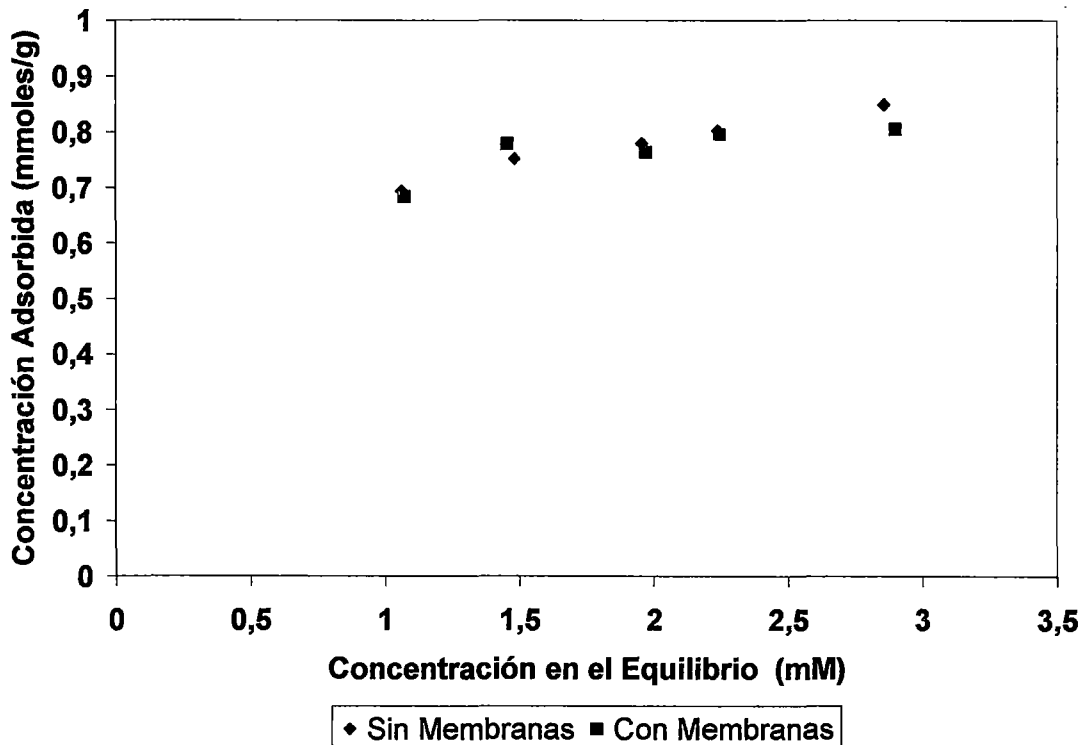


Figura 4.3 Pruebas de adsorción: pH=6, [SDBS]₀=4 mM, T=298 K, tiempo=48 h

4.3 Determinación del Punto de Carga Cero

La figura 4.4 muestra la curva del pH final en función del pH inicial para carbón activado en agua y muestra un punto de cruce de la línea $y = x$, la que es el punto de carga cero del carbón activado, cuyo valor aproximado es de 5,4. Estos resultados nos indican que el carbón activado tiene una carga negativa cuando el pH es mayor que 5,4. En contraste el carbón activado tiene una carga positiva cuando el pH es menor que 5,4. Sólidos que tienen superficies ácidas como la sílice tienden a tener valores de punto de carga cero bajos (e. g. punto de carga cero de $\text{SiO}_2 \sim 3$), mientras que óxidos de metales como el óxido de magnesio tienden a tener valores de punto de carga cero altos (e.g. punto de carga cero de $\text{MgO} \sim 11$). Se esperaba tener un resultado bajo de punto de carga cero debido a que en las especificaciones del producto para hacer el carbón activado éste fue

lavado con ácido. Estos resultados se encuentran en concordancia con resultados que han obtenido otros investigadores para carbones activados lavados con ácido [40].

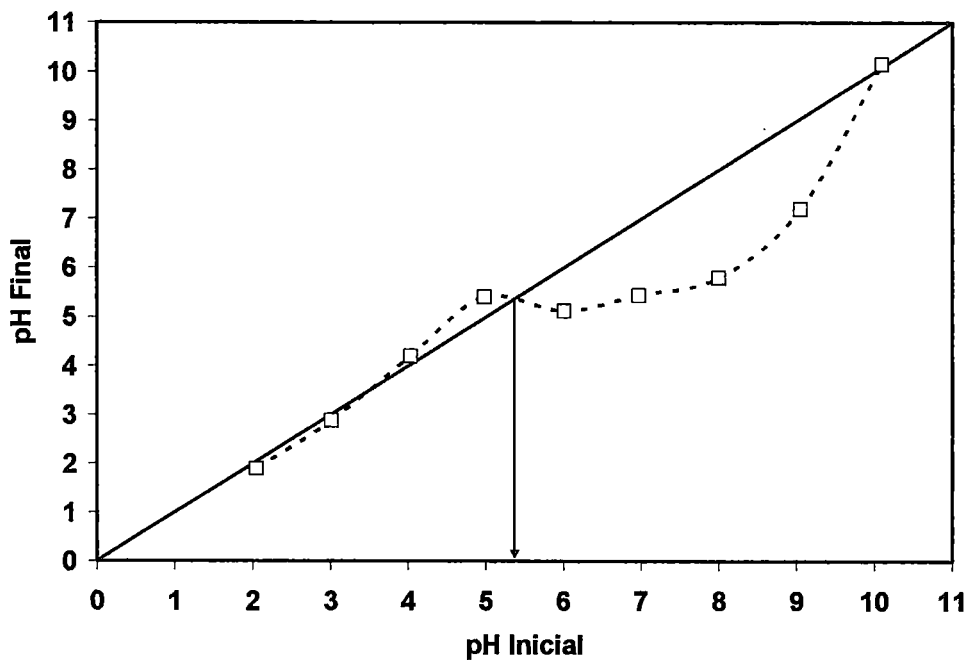


Figura 4.4 Determinación del Punto de Carga Cero igual a 5,4, T=298 K

4.4 Cinética de Adsorción

La figura 4.5 muestra la cinética de adsorción del SDBS en carbones activados dentro de membranas semipermeables, de la figura se puede apreciar que en 24 horas se llega al equilibrio; así que de aquí en adelante se va a usar 24 horas para las demás pruebas de adsorción. Otros investigadores como Ayranci y Duman [17] encontraron cinéticas de adsorción de surfactantes aniónicos en carbón activado de 7 horas. Un factor importante que influye la cinética de adsorción es el tipo de carbón activado usado que fue diferente al nuestro. Además nosotros usamos membranas semipermeables lo que pudo reducir un poco la velocidad de adsorción.

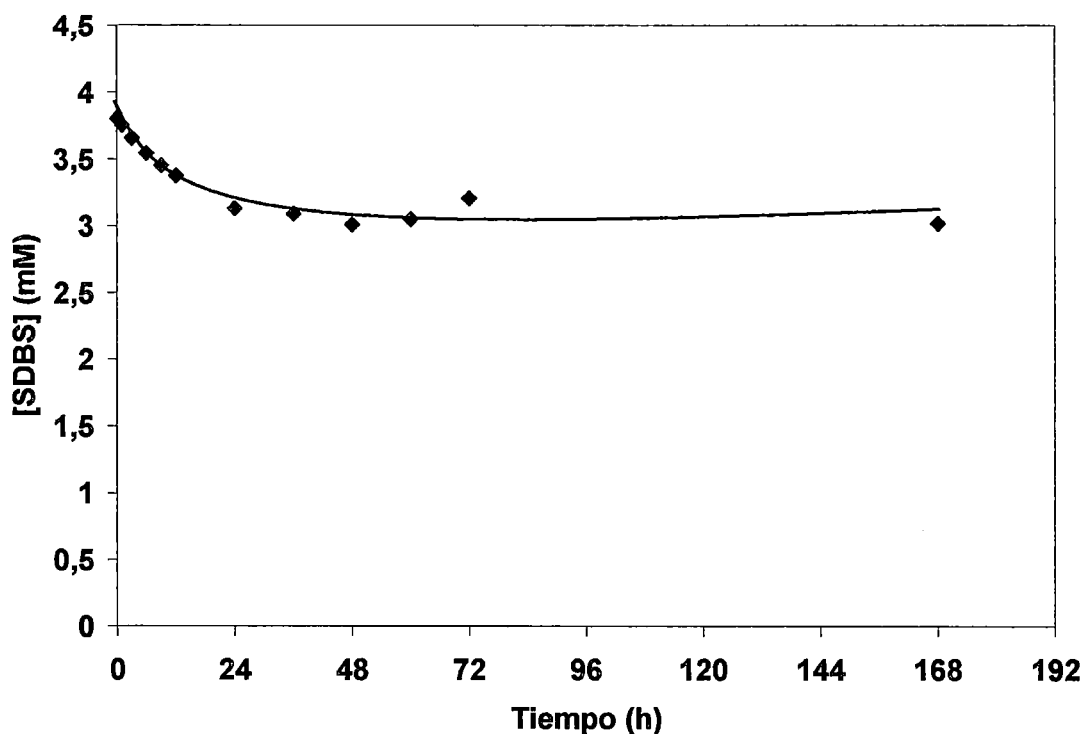


Figura 4.5 Cinética de adsorción del SDBS en carbones activados dentro de membranas semipermeables, pH=6, [SDBS]₀=4 mM, T=298 K, [carbón activado]= 1 g/L.

Cuatro modelos cinéticos fueron probados con el propósito de obtener la mejor correlación de datos: Difusión intraparticular [41], modelo de pseudo primer orden [42], modelo de pseudo segundo orden [43] y el modelo de Elovich [44]. Se muestran respectivamente las expresiones matemáticas de estos modelos en las siguientes ecuaciones: [4-1], [4-2], [4-3] y [4-4].

$$\text{Difusión intraparticular:} \quad q_t = k_1 t^{0.5} \quad [4-1]$$

$$\text{Pseudo primer orden:} \quad \ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad [4-2]$$

$$\text{Pseudo segundo orden:} \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 (q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [4-3]$$

$$\text{Elovich:} \quad q_t = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \beta \cdot \ln(t) \quad [4-4]$$

Donde:

t = tiempo (min)

q_t, q_e = Es la cantidad de surfactante adsorbido en el tiempo t y en el equilibrio (mmol/g)

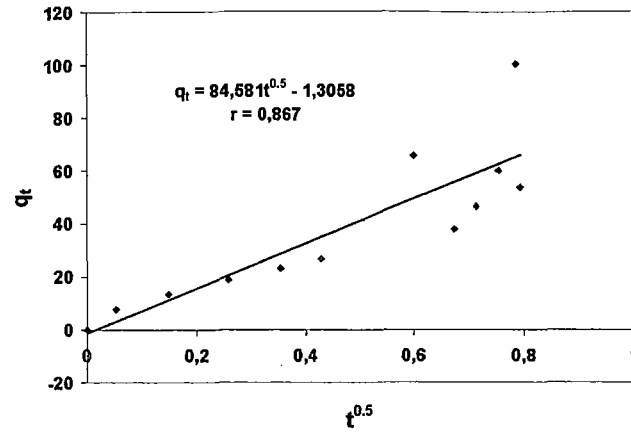
k_i = Es la constante de difusión intraparticular

k_1, k_2 = Son las constantes de los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden respectivamente

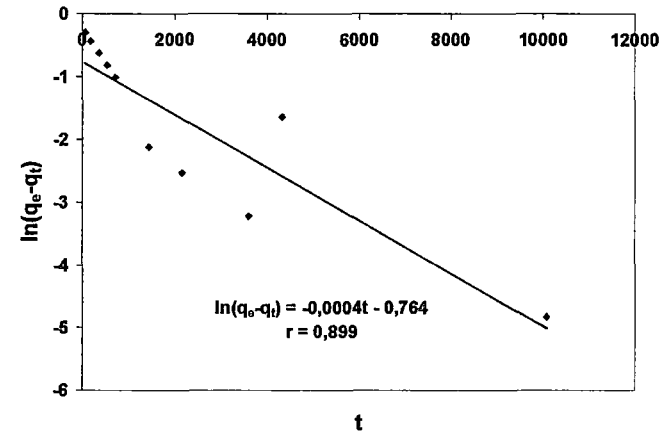
α, β = Son los coeficientes de Elovich.

La figura 4.6 (a) muestra que la grafica de q_t vs $t^{0.5}$ para el modelo de difusión intraparticular no tiene una buena correlación lineal ($r= 0,867$). Por lo tanto se concluye que el modelo de difusión intraparticular no es el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales. Con el propósito de comprobar los otros modelos cinéticos se hizo una regresión lineal de $\ln(q_e - q_t)$ vs t para el modelo de pseudo primer orden (figura 4.6 (b)), t/q_t vs t para el modelo de pseudo segundo orden (figura 4.6 (c)) y q_t vs $\ln(t)$ para el modelo de Elovich (figura 4.6 (d)). Los parámetros de los respectivos modelos se dan en la figura 4.6 en la que se muestra que el modelo de pseudo segundo orden es el que mejor se ajusta a los datos ($r=0,99$).

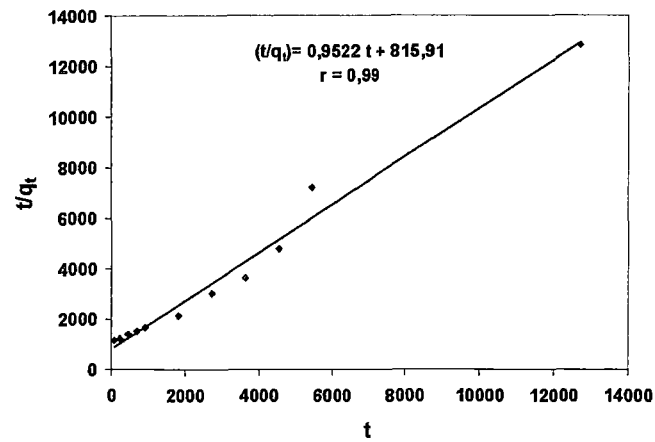
(a)



(b)



(c)



(d)

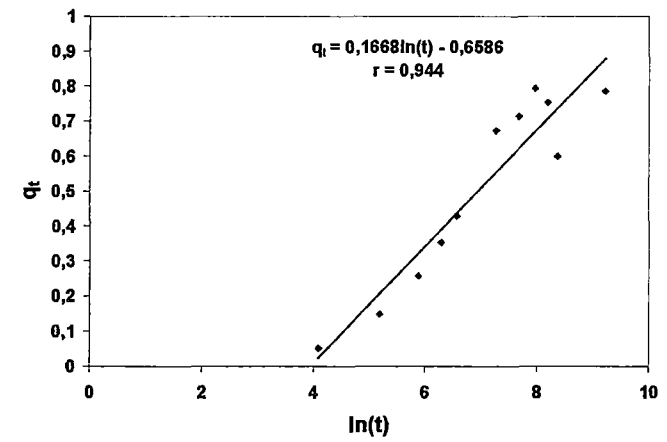


Figura 4.6 Modelos Cinéticos: (a) Difusión intraparticula. (b) Pseudo primer orden (c) Pseudo segundo orden. (d) Elovich

4.5 Influencia del pH en la Adsorción

La figura 4.7 muestra la concentración de SDBS en el equilibrio como función del pH de la solución. Se puede observar que el pH en la solución no ha tenido un gran efecto en la adsorción del SDBS con carbón activado dentro de membranas semipermeables. Estos resultados nos indican que las interacciones electrostáticas adsorbente-adsorbato no juegan un rol importante en la adsorción de SDBS en la superficie del carbón activado, desde que la progresiva ionización de los grupos oxigenados en la superficie con valores altos de pH no reduce la adsorción del SDBS con carbón activado. Lo que sugiere que las repulsiones de las interacciones electrostáticas entre el la superficie del carbón (cargada negativamente a valores de pH sobre el punto de carga cero y cargada positivamente a valores de pH debajo del punto de carga cero) y SDBS (con una carga negativa a valores de pH sobre 3 [$pK_a=3$] no fueron establecidas [19]. En conclusión como el pH no afecta la adsorción no se cambió el pH de la solución cuando se determinó la isoterma de adsorción y en las futuras pruebas de adsorción.

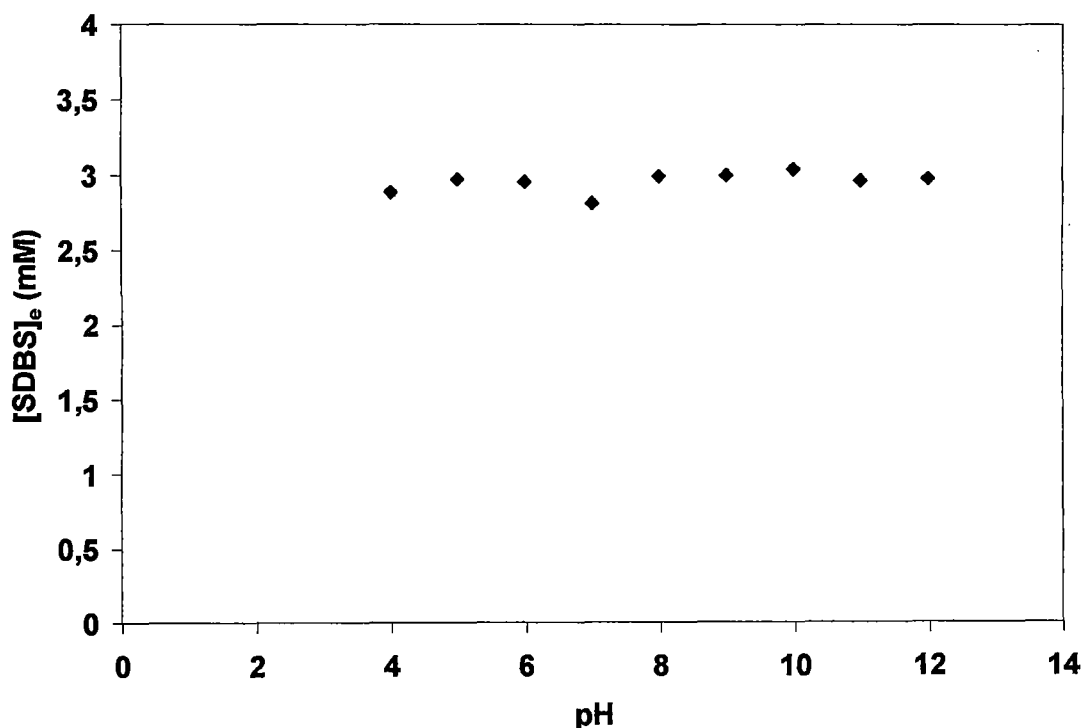


Figura 4.7 Influencia del pH en la adsorción de SDBS con carbón activado dentro de membranas semipermeables. $[SDBS]_o=4$ mM, $T=298$ K, $[carbón\ activado]=1$ g/L.

4.6 Influencia de la Temperatura en la Adsorción

Para estudiar la influencia de la temperatura en la adsorción se usó un agitador magnético con plancha de calentamiento y no un baño termostático como es usual, debido a que se necesitaba calentar la solución con agitación y en el mercado no existe un baño termostático con varillas de agitación de hélice pequeñas como el que se necesitaba, por lo tanto se utilizó un agitador magnético con plancha de calentamiento. Además se realizaron pruebas en el agitador magnético con plancha de calentamiento para estudiar la variación de la temperatura y se comprobó que solo variaba en un rango de 2 °C.

La figura 4.8 muestra la concentración de SDBS en el equilibrio como función de la temperatura. Se puede observar que conforme aumenta la temperatura la cantidad adsorbida de SDBS disminuye [45, 46]. Por lo tanto a menor temperatura mayor adsorción. Se esperaba este comportamiento debido a que cuando la temperatura aumenta hay un aumento de la energía cinética de las especies. Por consiguiente hay un aumento en la entropía del sistema que resulta en la disminución de la organización de los agregados en la superficie del adsorbente [46]. Resultados similares fueron obtenidos por Fava y Eyring [45] que estudiaron el efecto de la temperatura en la adsorción de SDBS en algodón. Pavan et al. [46] han estudiado el efecto de la temperatura en la adsorción de SDS en arcillas. Somasundaran y Fuerstenau [47] también reportaron una reducción de la adsorción de SDS en alumina por efecto de la temperatura. En conclusión como el aumento de la temperatura reduce la adsorción se va a realizar el proceso de adsorción a temperatura ambiente 25 °C.

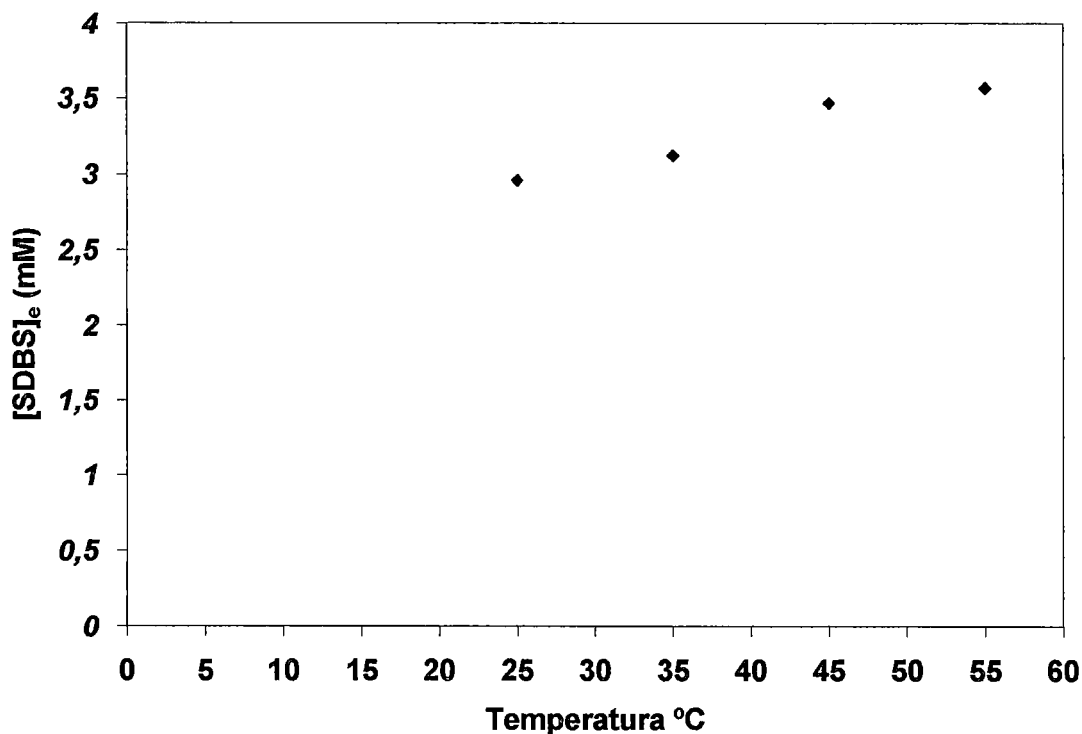


Figura 4.8 Influencia de la temperatura en la adsorción de SDBS en carbón activado dentro de membranas semipermeables. $[SDBS]_0=4$ mM, pH=6, [carbón activado]= 1 g/L.

4.7 Isoterma de Adsorción

Se hizo una isoterma de adsorción de SDBS en carbón activado dentro de membranas semipermeables. Debido a que la variación del pH no afecta la adsorción como se demostró anteriormente entonces las interacciones electrostáticas adsorbente-adsorbato no juegan un rol importante en la adsorción de SDBS en la superficie del carbón activado. La pregunta importante es: ¿cual es el mecanismo de adsorción? Las interacciones principales implicadas en la adsorción del SDBS con el carbón activado son: (i) las interacciones hidrofóbicas entre la cadena alifática del SDBS y la superficie del carbón (ver figura 4.9) (ii) las fuerzas de dispersión entre los electrones del anillo aromático del SDBS y los electrones de la capa del carbón activado (interacciones pi-pi) (ver figura 4.9). En una extensa revisión de la literatura sobre la adsorción de compuestos orgánicos en carbón activados se encontraron mecanismos similares al propuesto. Coughlin y Ezra [48] sugieren que el mecanismo de adsorción se basa en

interacciones dispersivas entre electrones del anillo aromático del compuesto orgánico y los electrones en las capas del carbón activado. Mattson et al [49] en su estudio de adsorción de fenoles en carbón activado también llegaron a la conclusión que el mecanismo de adsorción es el mismo propuesto por Coughlin y Ezra. Años más tarde Wu y Pendleton [16] hicieron un estudio de la adsorción de surfactantes aniónicos (ácido dodecanoico y ácido octanoico) con carbón activado y además de el mecanismo propuesto anteriormente ellos indicaron que las interacciones hidrofóbicas tienen un rol importante en la adsorción debido a la gran cantidad de cadenas alifáticas que se encuentran en los surfactantes. Recientemente Ayranci y Duman [17] realizaron estudios de adsorción de surfactantes aniónicos (benceno sulfonato de sodio, el p-tolueno sulfonato de sodio y el octilbenceno sulfonato de sodio) en carbón activado por espectroscopia in situ y encontraron los mismos resultados que Wu y Pendleton.

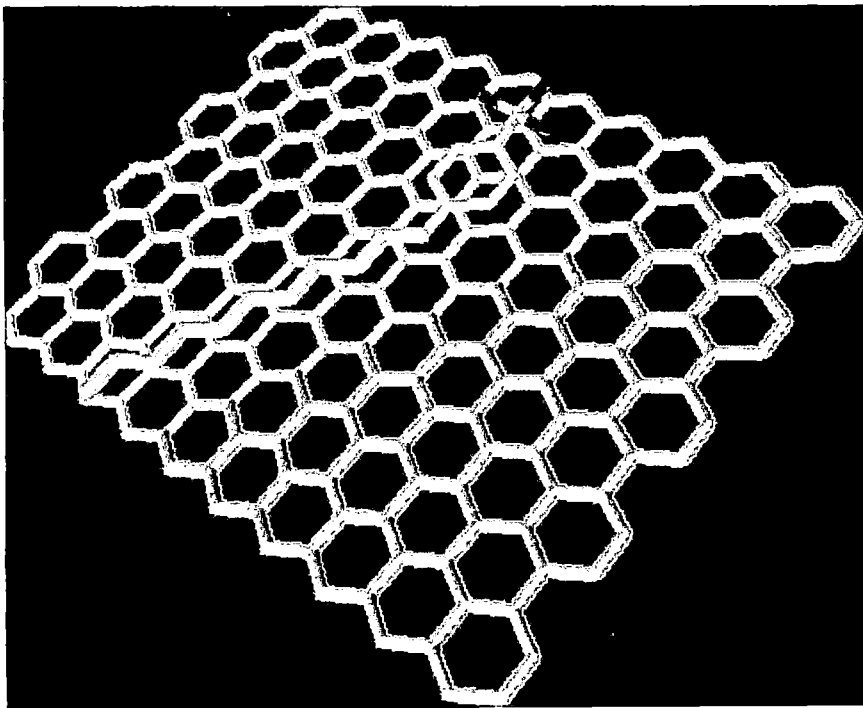


Figura 4.9 Adsorción de SDBS por interacciones hidrofóbicas y por interacciones pi-pi

La isoterma de adsorción de SDBS en carbón activado dentro de membranas semipermeables es representada en la figura. 4.10. Se puede observar que la cantidad adsorbida máxima es aproximadamente 0,8 (mmoles de SDBS/g de carbón activado) ó 280 (mg de SDBS/ g de carbón activado); uno de los principales factores que influyen la adsorción es el área superficial del carbón activado, a mayor área superficial del carbón activado mayor adsorción, como se explico anteriormente el área superficial del carbón activado usado es de $600 \text{ m}^2/\text{g}$. En la actualidad en el mercado existen carbones activados con un área superficial de hasta $1500 \text{ m}^2/\text{g}$, pero el precio es aproximadamente cuatro veces el precio del carbón utilizado en este trabajo de investigación. Además el proceso de adsorción que se está realizando es un proceso batch, así que si deseamos adsorber más se usa más carbón activado. Otro aspecto importante que se puede observar de la isoterma de adsorción es que el punto de inflexión es aproximadamente 1,4 mM. Según estudios de otros investigadores [19] el punto de inflexión se da aproximadamente en el valor de la concentración micelar crítica del surfactante que para el SDBS es de 1,2 mM. La diferencia se puede atribuir a un error experimental o a que las membranas semipermeables tuvieron influencia en la variación de esta.

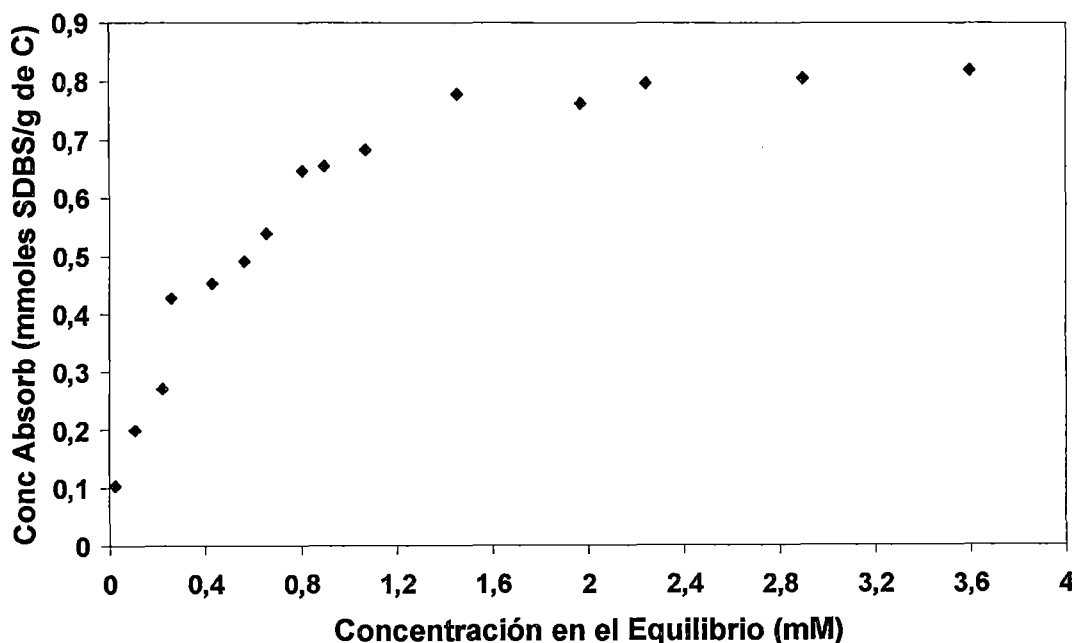


Figura 4.10 Isoterma de Adsorción de carbón activado dentro de membranas semipermeables. pH=6, T=298 K, [carbón activado]= 1 g/L, tiempo=24 h

La isoterma de adsorción obtenida fue modelada utilizando tanto las ecuaciones de Langmuir (ecuación [2-2]) y Freundlich (ecuación [2-3]). Los resultados obtenidos se dan en la Figura 4.11 La ecuación de Langmuir se ajusto mucho mejor a los datos experimentales ($r=0,99$) que la ecuación de Freundlich ($r=0,97$). Estos resultados concuerdan a lo que otros autores han encontrado [19] debido a que la mayoría de surfactantes aniónicos tienen una isoterma de adsorción tipo Langmuir.

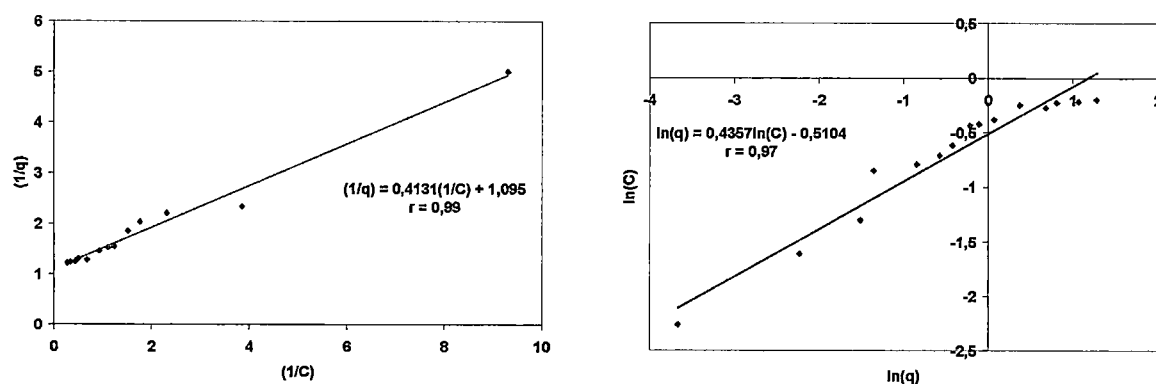


Figura 4.11 Modelos de Isotermas de Adsorción: (izquierda) Langmuir ($r=0,99$) (derecha) Freundlich ($r=0,97$)

Se realizaron pruebas finales de adsorción para ver el porcentaje final adsorbido de SDBS. Se utilizó un 20% más de carbón activado que el valor obtenido por la isoterma de adsorción (factor de seguridad). Se usó una muestra de 20 mL de SDBS a diferentes concentraciones 2 mM, 3 mM y 4 mM. Los resultados se muestran en la tabla 4.1

Tabla 4.1 Porcentaje adsorbido de SDBS (20% de factor de seguridad)

[SDBS] _o	[SDBS] _f	% adsorbido	Cantidad de carbón activado utilizado
2 mM	0,052 mM	97,4 %	0,06 g
3 mM	0,063 mM	97,9 %	0,09 g
4 mM	0,079 mM	98 %	0,12 g

De la tabla 4.1 se observa que en promedio se ha adsorbido el 97,8 % de SDBS. Una pregunta importante es si el 97,8 % extraído de SDBS es la cantidad máxima que se puede adsorber con carbón activado. Para responder esa pregunta se repitió el experimento pero esta vez se utilizó un 200% más de carbón activado que el valor obtenido por la isoterma de adsorción con el objeto de ver si se podía adsorber mucho más surfactante. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 4.2

Tabla 4.2 Porcentaje adsorbido de SDBS (200% de factor de seguridad)

[SDBS] _o	[SDBS] _f	% adsorbido	Cantidad de carbón activado utilizado
2 mM	0,054 mM	97,3 %	0,1 g
3 mM	0,059 mM	98 %	0,15 g
4 mM	0,078 mM	98,05 %	0,2 g

De la tabla 4.2 se observa que el promedio de adsorción del SDBS fue de 97,8 % con lo cual podemos concluir que 97,8% es la cantidad máxima que se puede adsorber. Podemos plantear hipótesis de por que no se puede llegar al 100% de adsorción. Una primera hipótesis es que por la geometría del envase una pequeña cantidad de SDBS se quede pegado a las paredes y a la base del envase. Otra hipótesis que propongo es que moléculas libres de surfactante SDBS se queden pegados en la membrana semipermeable.

La tabla 4.3 muestra la cantidad de surfactante adsorbido por diferentes métodos. Si el contenido del surfactante SDBS en el nanocompuesto es de 5% (i.e. 95% de adsorción) se empiezan a perder las propiedades mecánicas del nanocompuesto, e. g. empieza a ser mas quebradizo. Como se explicó anteriormente el objetivo de esta tesis es desarrollar un nuevo método para poder extraer el surfactante SDBS. El método actual que se usa es extracción por soxhlet, pero el gran problema que se tiene es que es muy difícil de realizarlo a escala industrial. En anteriores trabajos de investigaciones [15], se realizaron estudios con filtros de alumina y después alumina dentro de membranas semipermeables

pero los resultados obtenidos no fueron buenos ya que se obtuvo un residuo de 5,9% de SDBS después de la adsorción. Es por ese motivo que en este trabajo de investigación (tesis) se utilizó carbón activado en vez de alumina y se encontró mejores resultados ya que se obtuvo un residuo de 2,2% de SDBS después de la adsorción con carbón activado dentro de membranas semipermeables. Con lo que podemos concluir que el método propuesto de adsorción del surfactante dodecilbenceno sulfonato sodico (SDBS) con carbón activado dentro de membranas semipermeables es factible.

Tabla 4.3 Comparación de diferentes métodos para la extracción de SDBS

Método	% adsorbido	Mecanismo de adsorción
Extracción con Soxhlet	96,8 % [11]	Enlaces puente de hidrogeno entre el grupo OH del 2- propanol y el oxigeno de la cabeza polar del SDBS
Adsorción con alumina dentro de membranas semipermeables	94,1 % [15]	Apareamiento iónico entre el adsorbato (SDBS) que tiene carga negativa y el adsorbente (alumina) que tiene carga positiva
Adsorción con carbón activado dentro de membranas semipermeables	97,8 %	Interacciones hidrofóbicas entre la cadena alifática del SDBS y la superficie del carbón y las fuerzas de dispersión entre los electrones del anillo aromático del SDBS y los electrones de la capa del carbón activado (interacciones pi-pi)

Capítulo 5

5 DIMENSIONAMIENTO DE LA PLANTA INDUSTRIAL

El mercado de los nanocompuestos de polímeros y nanotubos de carbono esta creciendo enormemente. Estados Unidos está liderando la investigación en nanotecnología con cerca de 400 centros de investigación y compañías que tienen una financiación de \$3,4 billones de dólares. Europa tiene alrededor de 175 compañías y organizaciones que desarrollan nanotecnología con un financiamiento de \$1,7 billones de dólares. Japón también está envuelto con cerca de 100 compañías en el sector.

La tabla 5.1 muestra la demanda de nanocompuestos en Estados Unidos para los siguientes años determinada por la empresa de investigación de mercados Freedonia [50]

Tabla 5.1 Demanda de Nanocompuestos

Demanda de Nanocompuestos en USA (millones de libras)				
	2005	2010	2020	% Anual de crecimiento 2005-2020
Demanda de Nanocompuestos	154	344	7030	29 %

El estudio también dice que la oferta de nanocompuestos solo abarca el 50% de la demanda [50].

5.1 Escalamiento de los Datos de Laboratorio

En el anexo A muestra la cantidad de insumos que se necesitan para la preparación de nanocompuestos de poliestireno y nanotubos de carbono a nivel laboratorio y a nivel industrial. Además se calculó el rendimiento de los insumos y fue del 97%.

5.1.1 Cantidad de Materia Prima e Insumos

Según el % de rendimiento obtenido de 97%, para hacer 2359 g de nanocompuesto (1 batch) se necesita los siguientes insumos: (mayores detalles en el anexo A)

Tabla 5.2 Total de insumos para hacer nanocompuestos de poliestireno y nanotubos de carbono

Insumo	Cantidad
Agua	143 L
Estireno	2,2 L
SDBS	400,194 g
AIBN (iniciador para la polimerización por emulsión)	31,46 g
Nanotubos de carbono de pared simple	12,1 g
Carbón Activado	1742,4 g
Membranas semipermeables	3,5048 m

La figura 5.1 muestra el diagrama de tiempos para la producción de nanocompuestos a razón de 2 batch/semana. En cada batch se produce 2359 g de nanocompuesto de poliestireno y nanotubos de carbono.

1	Polimerización (R1)				Sonicación				Mezclado (R1, R2, R3)			Adsorción (R5, R6, R7)				Evaporación (R8, R9, R10)				Prensa (P1)																								
2					Polimerización (R1)				Sonicación				Mezclado (R1, R2, R3)			Adsorción (R5, R6, R7)				Evaporación (R8, R9, R10)				Prensa (P1)																				
	8	12	2	5	6	12	3	7	8	12	2	5	6	12	3	7	8	12	2	5	6	12	3	7	8	12	2	5	6	12	3	7	8	12	2	5	6	12	3	7	8	12	2	5
	Día Laboral				Día Laboral				Día Laboral				Día Laboral				Día Laboral				Día Laboral																							

Figura 5.1 Diagrama de tiempos para la producción de nanocompuesto de poliestireno y nanotubos de carbono de dos batch/semana

5.1.2 Dimensionamiento del Reactor

Se utilizan reactores de 2 tamaños diferentes; el primer tipo de reactor tiene una capacidad de 30 L/ batch y se utiliza para la polimerización por emulsión (R1) y su velocidad de agitación es de 120,4 RPM; el segundo tipo de reactor tiene una capacidad de 50 L/ batch (ver figura 5.2) y se utiliza para el mezclado del látex de poliestireno con la solución de nanotubos de carbono (R2, R3, R4); para la absorción de SBDS con carbón Activado (R5, R6, R7) y para la evaporación del agua del nanocompuesto (R8, R9, R10). Todos los reactores de 50 L/batch tienen una velocidad de agitación de 72 RPM. Mayores detalles del dimensionamiento del reactor y el diseño del agitador del reactor se muestran en los anexos B y C.

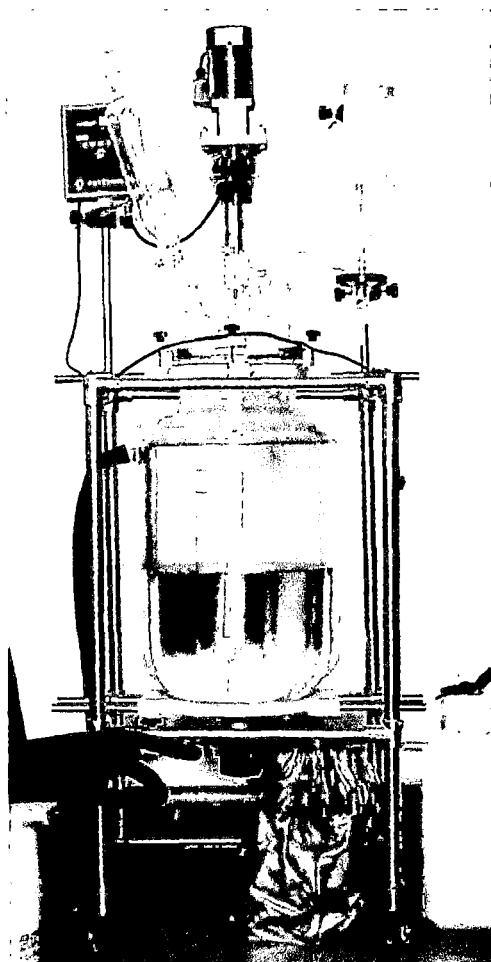


Figura 5.2 Reactor de Vidrio (50 L)

5.2 Descripción del Proceso

La figura 5.3 muestra el diagrama de bloques del proceso para la elaboración de compuestos de poliestireno y nanotubos de carbono. La figura 5.4 muestra el diagrama del proceso para la elaboración de compuestos de poliestireno y nanotubos de carbono.

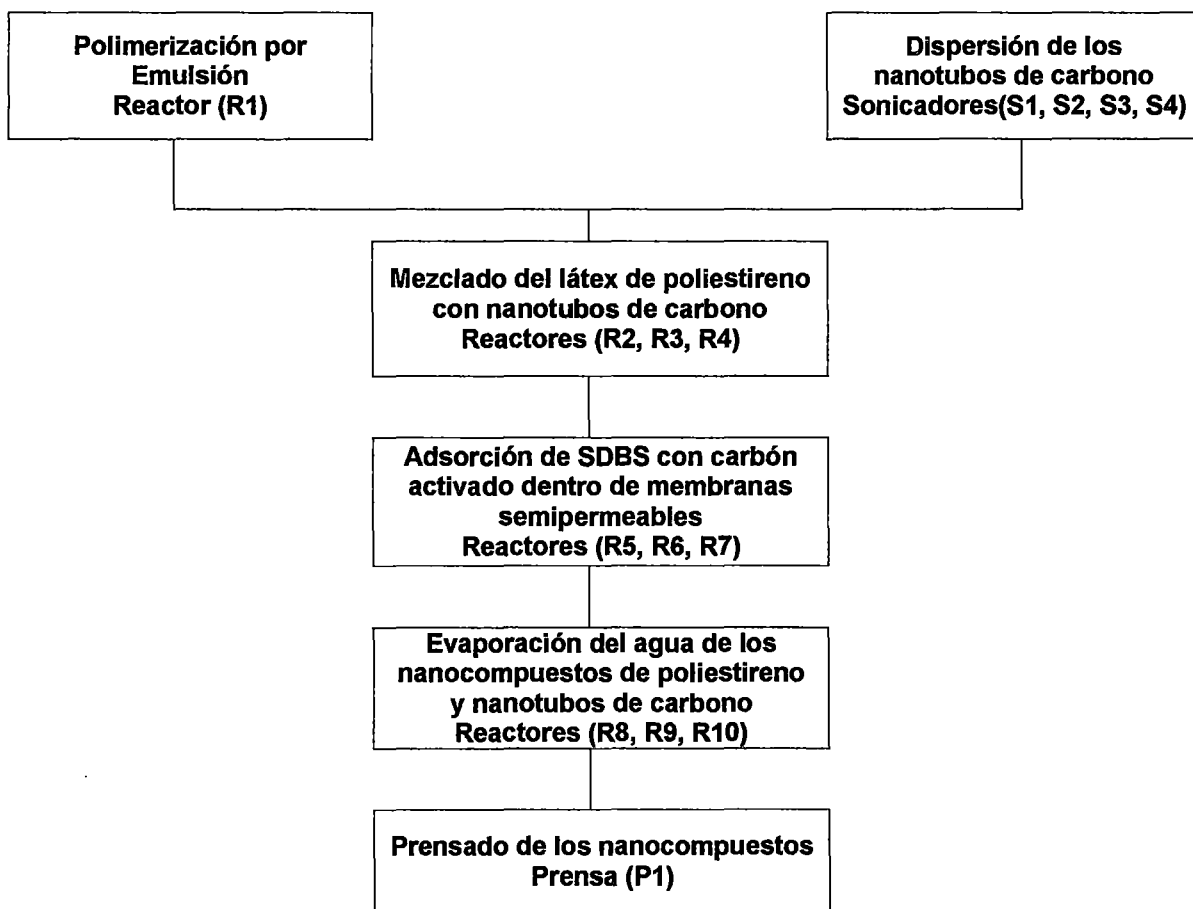


Figura 5.3 Diagrama de Bloques del Proceso

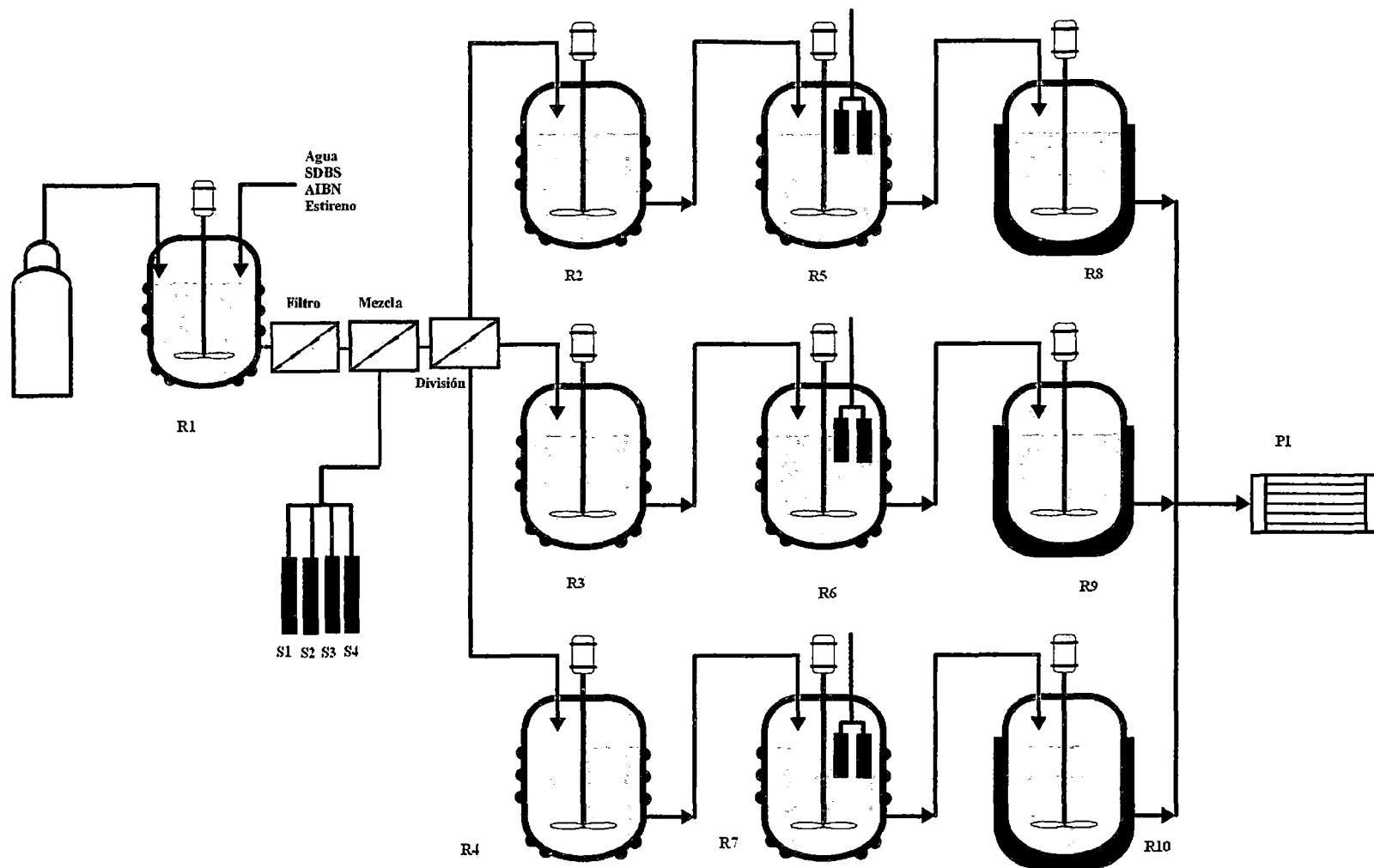


Figura 5.4 Diagrama del proceso

El primer paso es realizar la polimerización por emulsión en el reactor para esto se coloca agua destilada ($1 \mu\text{S}/\text{cm}$) en el reactor R1; se hace burbujear nitrógeno por 15 minutos en el agua nanopura para remover el oxígeno disuelto en el agua. Seguidamente se agrega el surfactante SDBS y se mezcla por 3 horas, luego se agrega el iniciador AIBN y se mezcla con la solución del surfactante. Después se agrega el monómero estireno, y toda la mezcla se agita a temperatura ambiente por 1 hora. La solución mezclada es calentada a una temperatura promedio de $65 \text{ }^\circ\text{C}$ por 14 h. Después de eso la solución es filtrada para remover las impurezas. Se mide el peso molecular y la temperatura de transición vítrea del poliestireno después de cada batch para asegurar que se tiene un producto uniforme.

Paralelamente el surfactante dodecibenceno sulfonato sodico (SDBS) fue mezclado con agua a una concentración de $8,4 \times 10^{-3} \text{ M}$, seguidamente se agregó nanotubos de carbono de pared simple SWNTs a una concentración de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ y fue sonificado por una hora en los sonicadores.

Seguidamente se mezcla por 4 horas en el reactor R2, R3 y R4 el látex de poliestireno con la solución de los nanotubos de carbono a una concentración de 0,5 wt% de nanotubos.

Después de mezclarse el nanocompuesto en los Reactores R2, R3 y R4 se procede a la eliminación del surfactante SDBS con carbón activado, para eso se coloca el carbón activado dentro de las membranas semipermeables; seguidamente las membranas semipermeables con el carbón activado dentro de ellas es colocado dentro de los Reactores R5, R6 y R7 y se procede a la adsorción del SDBS con el carbón activado; este proceso dura aproximadamente 24 horas.

Una vez que se ha adsorbido la mayor cantidad de SDBS posible según la isoterma de adsorción determinada (ver figura 4.10) se procede a colocar la solución de nanocompuestos en los reactores R8, R9 y R10; estos tienen chaquetas de calentamiento con aceite para transferir calor a los reactores; a continuación se evapora la mezcla con

agitación lenta a una temperatura entre 90 y 100 °C, el proceso de evaporación dura aproximadamente 24 horas.

Después de evaporar toda la solución, el nanocompuesto es colocado en la prensa para hacer láminas de 1mm de espesor, la temperatura en la prensa no debe de ser mayor a 180 °C, ya que se degradaría el polímero.

Finalmente se procede a empacar las placas.

5.3 Área Requerida y Disposición de los Equipos en la Planta

El área requerida para la planta es de 380 m², considerando las dimensiones de los reactores y equipos que intervienen en el proceso, además se ha considerado la facilidad de acceso, y seguridad de la planta. Debido a la disposición vertical de los reactores, se tiene en consideración que la altura del edificio es de 8 m. También se ha considerado futuras ampliaciones, pues se pretende aumentar el volumen de producción. Mayores detalles en el Anexo D.

5.4 Dimensionamiento de Equipos

Se diseñó los equipos de acuerdo a la cantidad de materias primas requeridos para la producción de 2359 g diarios de Nanocompuesto de poliestireno y nanotubos de carbono.

En la tabla 5.3 muestra las dimensiones de los equipos necesarios para la producción de nanocompuestos.

Tabla 5.3 Dimensionamiento de los principales equipos

Dimensiones de los principales equipos					
Equipo	Código	Material	Diámetro (m)	Altura (m)	Volumen (L)
Reactor (polimerización de estireno)	R1	vidrio	0.315	0.38	30
Sonicador para dispersar los nanotubos de carbono	S1	Acero quirúrgico	-----	-----	5
Sonicador para dispersar los nanotubos de carbono	S2	Acero quirúrgico	-----	-----	5
Sonicador para dispersar los nanotubos de carbono	S3	Acero quirúrgico	-----	-----	5
Sonicador para dispersar los nanotubos de carbono	S4	Acero quirúrgico	-----	-----	5
Reactor para el mezclado del poliestireno con los nanotubos de carbono	R2	vidrio	0.36	0.49	50
Reactor para el mezclado del poliestireno con los nanotubos de carbono	R3	vidrio	0.36	0.49	50
Reactor para el mezclado del poliestireno con los nanotubos de carbono	R4	vidrio	0.36	0.49	50
Reactor para la absorción del SDBS con carbón activado	R5	vidrio	0.36	0.49	50
Reactor para la absorción del SDBS con carbón activado	R6	vidrio	0.36	0.49	50
Reactor para la absorción del SDBS con carbón activado	R7	vidrio	0.36	0.49	50
Reactor con chaqueta de calentamiento evaporación del agua del nanocompuesto	R8	vidrio	0.36	0.49	50
Reactor con chaqueta de calentamiento evaporación del agua del nanocompuesto	R9	vidrio	0.36	0.49	50
Reactor con chaqueta de calentamiento evaporación del agua del nanocompuesto	R10	vidrio	0.36	0.49	50
Prensa	P1	Hierro	0.5	0.5	-----

5.5 Equipos Auxiliares

5.5.1 Agitador del Reactor

El agitador del reactor R1 es de tipo paleta tiene un diámetro de 0,16 m. La potencia del agitador es de 5,033 W, estos cálculos se muestran en el anexo C.

Los agitadores de los reactores R2, R3, R4 son de tipo paleta con un diámetro de 0,18 m. La potencia de cada agitador es de 1,96 W. La agitación es importante por que en estos reactores se mezclan el látex de poliestireno y los nanotubos de carbono en solución de SDDBS.

Los agitadores de los reactores R5, R6, R7, R8, R9, R10 son de tipo paleta con un diámetro de 0.18 m. La potencia de cada agitador es de 1,96 W.

5.5.2 Chaqueta de Calentamiento del Reactor

Se va a utilizar tres chaquetas de calentamiento para los reactores R8, R9, R10. Esta Chaqueta va a ser calentada con electricidad, cada chaqueta tiene una potencia de calentamiento de 4 kW según los datos del fabricante. Además la chaqueta tiene una termocupla con el cual se va a controlar la temperatura deseada dentro del reactor. La figura 5.4 nos muestra la chaqueta de calentamiento sobre el reactor de vidrio de 50L.

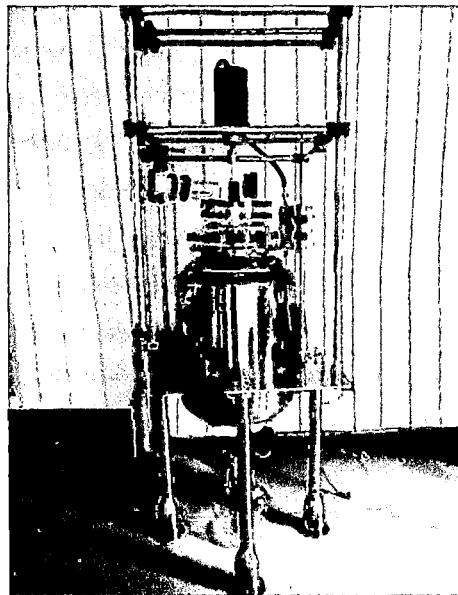


Figura 5.5 Chaqueta de calentamiento sobre un reactor de vidrio de 50 L

Capítulo 6

6 ANALISIS ECONOMICO

6.1 Costo de Capital

En la tabla 6.1 se determinó el costo de capital según el procedimiento de cálculo del costo de capital propuesto por Gael D. Ulrich [51]. Se utilizó los precios a septiembre del 2012 de proveedores como Sigma Aldrich y Siemens.

Modulo simple total = Costo de los equipos totales

Tabla 6.1 Capital fijo: Resumen del Costo de Capital

Identificación del Equipo	Numero	Unidades de Capacidad	Especificación de Equipo (Capacidad)	Costo Modulo Simple C_{BM} Año 2012 Calculado (\$)
Reactores	R1	L	30	6000
	R2	L	50	6716
	R3	L	50	6716
	R4	L	50	6716
	R5	L	50	6716
	R6	L	50	6716
	R7	L	50	6716
	R8	L	50	10000
	R9	L	50	10000
	R10	L	50	10000
				76296
Sonicadores	S1	L	5	5000
	S2	L	5	5000
	S3	L	5	5000
	S4	L	5	5000
				20000
Motor del agitador	A1	KW	0.6	4000
Prensa	P1	m ²	0.25	1000
Espectrofotómetro UV	I1	----	----	14076
Cromatógrafo	I2	----	----	21934
Accesorios				4000
Tuberías				3000
Instrumentación				2000

Costo Total Modulo simple

C_{TBM} 146306

Imprevistos y Honorarios

$18\%C_{TBM}$ 26335,08

Costo del Modulo Total

C_{TM} 172641,08

Instalaciones Auxiliares

$30\%C_{TBM}$ 43891,8

Costo de Capital Básico

C_{GR} 216532,88

$C_{GR}(MS)$ **216,53**

6.2 Costo de Manufactura

En las tablas 6.2 y 6.3 se determinaron el costo de manufactura según procedimiento de cálculo propuesto por Gael D. Ulrich [51]. Los datos de costo de materia prima, insumos y servicios se obtuvieron de la empresa Sigma Aldrich en Septiembre del 2012. Se va a trabajar en la planta en un turno de lunes a sábado con dos operarios y dos ingenieros.

Días útiles por Semana	6 días
Semanas por mes	4 semanas
Meses por año	12 meses
Producción	2 batch/semana

Tabla 6.2 Precios de la Materia Prima/Año

Insumos	Cantidad/batch	Cantidad/sem	Cantidad/mes	Precio/mes \$	Precio/año \$
Agua	143 L	286 L	1144 L	1,811	21,732
SDBS	400,194 g	800,388 g	3201,552 g	90,284	1083,408
AIBN	31,46 g	62,92 g	251,68 g	269,298	3231,576
Estireno	2,2 L	4,4 L	17,6 L	275,733	3308,796
Nanotubos de Carbono	12,1 g	24,2 g	96,8 g	84409,6	1012915,2
Columnas inhibidoras			1 und	33,5	402
Carbón Activado	1742,4 g	3484,8 g	13939,2 g	1296,346	15556,152
Membranas semipermeables	3,5048 m	7,0096 m	28,0384 m	158,222	1898,664
				TOTAL \$	1038417,53
				TOTAL M\$	1038,418

Tabla 6.3 Costo de Manufactura

Proyecto: Planta de Nanocompuesto de poliestireno y nanotubos de carbono

Capacidad Anual: 226,464 (kg/año)

	M\$
Capital Fijo C_{FC}	216,53
Capital Trabajo C_{WC}	94,12
Inversion Capital total	310,65

COSTOS		M\$/Año	M\$/kg
<u>Costo de Manufactura</u>			
Gastos Directos			
Materias Primas		1038,418	4,5854
Mano Obra operación (2 oper/turno/2 ing/turno)		28	0,1236
Supervisión y mano obra oficina (10-25% mano obra operación) 22%		6,16	0,0272
Servicios	Electricidad @ 0,080 \$/Kw-h	5	0,0221
	Agua para proceso @ 0,040 \$/m3	0,1	0,0004
Mantenimiento y Operaciones (2-10% capital fijo)	6%	12,99	0,0574
Suministro de Operaciones(10-20% mante. de operaciones)	15%	1,95	0,0086
Cargos de Laboratorio(10-20% mano obra de operaciones)	15%	4,2	0,0185
	TOTAL		
	A_{DME}	1096,82	1096,82
			4,8432
Gastos Indirectos			
Generales, empackado, Almacén(50-70% m.o+super+mant)	60%	28,29	0,1249
Impuestos Locales (1-2% capital fijo)	1.50%	3,25	0,0144
Seguros (0,4-1% capital fijo)	0.50%	1,08	0,0048
	TOTAL		
	A_{IME}	32,62	32,62
			0,144
Costo de Manufactura Total (NO incluye depreciación)	A_{ME}	1129,44	4,9873
Depreciación (10% capital Fijo)	A_{BD}	21,65	0,0956
Gastos Generales (overhead)			
Gastos Administrativos (25 % gastos Generales)	25%	7,07	0,0312
Gastos de Distribución y Ventas (10% gasto Total)	10%	128,69	0,5683
	TOTAL (A_{GE})	135,76	135,76
	GASTO TOTAL (A_{TE})	1286,85	5,6824
Ingresos y Margen		M\$/Año	M\$/kg
Ingreso por ventas A_S	226,464 (kg/año)	9000\$/Kg	2038,18
Ganancia Anual Neta A_{NP}			751,33
Impuesto a la Renta A_{IT} (30%)			225,4
Ganancia Neta despues de Impuestos A_{NNP}			525,93
			2,3224

6.3 Depreciación

La depreciación no implica ninguna salida de dinero de la empresa, no representa costo o egreso, sino todo lo contrario actúa como escudo tributario o escudo fiscal y su efecto real es disminuir el impuesto a la renta.

$$d_K^{SL} = \frac{[FCI_L - S]}{n} \quad [6-1]$$

Donde:

d_K^{SL} : Depreciación lineal

FCI_L : Capital de inversión fijo

S : Valor de rescate

n : Vida de equipo

$$BV_K = FCI_L - \sum_i^k d_j \quad [6-2]$$

Donde:

BV_K : Valor en libros

FCI_L : Capital de inversión fijo

d_j : Depreciación anual

La tabla 6.4 muestra los cálculos de la depreciación por el método de depreciación lineal para el costo de capital fijo, considerando un valor de rescate de \$ 10 000 (M\$ 10).

Tabla 6.4 Depreciación Lineal para el costo de capital fijo

n=10 años	año/k	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
M\$	FCI_L	216,53										10
M\$	d_K		20,65	20,65	20,65	20,65	20,65	20,65	20,65	20,65	20,65	20,65
M\$	BV_K	216,53	195,9	175,2	154,6	133,9	113,3	92,61	71,96	51,31	30,65	10

6.4 Evaluación de la Rentabilidad con Efecto del Dinero en el Tiempo

	M\$
Terreno	L= 200
Capital fijo total	FCI _L = 216,53
Capital de trabajo	C _{wc} = 94,12 (1 mes del costo de operación)

(Se realizó una aproximación que es muy utilizada en la cual el capital de trabajo es igual a 1 mes del costo de operación debido a que al finalizar el primer mes de operación va a ingresar dinero por ventas por que el producto es de alta demanda)

El Inicio de Operación de la planta es al final del año 0

Después del arranque de Planta

	M\$/año
Ingreso por ventas	2038,18
Costo de Manufactura sin depreciación	1265,2
Tasa de impuesto a la renta	30%
Valor de rescate Planta	S = 10
Tasa de descuento	i = 10%

Se determinó el Flujo Neto de Fondos Económico (FNF)

Con:

$$FNF_j = (ING_j - EG_j - D_j) \cdot t + D_j + VS_j + INV_j \quad [6-3]$$

Donde:

j: año (0,1,2.....10)

FNF: Flujo Neto de Fondos

ING: Ingreso por ventas

EG: Egresos por ventas

D: Depreciación

t: tasa impositiva

VS: valor de rescate

INV: Inversión total

Factor de descuento (F_d)

$$F_d = \frac{1}{(1+i)^n} \quad [6-4]$$

Donde:

i: Tasa de descuento

n: Año de operación

Se determino el Valor Presente Neto (VPN) con la ecuación

$$VPN_{0,TD} = \sum_{j=0}^n \frac{FNF_j}{(1+TD)^j} \quad [6-5]$$

Donde:

J: año

FNF: Flujo Neto de Fondos

TD: Tasa de descuento

Criterio: Si $VPN > 0$ el proyecto es rentable

Se determino la Tasa interna de retorno (TIR) con la ecuación

$$VPN_{0,TD} = 0 = \sum_{j=0}^n \frac{FNF_j}{(1+TIR)^j} \quad [6-6]$$

Donde:

J: año

FNF: Flujo Neto de Fondos

TIR: Tasa Interna de Retorno

Criterio: Si $TIR > TD$ el proyecto es rentable

Tabla 6.5 Evaluación de la Rentabilidad con Efecto del Dinero en el Tiempo

Año	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
M\$											
Terreno	(200,00)										200
Inversión Capital Fijo	(216,53)										10
Inversión Capital Trabajo	(94,12)										94,12
Inversión TOTAL	(510,65)										304,12
Ingresos		2038,18	2038,18	2038,18	2038,18	2038,18	2038,18	2038,18	2038,18	2038,18	2038,18
Egresos		(1265,2)	(1265,2)	(1265,2)	(1265,2)	(1265,2)	(1265,2)	(1265,2)	(1265,2)	(1265,2)	(1265,2)
Margen Bruto		772,98	772,98	772,98	772,98	772,98	772,98	772,98	772,98	772,98	772,98
Inversión Capital Fijo	(216,53)										304,12
Depreciación D_k		20,653	20,653	20,653	20,653	20,653	20,653	20,653	20,653	20,653	20,653
	216,53	195,877	175,224	154,571	133,918	113,265	92,612	71,959	51,306	30,653	10
d_k		(20,653)	(20,653)	(20,653)	(20,653)	(20,653)	(20,653)	(20,653)	(20,653)	(20,653)	(20,653)
Margen Antes de Impuestos		752,3	752,3	752,3	752,3	752,3	752,3	752,3	752,3	752,3	752,3
Impuestos 30%		(225,70)	(225,70)	(225,70)	(225,70)	(225,70)	(225,70)	(225,70)	(225,70)	(225,70)	(225,70)
Margen después de Impuestos		526,63	526,63	526,63	526,63	526,63	526,63	526,63	526,63	526,63	526,63
Depreciación		20,653	20,653	20,653	20,653	20,653	20,653	20,653	20,653	20,653	20,653
Flujo Neto de Fondos	(510,65)	547,28	547,28	547,28	547,28	547,28	547,28	547,28	547,28	547,28	851,40
Facto de Descuento (Fd)		0,90909	0,82644	0,75131	0,68301	0,62092	0,56447	0,51316	0,46651	0,4241	0,38554
Flujo Neto de Fondos											
Descontado		497,529	452,299	411,181	373,801	339,819	308,926	280,842	255,311	232,101	328,252
FLUJO Neto de Fondos Acumu	(510,65)	(13,12)	439,18	850,36	1224,16	1563,98	1872,91	2153,75	2409,06	2641,16	2969,41

VPN

TIR (calculada con EXCEL) = 107%

De la tabla 6.5 se puede observar que el valor presente neto $VPN= 2969,41$ y como el $(VPN=2969.41) > 0$ El Proyecto es Rentable.

Se calculo la TIR con la ecuación [6-6] y se obtuvo un valor de 107 % y como la $(TIR=107\%) > (TD=10\%)$ El Proyecto es Rentable.

En la figura 6.1 mostramos el flujo neto de fondos acumulado donde podemos apreciar que el periodo de recupero es después de 1 año de iniciado el proyecto.

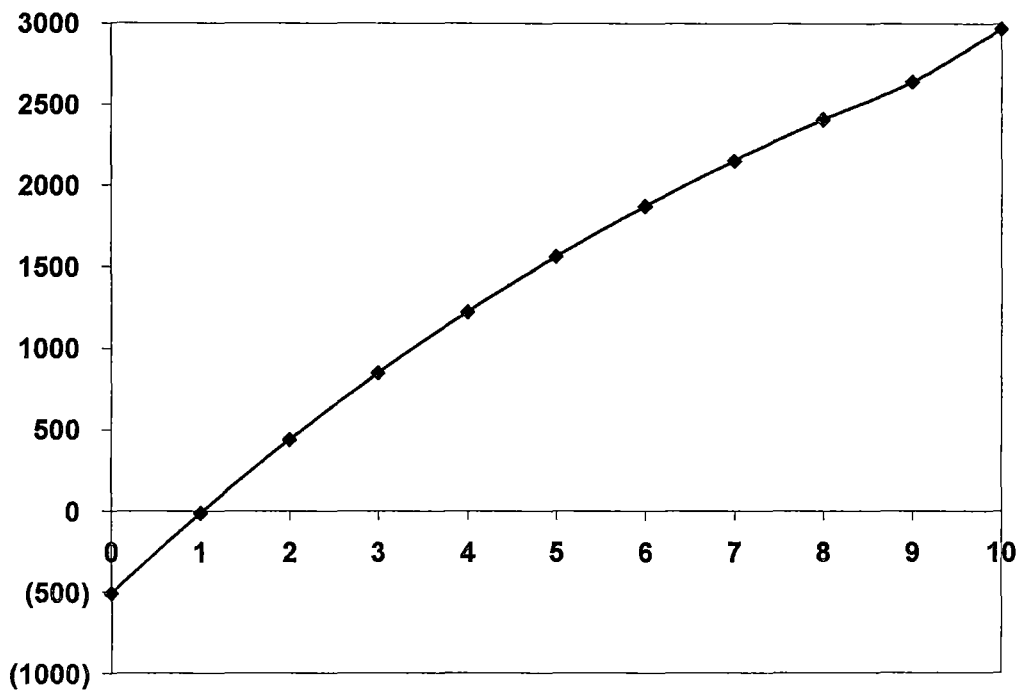


Figura 6.1 Flujo neto de fondos acumulado vs. tiempo (años)

Capítulo 7

7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones

- a) Se hicieron pruebas de adsorción de SDBS en carbón activado con membranas semipermeables y sin membranas semipermeables; se observó que la concentración adsorbida en ambos casos fue la misma; por lo que se concluye que las membranas semipermeables no influyen en la adsorción del SDBS con carbón activado.
- b) Se estudió la cinética de adsorción de la cual se concluye que se alcanza el equilibrio en 24 horas, además el modelo cinético que mejor se ajusta a los datos es el modelo de pseudo segundo orden con un coeficiente de correlación (r) igual a 0,99
- c) Se estudió la influencia del pH en la adsorción, de la cual se concluye que la variación del pH no afecta la adsorción.
- d) Como el pH de la solución no afecta la adsorción, se concluye que las interacciones electrostáticas (apareamiento de iones positivo con negativo) en el adsorbente-adsorbato no juegan un rol importante en la adsorción; por lo tanto las interacciones principales implicadas en la adsorción del SDBS con el carbón activado son: (i) las interacciones hidrofóbicas entre la cadena alifática del SDBS y la superficie del carbón. (ii) las fuerzas de dispersión entre los electrones del anillo aromático del SDBS y los electrones de la capa del carbón activado (interacciones pi-pi).
- e) Se estudió la influencia de la temperatura en la adsorción de la cual se concluye que el aumento de temperatura reduce la adsorción de SDBS en carbón activado, por lo tanto se trabajó a temperatura ambiente $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- f) De la isoterma de adsorción construida en la presente tesis se concluye que la cantidad máxima adsorbida es de 0,8 (mmoles de SDBS/g de carbón activado), además se ajustaron los datos de la isoterma de adsorción y se concluyó que el

modelo que mejor se ajusta es el del tipo Langmuir con un coeficiente de correlación (r) igual a 0,99

- g) Finalmente se compararon los métodos usados en la actualidad para adsorber el SDBS: Extracción Soxhlet (porcentaje adsorbido 96,8 %), adsorción con alumina dentro de membranas semipermeables (porcentaje adsorbido 94,1 %) y adsorción con carbón activado dentro de membranas semipermeables (porcentaje adsorbido 97,8%) y se concluyó que el nuevo método propuesto en esta investigación es factible.
- h) De la evaluación de la rentabilidad con efecto del dinero en el tiempo se concluye que el periodo de recuperación es de 1 año para una planta de compuestos de nanotubos de carbono y poliestireno con una producción anual de 226,464 kg/año.
- i) El valor presente neto (VPN) es de 2969,41 y como el $PVN \gg 0$, se concluye que el proyecto es rentable.
- j) La tasa interna de retorno (TIR) es de 107 % y como la $(TIR=107\%) \gg (TD=10\%)$, se concluye que el proyecto es rentable.

7.2 Recomendaciones

Este trabajo de investigación es novedoso y sugeriría que se siga investigando en el área. Por ejemplo se debería de realizar más estudios acerca de las propiedades mecánicas y eléctricas del nanocompuesto después de la adsorción del SDBS con carbón activado dentro de membranas semipermeables. Además también se puede hacer un estudio del compuesto de nanotubos de carbono con poliestireno pero en vez de usar nanotubos de carbono de pared simple como en este trabajo de investigación se cambiaría estos por nanotubos de carbono de pared múltiple ya que estos son mas baratos y observar si las propiedades mecánicas y eléctricas son mejores, iguales o peores que el compuestos con nanotubos de carbono de pared simple y poliestireno.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Iijima, Sumio. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, **1991**, *354*, 56-58.
- [2] Wildoer, J. W. G.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Dekker, C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* **1998**, *391*, 59–61.
- [3] Odom, T. W.; Huang, J-L.; Kim P.; Lieber, C. M.; Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature* **1998**, *391*:62–4.
- [4] Kim, W.-S.; Song, H. S.; Lee, B. O.; Kwon, K.-H.; Lim, Y.-S.; Kim, M.-S.; Electrical Properties of PVdF/PVP Composite Filled with Carbon Nanotubes Prepared by Floating Catalyst Method. *Macromol Res.* **2002**, *10*, 253.
- [5] Nakasuga, Shibayama K.; (2004). A Japan, Patent number JP 2004075706.
- [6] Wu, Z.; Chen, Z.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; Rinzler, A. G. Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. *Science* **2004**, *305*, 1273.
- [7] Kong, B.-S.; Jung, D.-H.; Oh, S.-K.; Han, C.-S.; Jung, H.-T. Single-Walled Carbon Nanotube Gold Nanohybrids: Application in Highly Effective Transparent and Conductive Films. *J Phys Chem C.* **2007**, *111*. 8377.
- [8] Zyvex Performance Materials. <http://www.zyvexpro.com/> (accedido el 9 de Abril del 2012).
- [9] Balberg, I. Recent developments in continuum percolation. *Philos Mag B* **1987**; *56*(6), 991–1003.
- [10] Ounaies, Z.; Park, C.; Wise, K. E.; Siochi, E. J.; Harrison, J. S. Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 1637.
- [11] Ha, M.; Grady, B. P.; Lolli, G.; Resasco, D. E.; Ford, W. F. Composites of Single-Walled Carbon Nanotubes and Styrene-Isoprene Copolymer Latices. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 446.
- [12] Ramasubramaniam, R.; Chen, J. Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications. *J. Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2928.

- [13] Sandler, J. K. W.; Kirk, J. E.; Kinloch, I. A.; Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer* **2003**, *44*, 5893.
- [14] McNally, T.; Potschke, P.; Halley, P.; Murphy, M.; Martin, D.; Bell, S. E. J.; Brennan, G. P.; Bein, D.; Lemoine, P.; Quinn, J. P. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer* **2005**, *46*, 8222.
- [15] Chavez-Sumarriva, I. Composites of Single-Wall Carbon Nanotubes and Styrene Latexes. Master Thesis, University of Oklahoma, Norman, OK, USA, 2009.
- [16] Wu, S. H.; Pendleton, P. Adsorption of Anionic Surfactant by Activated Carbon: Effect of Surface Chemistry, Ionic Strength, and Hydrophobicity. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *243*, 306.
- [17] Ayranci, E.; Duman, O. Removal of anionic surfactants from aqueous solutions by adsorption onto high area activated carbon cloth studied by in situ UV spectroscopy. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *148*, 75.
- [18] Braunauer, Stephen; Emmet, P. H.; Teller, Edward. Adsorption of gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309.
- [19] Rosen, M. J., *Surfactants and interfacial phenomena*, 3^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons. New Jersey, 2004
- [20] Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids part I. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221.
- [21] Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids part II. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848.
- [22] Lu, Jian Ping. Elastic Properties of Single and Multilayered Nanotubes. *J. Phys. Chem. Solids*, **1997**, *58*, 1649.
- [23] Li, F.; Cheng B. F.; Su, G.; Dresselhaus, M. S. Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*, 3161.
- [24] Yu, Min-Feng. Carbon Nanotubes under Tensile Load strength and Breaking Mechanism of Multiwalled. *Science*, **2000**, *287*, 637-640.
- [25] Seunghun, Hong and Sung, Myung. A flexible approach to mobility. *Nature nanotechnology*, **2007**, *2*, 207.

- [26] Pop, Eric; Mann, David; Wang, Qian; Goodson, Kenneth and Dai, Hongjie. Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. *Nano Letters*, **2006**, *6*, 96-100.
- [27] Wondrous World of Carbon Nanotubes. <http://students.chem.tue.nl/ifp03/> (accedido el 14 de Abril del 2012)
- [28] Chen, J.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C.; Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, **1998**, *282*, 95.
- [29] Chen, J.; Rao, A. M.; Lyuksyutov, S.; Itkis, M. E.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Cohn, R. W.; Eklund, P. C.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E.; Haddon, R. C. Dissolution of Full-Length Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2525.
- [30] Riggs, J. E.; Walker, D. B.; Carroll, D. L. Sun, Y. Optical Limiting Properties of Suspended and Solubilized Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7071.
- [31] Schaefer, D. W.; Brown, J. M.; Anderson, D. P.; Zhao, J.; Chokalingam, K.; Tomlin, D.; Ilavsky, J. Structure and dispersion of carbon nanotubes. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 553.
- [32] Matarredona, O.; Rhoads, H.; Li, Z.; Harwell, J. H.; Balzano, L.; Resasco, D. E. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13357.
- [33] Islam, M. F.; Rojas, E.; Bergey, D. M.; Johnson, A. T.; Yodh, A. G. High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 2.
- [34] Tan, Y. and Resasco D. E. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes of Narrow Diameter Distribution. *Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 14454-14460
- [35] Ramesh, S. ; Ericson, L. M.; Davis, V. A.; Saini, R. K.; Kittrell, C.; Pasquali, M.; Billups, W. E.; Adams, W. W.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. Dissolution of Pristine Single Walled Carbon Nanotubes in Superacids by Direct Protonation. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8794.
- [36] Ausman, K. D.; Piner, R.; Lourie, O.; Ruoff, R. S. Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes: Toward Solutions of Pristine Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*. **2000**, *104*, 8911.

- [37] Maeda, Y.; Kimura, S.; Hirashima, Y.; Kanda, M.; Lian, Y.; Wakahara, T.; Akasaka, T.; Hasegawa, T.; Tokumoto, H.; Shimizu, T.; Kataura, H.; Miyauchi, Y.; Maruyama, S.; Kobayashi, S.; Nagase, S. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles in Nonaqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18395.
- [38] Sun, Y.; Wilson, S. R.; Schuster, D. I. High Dissolution and Strong Light Emission of Carbon Nanotubes in Aromatic Amine Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5348.
- [39] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principios de Analisis Instrumental*, 6^a ed. Thomson Brooks/Cole. Canada, **2006**
- [40] Menendez, J. A.; Illan-Gomez, C. A.; Leon y Leon; Radovic, L. R. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon*. **1995**, *33*, 1655
- [41] Weber, W. J.; Morris, J. C. Kinetics of adsorption on carbon solution. *Journal of Sanitary Engineering*. **1963**, *89*, 31.
- [42] Lagergren, S. About the theory of so called adsorption of soluble substances. *Kugliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*. **1898**, *24*, 1
- [43] Ho, Y. S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **1999**, *34*, 451-465.
- [44] Chien, S. H.; Clayton, W. R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*. **1980**, *44*, 265-268.
- [45] Fava, A.; Eyring H. Equilibrium and kinetics of detergent adsorption a generalized equilibration theory. *Journal of Physical Chemistry*. **1956**, *60*, 890.
- [46] Pavan, P. C.; Crepaldi, E. L.; Gomes, G.A; Valim, J. B. Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength. *Colloids and Surface A*. **1999**, *154*, 399-410.
- [47] Somasundaran, P.; Fuerstenau, D. W. Heat and Entropy of Adsorption and Association of Long-Chain Surfactants at the Alumina Aqueous Solution Interface. *Transactions of the Society of Mining Engineers*. **1972**, *252*, 275-279
- [48] Coughlin, R. W.; Ezra, F. S. Role of Surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environmental Science Technology*. **1968**, *2*, 291-298

- [49] Mattson, J. S.; Mark Jr, H. B.; Malbin, M. D.; Weber Jr, W. J.; Crittenden, J. C. Surface Chemistry of Activated Carbon: Specific Adsorption of phenols. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1969**, 31, 116-130
- [50] Plastermart. <http://www.plastermart.com/upload/Literature/Polymer-Nanocomposites-grow-globally-in-USA.asp?LiteratureID=1262> (accedido el 31 de Octubre del 2012)
- [51] Ulrich G. D. Diseño y Economía de los Procesos de Ingeniería Química. Nueva Editorial Interamericana: Mexico D. F. 1992
- [52] Enciclopedia Británica <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/468716/chemistry-of-industrial-polymers/76391/Ring-opening-metathesis-polymerization> (accedido el 31 de Octubre del 2012)
- [53] Piirma, I.; Kamath, V. R.; Morton, M.; The Kinetics of Styrene Emulsion Polymerization. *Polym. Sci. Ser. B Polym. Chem.* **1975**, 13, 2087
- [54] Capek, I.; Sterically Stabilized Emulsion Polymerization of Styrene. *Polymer Journal*. **2004**, 36, 96
- [55] Chandas, M., *Introduction to Polymer Science and Chemistry: A Problem Solving Approach*, 1st ed.; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, 2006
- [56] Nauman, E., *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scale up*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008

Anexo A

Nivel Laboratorio (Escalamiento de los Datos de Laboratorio):

A continuación se detalla la cantidad de insumos usados para hacer 19,9 g. de nanocompuesto a nivel laboratorio.

Látex de Poliestireno:

La cantidad de insumos para preparar 0,198 L de látex de poliestireno fue de:

Tabla A.1 Cantidad de insumos para preparar 0,198 L de látex de poliestireno

Insumo	Cantidad
Agua	0,18 L
Estireno	0,018 L
SDBS	0,376 g
AIBN (iniciador en la polimerización)	0,2574 g

Nanotubos de carbono de pared simple dispersados en SDBS

La cantidad de nanotubos de carbono de pared simple que se usaron para hacer un compuesto con un 0,5 % en peso fueron:

Tabla A.2 Cantidad de insumos para dispersar nanotubos de carbono de pared simple

Insumo	Cantidad
Agua	0,99 L
Nanotubos de carbono de pared simple	0,099 g
SDBS	2,898 g

Adsorción de SDBS con Carbón Activado Dentro de Membranas Semipermeables

La cantidad de carbón activado necesario para adsorber todo el surfactante fue determinado de la isoterma de adsorción realizada en este trabajo de investigación (tesis) que se muestra en la figura 4.10, de la cual se obtiene el valor de 0,8 (mmoles de SDBS/g de carbón activado). Al valor encontrado se le agrega un factor de seguridad del 20%.

Se determinó la longitud de la membrana semipermeable a usarse con la siguiente información:

Capacidad de las membranas semipermeables: (640 ml /pie)

Densidad del carbón activado: ($\rho=0,25$ g/ml)

Con la información anterior se calculó que la capacidad de la membrana semipermeable es de 5 g de carbón activado / cm de membrana semipermeable (longitud). Una vez obtenido la longitud de la membrana se le agrega 2 cm adicionales donde se van a colocar los clips que sujetan a la membrana semipermeable.

Tabla A.3 Cantidad de insumos para adsorber el SDBS

Insumo	Cantidad
Carbón Activado	14,256 g.
Membranas semipermeables (Longitud)	0,0485 m

Total de Insumos para hacer Nanocompuestos de Poliestireno y Nanotubos de Carbono

La tabla A.4 muestra la cantidad de insumos totales para preparar un compuesto de poliestireno y nanotubos de carbono en la que se incluye todos los insumos anteriormente detallados como: látex de poliestireno, Nanotubos de carbono de pared simple dispersados en SDBS y Adsorción de SDBS con Carbón Activado Dentro de Membranas Semipermeables.

Tabla A.4 Cantidad de insumos para preparar compuestos de poliestireno y nanotubos de carbono a nivel laboratorio y adsorber el SDBS del compuesto.

Insumo	Cantidad
Agua	1,17 L
Estireno	0,018 L
SDBS	3,274 g
AIBN (iniciador en la polimerización)	0,2574 g
Nanotubos de carbono de pared simple	0,099 g
Carbón Activado	13,58 g
Membranas semipermeables (Longitud)	0,0485 m

Con los insumos anteriormente descritos para la fabricación de compuestos de poliestireno y nanotubos de carbono se debería obtener 19,9 g de compuesto pero se obtuvo 19,31 g. Lo que nos dio un rendimiento del 97%.

Nivel Industrial

A continuación se detalla la cantidad de insumos usados para hacer 2359 g (1 batch) de compuesto de poliestireno y nanotubos de carbono (rendimiento 97%).

Látex de Poliestireno:

Los insumos que se utilizaron para hacer 24,2 L de látex de Poliestireno fueron de:

Tabla A.5 Cantidad de insumos para preparar 24,2 L de látex de poliestireno

Insumo	Cantidad
Agua	22 L.
Estireno	2,2 L.
SDBS	45,999 g.
AIBN (iniciador en la polimerización)	31,46 g

Nanotubos Dispersados en SDBS

La cantidad de nanotubos de carbono de pared simple que se usaron para hacer un compuesto de poliestireno con nanotubos de carbono de pared simple con un 0,5 % en peso de nanotubos de carbono a nivel industrial fueron:

Tabla A.6 Cantidad de insumos para dispersar nanotubos de carbono de pared simple a nivel industrial

Insumo	Cantidad
Agua	121 L
Nanotubos de carbono de pared simple	12,1 g
SDBS	354,191 g

Absorción de SDBS con Carbón Activado

La tabla A.7 muestra la cantidad de insumos para adsorber el SDBS.

Tabla A.7 Cantidad de insumos para adsorber el SDBS a nivel industrial

Insumo	Cantidad
Carbón Activado	1742,4 g
Membranas semipermeables (Longitud)	3,5 m

Total de Insumos para hacer Nanocompuestos de Poliestireno y Nanotubos de Carbono

La tabla A.8 muestra la cantidad de insumos totales para preparar compuestos con un rendimiento del 97%.

Tabla A.8 Cantidad de insumos para preparar compuestos de poliestireno y nanotubos de carbono a nivel industrial y adsorber el SDBS del compuesto.

Insumo	Cantidad
Agua	143 L
Estireno	2,2 L
SDBS	400,194 g
AIBN (iniciador en la polimerización)	31,46 g
Nanotubos de carbono de pared simple	12,1 g
Carbón Activado	1742,4 g
Membranas semipermeables (Longitud)	3,5048 m

Anexo B

Cálculos Realizados para el Diseño de Equipos

Diseño del Reactor

El tipo de reactor que se va a utilizar es batch y el material a utilizarse es vidrio.

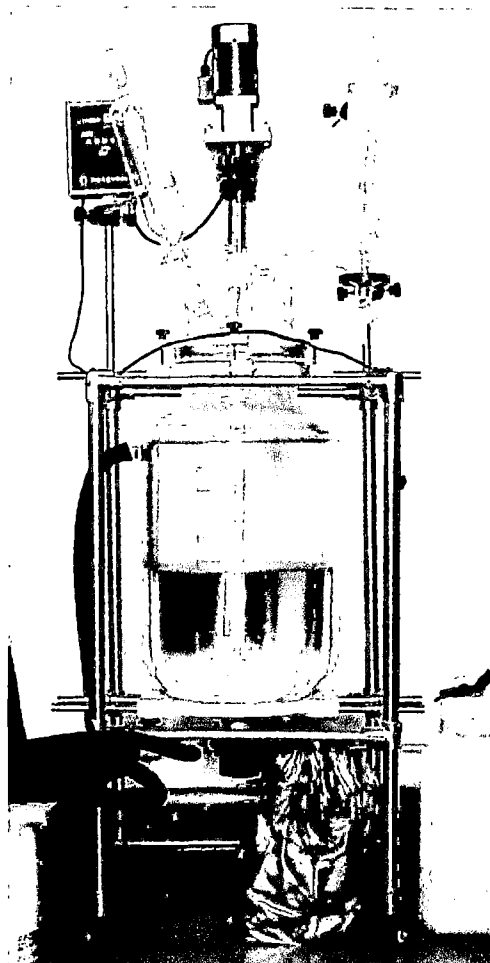


Figura B.1 Reactor de Vidrio (30 L)

Mecanismo de la reacción:

La polimerización se inicia cuando el iniciador (AIBN) migra hacia una micela y reacciona con una molécula del monómero (estireno). El monómero migra de las gotas de monómero grande hacia las micelas para sostener la polimerización. En promedio hay un radical por micela. Debido a esto no hay mucha competencia para el monómero entre las

cadena de crecimiento en las micelas. Prácticamente todo el monómero se consume en la polimerización por emulsión; es decir el látex puede ser usado sin purificación.

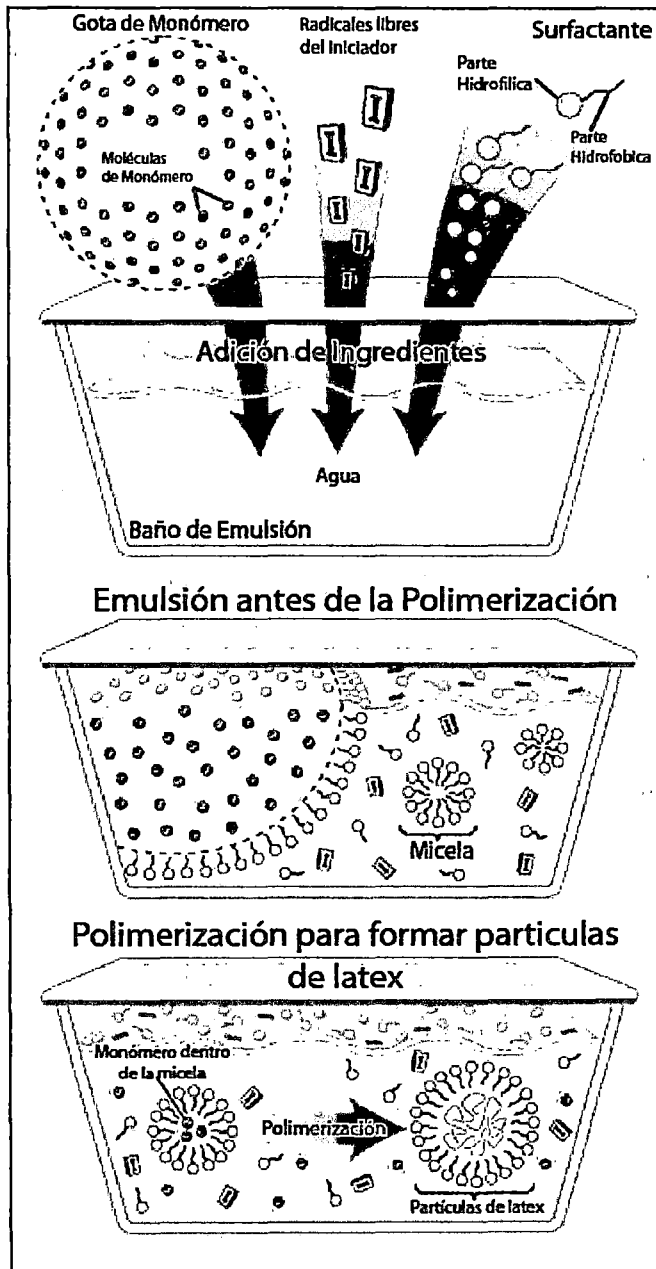


Figura B.2 Mecanismo de reacción de la polimerización [52]

Cinética de la Polimerización por Emulsión

Diversos investigadores han estudiado la cinética de la reacción de la polimerización por emulsión del estireno [53, 54] y han encontrado la siguiente relación:

$$-\frac{d[M]}{dt} = r_p$$

$$r_p = k_p \cdot [M]^a \quad \text{B-1}$$

Donde:

r_p : velocidad de polimerización

k_p : constante de velocidad de propagación

$[M]$: concentración del monómero (estireno)

a : orden de la reacción que varía entre 0,91 y 1 [53, 54].

Además estos investigadores han encontrado que los valores típicos de la conversión de la polimerización por emulsión del estireno varían entre 0,8 y 9.

Para modelar el reactor primero vamos a validar esta ecuación con los datos experimentales para este sistema en particular.

Para un reactor Batch se tiene:

$$-\frac{dM}{dt} = r_p \cdot V$$

Además:

$$M = M_o(1 - X) \quad \text{B-2}$$

Entonces:

$$-\frac{d(M_o - M_o X)}{dt} = r_p \cdot V$$

$$M_o \cdot \frac{dX}{dt} = r_p \cdot V$$

B-3

Vamos a usar un orden de reacción de 0,91 y una conversión de 0,8; vamos a comprobar esta ecuación con los datos experimentales de laboratorio

Los ingredientes que se utilizaron para hacer 0,198 L de látex de Poliestireno fue de:

Tabla B.1 Cantidad de insumos para hacer compuestos a nivel laboratorio

Insumo	Cantidad
Agua	0,18 L.
Estireno	0,018 L.
SDBS	0,376 g.
AIBN	0,2574 g

Datos adicionales:

$$\rho_{\text{estireno}} = 0,91 \text{ g/cm}^3$$

$$[\text{SDBS}] = 6 \text{ mM}$$

$$W_{\text{estireno}} = 18 \text{ cm}^3 \times 0,91 \text{ g/cm}^3 = 16,38 \text{ g}$$

$$[M_o] = \frac{\left(\frac{W}{PM}\right)}{V} \quad [M_o] = \frac{\left(\frac{16,38 \text{ g}}{104,15 \text{ g/mol}}\right)}{0,18 \text{ L}}$$

$$[M_o] = 0,87 \text{ M}$$

Reemplazando la ecuación B-1 y B-2 en B-3 se obtiene:

$$M_o dX = k_p \cdot [M]^{0,91} \cdot V$$

$$M_o dX = k_p \cdot ([M_o](1-X))^{0,91} \cdot V$$

$$\frac{1}{V} (M_o)^{0,09} \int_0^{0,8} \frac{1}{(1-X)^{0,91}} dX = k_p \cdot \int_0^t dt$$

Reemplazando los valores obtenidos:

$$Kp = 1,48 * 10^{-4} \frac{L}{mol} \cdot \frac{1}{s}$$

Seguidamente hallamos el Rp:

$$r_p = k_p \cdot [M]^{0,91}$$

Pero $M = M_o(1 - X)$

$$M = 0,87(1 - 0,8) = 0,174$$

$$R_p = 0,3 * 10^{-4} \frac{mol}{L} \cdot \frac{1}{s}$$

Este valor de la velocidad de reacción ($R_p = 0,3 * 10^{-4} \text{ (mol.L}^{-1} \cdot \text{S}^{-1})$) es comparable a lo que otros investigadores han encontrado en procesos similares [53, 54].

Calculo del volumen del Reactor:

Reactor para la Polimerización por Emulsión:

El reactor que se va a dimensionar es para la polimerización por emulsión del estireno. La polimerización por emulsión siempre se realiza por medio de radicales libres. Una gran ventaja de la polimerización por emulsión es que la reacción es muy fácil de controlar, la agitación del reactor se facilita debido a la baja viscosidad del agua y del estireno; otra ventaja es que el calor exotérmico de la polimerización se puede remover fácilmente debido a que el agua actúa como disipador de calor [55].

Para escalar el reactor desde una escala a nivel laboratorio a una escala industrial tenemos que tener algunas consideraciones como por ejemplo si la reacción es rápida y muy exotérmica, en el caso de la polimerización por emulsión es una reacción lenta; y no es muy exotérmica por que se usa una temperatura entre 65 °C y 75 °C por lo que no tendríamos muchos problemas de seguridad al escalar el reactor.

Seguidamente se muestra los componentes para la polimerización por emulsión a escala industrial:

Tabla B.2 Cantidad de insumos para hacer compuestos a nivel industrial

Insumo	Cantidad	Densidad (g/cm ³)	Volumen (L)
Agua	22 kg	1 g/cm ³	22 L
Estireno	2,002 kg	0,91 g/cm ³	2,2 L
SDBS	45,999 g		
AIBN	31,46 g		
Volumen del Reactor			24,2 L

Considerando un factor de seguridad del 20% se obtiene un reactor de volumen total igual a 29,04 L. Vamos a utilizar un reactor comercial de 30 L. Debido a que es mas barato comprar un reactor listo que mandar a hacer uno nuevo.

Según los datos del Fabricante se tiene las siguientes dimensiones del reactor de 30L.

Volumen total = 30 L (0,03 m³)

D = 0,315 m

H = 0,38 m

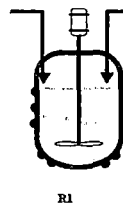


Figura B.3 Dimensiones del reactor R1

Reactores para el mezclado del látex de poliestireno con la solución de nanotubos de carbono

Después de realizar la polimerización por emulsión se procede a mezclar los 24,2 litros de látex de poliestireno con los nanotubos de carbono sonicados a una proporción de 0,5 wt%. Lo que nos da un volumen total de 145,2 Litros de solución de nanocompuestos, para evitar problemas de transferencia de masa en la absorción, decidimos dividir este volumen en 3 partes iguales y se uso 3 reactores de 50 Litros en paralelo (R2, R3 y R4). El tiempo de mezclado fue de 4 horas.

Volumen total de cada reactor= 50 L ($0,05 \text{ m}^3$)

$D = 0,36 \text{ m}$

$H = 0,49 \text{ m}$

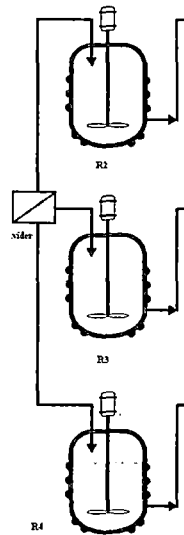


Figura B.4 Dimensiones de los reactores (R2, R3, R4)

Reactores para la absorción de SBDS con carbón Activado

Después de mezclarse el nanocompuesto en los Reactores 2, 3 y 4 se procede a la eliminación del surfactante SDBS con carbón activado, para eso se coloca el carbón activado dentro de las membranas semipermeables; seguidamente las membranas semipermeables con el carbón activado dentro de ellas es colocado dentro de los Reactores 5, 6 y 7 y se procede a la absorción del SDBS con el carbón activado; este proceso dura aproximadamente 24 horas.

Volumen total de cada reactor= 50 L ($0,05 \text{ m}^3$)

$D = 0,36 \text{ m}$

$H = 0,49 \text{ m}$

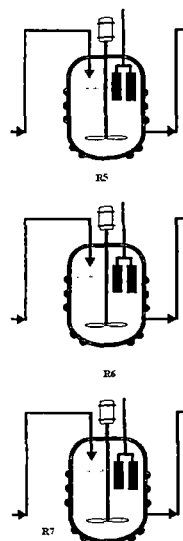


Figura B.5 Dimensiones de los reactores (R5, R6, R7)

Reactores para la evaporación del agua

Una vez que se ha absorbido la mayor cantidad de SDBS posible según la isoterma de adsorción determinada (ver figura 4.10) se procede a colocar la solución de nanocompuestos en los reactores 8, 9 y 10 que tienen una chaqueta de calentamiento eléctrica y a continuación se evapora la mezcla con agitación lenta a una temperatura entre 90 y 100 °C, el proceso de evaporación dura aproximadamente 24 horas.

Volumen total de cada reactor= 50 L (0,05 m³)

D = 0,36 m

H = 0,49 m

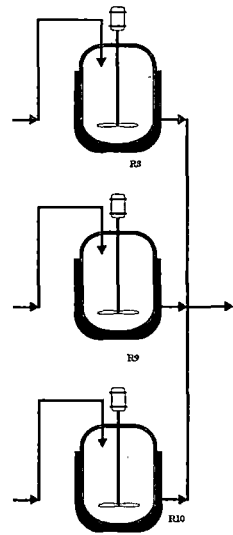


Figura B.6 Dimensiones de los reactores (R8, R9, R10)

Anexo C

Cálculos Realizados para los Equipos Auxiliares

Diseño del Agitador del Reactor

Vamos a determinar la velocidad de agitación en el reactor con la siguiente relación [56]:

$$\frac{(N_I)_{grande}}{(N_I)_{pequeño}} = S^{-2/9} \quad [C-1]$$

Donde:

N_I = velocidad de agitación

S = Factor de escalamiento

Reactor para la Polimerización por Emulsión: (R1)

Hallando el factor de escalamiento (S):

$$S = \frac{V_{escala.grande}}{V_{unidad.piloto}} \quad [C-2]$$

$$S = \frac{24,2L}{0,198L}$$

$$S = 122,22$$

$$(N_I)_{pequeño} = 350RPM$$

Entonces:

$$(N_I)_{grande} = 120,4RPM$$

Calculo de la Potencia del motor del agitador

$$P = \frac{Np.n^3.Da^5.\rho}{gc} \quad [C-3]$$

$$NRe = \frac{n.Da^2.\rho}{\mu} \quad [C-4]$$

Donde:

$$n = \text{RPS} (120,4/60 = 2)$$

$$Da = \text{diámetro de la paleta} (0,16 \text{ m})$$

$$\rho = \text{densidad del fluido promedio (poliestireno y agua)} (1000 \text{ kg/m}^3)$$

$$\mu = \text{viscosidad del fluido} (1\text{cp} = 0,001 \text{ kg/(m.s)})$$

$$NRe = 20000$$

$$Np = 6$$

$$P = 5,033 \text{ W}$$

Reactores para el mezclado, adsorción y evaporación: (R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10)

Hallando el factor de escalamiento (S):

$$S = \frac{V_{\text{escala.grande}}}{V_{\text{unidad.piloto}}}$$

$$S = \frac{48,4L}{0,17985L}$$

$$S = 269,11$$

$$(N_I)_{\text{pequeño}} = 250RPM$$

Entonces:

$$(N_I)_{\text{grande}} = 72RPM$$

Calculo de la Potencia del motor del agitador

$$P = \frac{Np.n^3.Da^5.\rho}{gc}$$

$$NRe = \frac{n.Da^2.\rho}{\mu}$$

Donde:

$$n = \text{RPS} (72/60 = 1,2)$$

$$Da = \text{diámetro de la paleta} (0,18 \text{ m})$$

ρ =densidad del fluido (1000 kg/m³)

μ = viscosidad del fluido (1cp=0,001 kg/(m.s))

$$N_{Re} = 17280$$

$$N_p = 6$$

$$P = 1,96 \text{ W}$$

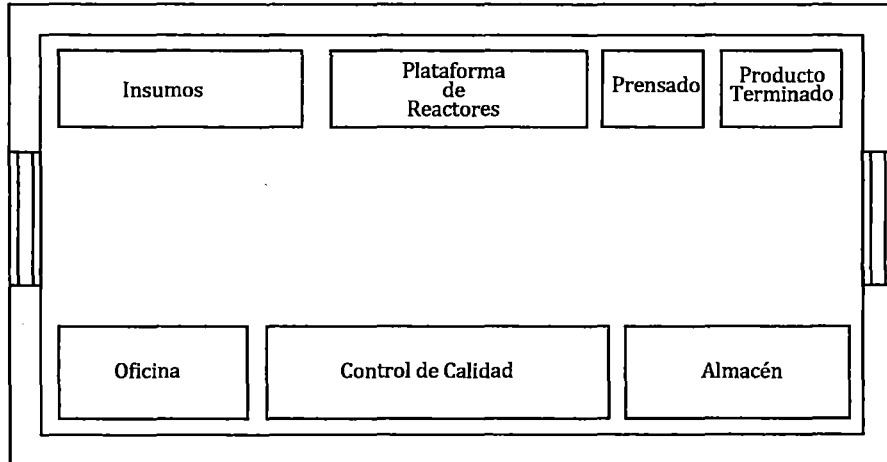
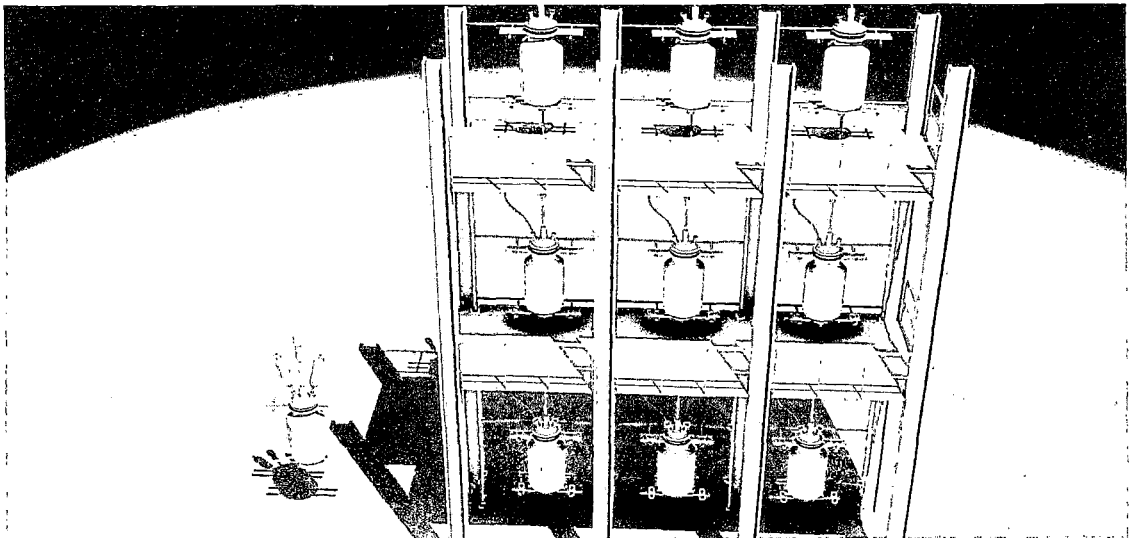
Anexo D**Área Requerida y Disposición de los Equipos en la Planta**Figura D.1 Disposición de la Planta (380 m²)

Figura D.2 Plataforma de Reactores