



UNIVERSIDAD DE CHILE -FACULTAD DE CIENCIAS- ESCUELA DE CIENCIAS
AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

**Remoción de Cr(VI) utilizando poli(4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada con diferentes
bromuros de alquilo. Evaluación de procesos que permitan la recuperación y reutilización
de la fase sorbente**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los
requisitos para optar al Título De Químico Ambiental

Simón Castro Volpato

Director: Dr. Carlos R. Rojas-Romo

Directora: Dra. Marcela Urzúa

Enero, 2024

Santiago - Chile



UNIVERSIDAD DE CHILE -FACULTAD DE CIENCIAS- ESCUELA DE CIENCIAS
AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

Informe de Aprobación de Seminario de Título

Se informa a la Escuela de Ciencias Ambientales y Biotecnología de la Facultad de Ciencias de
la Universidad de Chile, que el Seminario de Título, presentado por

Simón Castro Volpato

**Remoción de Cr(VI) utilizando poli(4-vinilpiridina) N-alkil cuaternizada con diferentes
bromuros de alquilo. Evaluación de procesos que permitan la recuperación y reutilización
de la fase sorbente**

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para
optar al Título de Químico Ambiental

Director Seminario de Título: Dr. Carlos Rojas.

Codirectora Seminario de Título: Dra. Marcela Urzúa

Comisión Revisora y Evaluadora

Presidenta de la Comisión: Dra. Valeria Villalobos

Evaluador: Dr. Ángel Leiva

Santiago de Chile, 2024

Biografía



Soy Simón Castro Volpato (a la izquierda en la foto), dragón de metal nacido en junio del 2000, año marcado aún antes de suceder por la histeria gringa del Y2K, pero que lo único que se ha significado para mi es la facilidad para recordar mi edad.

Desde pequeño fui curioso y durante todo mi crecimiento y desarrollo estuve cambiando de sueños sobre lo que quería hacer una vez creciera, pero cerca de la edad límite para esa decisión me di cuenta (por suerte) que la verdad sólo quería perseguir el saber muchas cosas, cualquiera fuera la forma que tomase esto, y suspiré de alivio sabiendo que sería feliz en cualquier carrera científica. Lo cual no fue así, claramente, ya que a medida que avancé en mis estudios le agradecí al destino haber estudiado química ambiental, minimizando lo más posible cualquier mención a la biología o la física.

En fin, me gusta mucho la investigación, pero soy feliz haciendo varias cosas: juego computador, veo animé y leo manga, a veces hago deporte, hoy en día tengo una racha de 800+ días en Duolingo (日本語を勉強する), fui scout, intento dibujar a veces y soy obsesivo cuando me interesa algo. Me gusta pensar que mis profesores me ven como alguien con potencial, pero solo ell@s sabrán si es así.

Para más información, no duden en contactarme, la verdad es que me encanta hablar de mí.

Simón Castro Volpato.

Dedicatoria y Agradecimientos

Mucho que agradecer y una sola plana para hacerlo. Primero agradecer al profesor Carlos Rojas por ser todo lo que espero de un docente y permitirme llegar donde estoy, tanto directa como indirectamente. Agradecer a la Isa, cuya presencia y compañía hicieron por mi salud mental casi tanto como Nahuel y Lulú. Agradecer también a mis compañeros y compañeras de laboratorio, que claramente han marcado y siguen marcando lo que han sido grandes años de mi vida, nunca estuve tan feliz de ir a un lugar 5 días a la semana como lo he estado de venir al laboratorio de analítica. Agradecer a mis amigos y amigas que han decidido prestarme un poquito de sus vidas para que yo sea feliz y esté acompañado. Agradecer tremendamente a mi familia y Anita, que nunca han dudado ni por un momento de mí y han sido el impulso más importante para hacer lo que he querido y aprender en el camino. Agradecer a mi directora de seminario Marcela Urzúa, a profesores, profesoras y todas las personas que me ha ayudado en estos 5 años que, aunque no del todo, culminan aquí.

Mencionar y agradecer a los proyectos PAI 771990012 y FONDECYT N 1231631 por los cuales ha sido posible realizar esta investigación.

Quiero dedicar esto y agradecer especialmente al Mati Vander, la persona potencialmente más responsable de que yo esté aquí escribiendo esto.

Agradecer profunda y tremendamente a todos los gigantes que prestaron sus hombros para que este pequeño ser humano pudiese ver por encima de las nubes.

Índice de contenidos

Biografía	ii
Dedicatoria y Agradecimientos	iii
Índice de contenidos	iv
Índice de tablas	vii
Índice de figuras	viii
Resumen	1
Abstract.....	3
1. Introducción.....	5
1.1. Antecedentes Generales.....	5
1.1.1. Metales Pesados.....	5
1.1.2. Contaminación por MsP.....	5
1.1.3. Fuentes de contaminación de matrices acuosas por MsP	6
1.1.4. Métodos de remoción de MsP en matrices acuosas	6
1.2. Antecedentes Específicos	7
1.2.1. Cromo y su toxicidad.....	7
1.2.2. Fuentes de contaminación de Cr(VI).....	8
1.2.3. Metodologías de remoción de Cr(VI) de matrices acuosas	9
1.3. Poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de alquilo como matriz adsorbente	10
1.3.1. Potencial de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de alquilo como matriz adsorbente de CrO_4^{2-}	10

1.3.2. Potencial reutilización de la P4VPy-C ₈ como matriz adsorbente.....	11
1.4 Magnetización de P4VPy-C _n	11
1.5. Implementación de P4VPy-C _n como matriz adsorbente en columna.....	12
1.6. Objetivos de Investigación	13
1.6.1 Objetivos Generales.....	13
1.6.2 Objetivos Específicos	13
2. Materiales y Métodos	15
2.1. Materiales	15
2.2. Equipos	16
2.3. Preparación del material de laboratorio.....	16
2.4. Síntesis FeNPs	16
2.5. Síntesis P4VPy-C _n	17
2.6. Magnetización P4VPy-C _n	18
2.7. Método de determinación de Cr(VI) por espectrofotometría UV-Vis	19
2.8. Parámetros para las pruebas por agitación en <i>batch</i>	20
2.9. Comparación de la eficiencia de remoción de Cr(VI) acuoso entre los diferentes PE por agitación en <i>batch</i>	21
2.10. Construcción de columnas adsorbentes rellenas con P4VPy-C _n	21
2.10.1 Optimización de relleno de columnas para maximizar la eficiencia de remoción de Cr(VI)	21
2.10.2 Construcción de columnas para pruebas de eficiencia de remoción de P4VPy-C _n ...	22

2.11.	Comparación de la eficiencia de remoción de Cr(VI) entre las diferentes P4VPy-C _n en columna.....	23
2.12.	Estudios de reutilización de P4VPy-C ₁₂ /FeNPs por agitación en batch.....	23
2.13.	Estudios de reutilización de los P4VPy-C ₈ /CA en columna	24
3.	Resultados y Discusión.....	25
3.1.	Determinación de eficiencia de remoción de Cr(VI) utilizando P4VPy-C _n y P4VPy-C _n /FeNPs por agitación en <i>batch</i>	25
3.2.	Optimización del relleno de las columnas adsorbentes de P4VPy-C _n	27
3.3.	Determinación de eficiencia de remoción de Cr(VI) de P4VPy-C _n en columna.....	29
3.4.	Comparación de la eficiencia de remoción de Cr(VI) utilizando P4VPy-C _n /CA en columna y P4VPy-C _n /FeNPs por agitación en <i>batch</i>	32
3.5.	Estudio de la reutilización de P4VPy-C ₈ /CA para la remoción de Cr(VI) acuoso por columna	34
3.6.	Estudio de reutilización de P4VPy-C ₁₂ /FeNPs para la remoción de Cr(VI) por agitación en <i>batch</i>	38
4.	Proyecciones de la investigación.....	40
5.	Conclusiones.....	41
6.	Bibliografía.....	43
	Anexos.....	48
	Anexo Tablas.....	48
	Anexo Figuras	49

Índice de tablas

Tabla 1. Parámetros óptimos para la remoción de Cr(VI) utilizando P4VPy-C _n por agitación en batch.	20
Tabla 2. Parámetros de relleno de columnas adsorbentes de Cr(VI).....	22
Tabla 3. Eficiencia de remoción de CrO ₄ ²⁻ según alquilo de cuaternización y estado de magnetización.....	26
Tabla 4. Eficiencia de remoción de Cr(VI) acuoso utilizando columnas rellenas con P4VPy-C _n /CA	30
Tabla 5. Comparación de la eficiencia de remoción entre las distintas implementaciones de la P4VPy-C _n	32
Tabla A6. Resumen de ANOVA realizado para determinar la significancia en la diferencia en la eficiencia de remoción entre las diferentes matrices magnetizadas.	48
Tabla A7. Eficiencia de remoción de iones de Cr(VI) para diferentes mezclas de P4VPy-C ₈	48

Índice de figuras

Figura 1. Estructura de 4-vinilpiridina (A), poli(4-vinilpiridina) (B) y poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de alquilo (C).	10
Figura 2. Reacción general de poli(4-vinilpiridina) con bromuro de alquilo para sintetizar poli(4-vinilpiridina) cuaternizada.	18
Figura 3. Curvas de calibrado para el cálculo de concentraciones de Cr(VI) entre (a) 0,5 y 6 mg/L con método de DPC, y (b) 5 y 75 mg/L con método de medición directa.	20
Figura 4. Comparación entre la eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} de la mezcla de P4VPy-C ₈ y diferentes materiales con mejor afinidad por matrices acuosas que el PE. Datos graficados a partir de los resultados presentados en la Tabla A7 del anexo.....	28
Figura 5. Comparación en la eficiencia de remoción de Cr(VI) acuoso de la mezcla de P4VPy-C ₈ /CA en distintas razones másicas de CA:P4VPy-C ₈	29
Figura 6. Eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} utilizando diferentes P4VPy-C _n /CA. Condiciones: 0,079 mmol P4VPy-C _n y 18 mg de CA.....	31
Figura 7. Eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} utilizando los cuatro PE estudiados según su aplicación: agitación en batch sin modificar y modificados con FeNPs y su aplicación en columnas adsorbentes con CA.	33
Figura 8. Remoción de CrO_4^{2-} por columnas adsorbentes rellenas con P4VPy-C ₈ /CA luego de hasta 30 ciclos de uso, a diferentes concentraciones iniciales de contaminante.	35
Figura 9. (A) Masa de CrO_4^{2-} desorbida de la matriz de P4VPy-C ₈ /CA según el volumen de NaOH pasado a través de la columna adsorbente. (B) Magnificación de los puntos entre 5 y 40 mL de NaOH en el eje x de la gráfica, para notar que sigue existiendo una disminución en la masa desorbida a un orden de magnitud menor.....	36

Figura 10. CrO_4^{2-} recuperado luego de desorción con un volumen de NaOH por columna y posterior remojo en solución de NaOH 0,1 mol/L por 6 días.....	37
Figura 11. Remoción de CrO_4^{2-} por P4VPy-C12/FeNPs por agitación en batch, luego de hasta 7 ciclos de limpieza y remoción, utilizando diferentes concentraciones de NaOH.	39
Figura 12. Prueba de la presencia de especies de Cr(VI) en solución luego la remediación de 10 mL de CrO_4^{2-} 500 mg/L y el consecutivo lavado con NaOH hasta 19 veces. El color magenta evidencia la presencia de especies de Cr(VI).	39
Figura A13. Distribución porcentual de especies de Cr(VI) en matrices acuosas en función del pH, a concentraciones de 1 mmol/L.	49
Figura A14. Esquema de la estructura de columnas adsorbentes.....	50
Figura A15. Espectro de absorción del complejo DPC-Cr(III).	51
Figura A16. Espectro de absorción de cromato a pH ácido.	51

Resumen

La poli(4-vinilpiridina) N-alkil cuaternizada con bromuro de alquilo (P4VPy-Cn) ha demostrado ser eficaz como matriz adsorbente en la retención de iones y óxidos metálicos en matrices acuosas, destacando su capacidad de remover Cr(VI). En base a esto, se propone estudiar el efecto de la cadena lateral contenida en la poli(4-vinilpiridina) N-alkil cuaternizada con bromuro de hexilo, octilo, decilo y dodecilo en la eficiencia de remoción de Cr(VI) en matrices acuosas, según su aplicación por agitación en *batch* y en columna. También se evaluaron métodos de recuperación del sorbente mediante su magnetización y recuperación con un imán, y su retención en columna para su reutilización.

Los resultados demuestran que la eficiencia de remoción de Cr(VI) en matrices acuosas es dependiente del largo de la cadena lateral contenida en la P4VPy-Cn cuando se realiza por agitación en *batch*; a mayor largo de cadena, mayor eficiencia de remoción de Cr(VI). En tanto, no se observó esta relación cuando la remoción de Cr(VI) se llevó a cabo por columna.

Para la evaluación de los métodos de recuperación del sorbente, se sintetizaron nanopartículas de hierro ferromagnéticas Fe₃O₄ (FeNPs) que fueron mezcladas con las P4VPy-Cn para su magnetización. Paralelamente, se construyeron columnas rellenas de P4VPy-Cn optimizadas para una correcta interacción con la fase acuosa que contiene Cr(VI). Ambos métodos permitieron una eficiente recuperación del sorbente.

Para la optimización mencionada, previo a la construcción de las columnas se evaluó el uso de materiales sólidos hidrofílicos como carbón activado, sílica y alúmina mezclados con P4VPy-Cn. El mejor sistema para la aplicación eficiente de las columnas fue la mezcla de carbón activado (CA) y P4VPy-Cn en una proporción 1:1 en masa.

Los métodos de agitación en *batch* y en columna fueron aplicados para 10,0 mL de disolución acuosa con una concentración de 500 mg/L de CrO_4^{2-} . La eficiencia de remoción de estos sistemas fue determinada por espectrofotometría. Los resultados mostraron que el método de agitación en *batch* es más eficiente que la aplicación en columnas para la remoción de Cr(VI). Se observó que la P4VPy-C12/FeNPs fue la matriz más eficiente, presentando una remoción de un 98,5%, y el promedio de remoción utilizando los sistemas P4VPy-Cn/FeNPs en agitación en *batch* fue de 96,4%. Por otro lado, el promedio de remoción fue de 70,3% en columnas rellenas con P4VPy-Cn/CA, un 26,1% menor que el método de agitación en *batch*.

Por otra parte, el estudio del proceso de limpieza de P4VPy-Cn/FeNPs por agitación en *batch* y P4VPy-Cn/CA en columna para su reutilización se realizó usando hidróxido de sodio (NaOH) como desorbente luego de la remoción de Cr(VI).

La eficiencia de reutilización de las matrices se determinó según el método en que fueran aplicadas para la remoción de Cr(VI). Ambos métodos presentaron una disminución en la eficiencia de remoción cuando se reutilizaron los sistemas adsorbentes. Aun así, se observó que la remoción en columnas es más eficiente para la reutilización de la matriz que la agitación en *batch*, presentando una pérdida de eficiencia de remoción un 29,4% menor que esta última luego de siete ciclos de uso.

Abstract

Poly(4-vinylpyridine) N-Alkyl quaternized with alkyl bromides (P4VPy-Cn) has been used as a sorption matrix in the retention of metallic ions and oxides present in aqueous matrices, particularly Cr(VI). Based on these studies, in this title seminar, the effect of the lateral chain contained in poly(4-vinylpyridine) N-Alkyl quaternized with hexyl, octyl, decyl and dodecyl bromides on the removal efficiency of aqueous Cr(VI) was studied, both for batch and column removal. Methods for sorbent recovery by its magnetization and its recovery using a magnet and column retention were evaluated for the reuse of the sorbent.

Results show that the efficiency of aqueous Cr(VI) removal depends on the length of the side chain contained in P4VPy-Cn when this removal is conducted in batch shaking: the longer the side chain, the better the removal efficiency. No such relation was found when the removal was performed using columns.

To evaluate the sorbent recovery methods, ferromagnetic iron nanoparticles of Fe_3O_4 (FeNPs) were synthesized and mixed with P4VPy-Cn for its magnetization. These magnetic polyelectrolytes were used to remove aqueous Cr(VI) by batch shaking. At the same time, P4VPy-Cn filled columns were built and optimized for a correct interaction with the aqueous phase which contains the Cr(VI) species to remove. Both methods were found to allow an efficient recovery of the sorbent.

For the optimization process mentioned above, before the construction of the columns, the use of hydrophilic solid materials mixed with P4VPy-Cn was evaluated. These materials were activated charcoal, silica gel and aluminum(III) oxide. The best blend for the efficient application of columns among these was a 1:1 mass ratio of activated charcoal and P4VPy-Cn.

Both batch shaking removal and column removal were applied to remove aqueous Cr(VI) from 10,0 mL of a 500 mg/L CrO_4^{2-} solution. The concentration of CrO_4^{2-} was later determined in the samples after the removal processes by spectrophotometric methods. The efficiency of Cr(VI) removal by batch shaking was observed to be higher than that of column removal. Among these matrices, P4VPy-C12/FeNPs was the most efficient, with 98,5% removal efficiency, and the average for the P4VPy-Cn/FeNPs systems in batch shaking was 96,4%. The removal efficiency of the columns was, on average, 70,3%. Column removal was 26,1% lower than the removal by batch shaking.

The cleaning and reuse of the sorbents using sodium hydroxide (NaOH) as an ionic interchanger of the adsorbed Cr(VI) species in the polyelectrolytes was studied and analyzed. Furthermore, the reuse efficiency of the matrices according to their application method was investigated.

The reuse potential and efficiency of the matrices was determined according to the method in which they were applied. Both methods showed a decrease in the removal efficiency when reusing the sorbent systems. The application in columns was more efficient for the sorbent reuse than batch shaking. After seven cycles, this method exhibited a 29,4% lower efficiency loss compared to batch shaking.

1. Introducción

1.1. Antecedentes Generales

1.1.1. Metales Pesados

El concepto de “metales pesados” (MsP) se ha utilizado ampliamente para referirse a un grupo de elementos químicos metálicos con una densidad suficientemente alta (generalmente se habla de un mínimo de 5 g cm^{-3} (Järup, 2003)) y potencial toxicológico y/o ecotoxicológico elevado. Esto último ha causado que elementos no metálicos, como el As (un metaloide por definición), sean clasificados dentro de este mismo grupo, mientras cumplan con las características de densidad y toxicidad. Así, el término de “metal pesado” se ocupa de manera general para referirse a elementos químicos que cumplan en cierto grado con las características mencionadas.

De esta manera, no existe una convención para definir científicamente lo que es un MsP, provocando problemas asociados a la precisión y consistencia en legislación, regulaciones y divulgación científica, entre otros (Duffus, 2002).

En esta investigación, entonces, se considerarán los MsP como aquellos elementos de alta densidad ($>5 \text{ g/cm}^3$) que presentan irrefutablemente potencial toxicológico para los humanos y/o para los ecosistemas.

1.1.2. Contaminación por MsP

Los MsP son considerados elementos traza en varias matrices ambientales. Aún con una baja concentración general en la corteza terrestre ($<100 \text{ mg/Kg}$ en casi todos los casos) (Rudnick & Gao, 2013), su alta persistencia les permite transportarse hacia diferentes matrices y acumularse en diferentes lugares y ecosistemas. Debido a las diversas actividades antropogénicas que promueven su liberación desde la corteza continental, la presencia de estos contaminantes es hoy prácticamente de una escala global (Selvi y col., 2019).

La toxicidad y ecotoxicidad de los MsP a nivel biológico se basa principalmente en efectos que producen directamente sobre las células de los organismos, afectando organelos u otros componentes celulares, y enzimas involucradas en el metabolismo y la reparación de daños de tejidos. Además, algunos MsP pueden causar daño directo al ADN, implicando un potencial carcinogénico u otros tipos de genotoxicidad (Tchounwou y col., 2012; Wang & Shi, 2001).

Los MsP pueden estar biodisponibles y tienden a bioacumularse a través de los niveles tróficos (Abalaka y col., 2020). Por otra parte, son contaminantes no biodegradables (Qasem y col., 2021).

1.1.3. Fuentes de contaminación de matrices acuosas por MsP

Históricamente, las concentraciones de MsP en matrices ambientales han sido estables y bajas. Éstos, por lo general, aparecen de manera natural por medio de procesos geológicos de meteorización de la parte superior de la corteza terrestre u otros procesos naturales de este tipo, pero la actividad antropogénica, especialmente la explotación minera y la actividad industrial, ha introducido una importante fuente de estos contaminantes a las diferentes componentes del medio ambiente.

Las matrices ambientales acuosas han sido afectadas por esta nueva fuente de emisión de contaminantes, demostrado en un aumento en la concentración total de MsP entre las décadas de 1970 y 2010 en cuerpos de agua dulce superficiales a nivel global (Zhou y col., 2020). Estudios indican que, aunque en el pasado fueron la explotación minera y manufactura industrial las principales fuentes antropogénicas de contaminación de MsP, hoy se unen el mal manejo de desechos y el uso de fertilizantes y pesticidas a aquellas fuentes (Zhou y col., 2020).

1.1.4. Métodos de remoción de MsP en matrices acuosas

La remoción de MsP de matrices acuosas -especialmente aquellas altamente contaminadas como las aguas residuales industriales o mineras- ha sido un campo ampliamente estudiado por la

urgencia de encontrar formas de remediación de la contaminación por éstos dada su falta de capacidad de degradarse de manera natural.

Entre los principales métodos de remoción de MsP se encuentran métodos basados en adsorción, en filtración (i.e. por membrana, microfiltración, osmosis inversa, entre otros), en procesos químicos (como precipitación, coagulación, flotación) y aquellos basados en procesos electroquímicos (intercambio iónico, redox) (Qasem y col., 2021). La aplicación y eficiencia de cada uno de los métodos mencionados depende del analito específico a tratar, las condiciones fisicoquímicas de la matriz y la concentración inicial del metal, además de tener diferentes costos, potencial de automatización e impacto medioambiental (Fu & Wang, 2011). Según la literatura consultada, los métodos más utilizados para la remoción de MsP de aguas residuales son aquellos basados en adsorción y filtración, por su bajo costo de implementación y de operación y una alta versatilidad en el sorbente a utilizar, con diferentes ventajas y desventajas.

1.2. Antecedentes Específicos

1.2.1. Cromo y su toxicidad

El cromo (Cr) es el elemento número 24 de la tabla periódica y se clasifica como un metal. Es un elemento natural que en solución acuosa puede existir en varios estados de oxidación, pero aquellos más estables y ocurrentes son el Cr(III) y el Cr(VI) (Tumolo y col., 2020). De estos, el Cr(III) es un elemento traza en el cuerpo humano y actúa como un micronutriente esencial, donde ocupa principalmente un rol en el metabolismo de los nutrientes (Genchi y col., 2021). Por otro lado, el Cr(VI) o cromo hexavalente ha sido ampliamente estudiado por su toxicidad, ecotoxicidad y potencial carcinogénico (Cieślak-Golonka, 1996), especialmente como precursor de cáncer pulmonar, nasal y posiblemente estomacal también (den Braver-Sewradj y col., 2021).

El Cr(VI), dado su estado de oxidación de +VI, existe principalmente en matrices acuosas como ion cromato CrO_4^{2-} , dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ o especies de cromato protonadas, cuya distribución porcentual es dependiente del pH del medio, como se puede observar en la Figura A13 del Anexo, pero en un amplio rango de pH bajo 7,0 se encuentra como HCrO_4^- . Las especies de Cr(VI) acuosas pueden actuar como fuertes agentes oxidantes, y es esta característica como reactivo *redox* aquella que le confiere principalmente su clasificación como tóxico para organismos. Esto principalmente ya que, a pH fisiológico (7,4), el Cr(VI) existe primariamente como CrO_4^{2-} , especie que puede llegar a traspasar fácilmente la membrana plasmática y otros compuestos celulares por su similitud (química y estructural) a otros aniones de interés fisiológico como el sulfato SO_4^{2-} y fosfato PO_4^{3-} y causar estrés oxidativo dentro de las células, además de ser precursor de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés). Por estas razones, el Cr(VI) es considerado un contaminante carcinogénico, mutagénico y genotóxico (Sharma y col., 2022). Además, estudios indican que el cromo hexavalente puede ser neurotóxico en humanos (Wise y col., 2022).

Por otro lado, el Cr(VI) en altas concentraciones puede afectar significativamente la germinación de semillas, biomasa total, eficiencia fotosintética y el bienestar de las raíces de la vegetación, pudiendo producir incluso la muerte de estos organismos en ciertas ocasiones (Zulfiqar y col., 2023), clasificándolo como ecotóxico.

1.2.2. Fuentes de contaminación de Cr(VI)

El cromo se puede encontrar en suelos de todo el planeta, principalmente como cromita (FeCr_2O_4), mineral compuesto esencialmente por óxidos de Cr(III). Este mineral puede oxidarse de manera natural, existiendo así una fuente no artificial de Cr(VI) en suelos (Ao y col., 2022); pero las fuentes de Cr(VI) por lo general son de tipo antropogénico; especialmente la quema de combustibles fósiles que genera emisiones a la atmósfera de este contaminante, y las industrias de hierro, acero y cuero que generan emisiones a cuerpos de agua (Cheng y col., 2014).

1.2.3. Metodologías de remoción de Cr(VI) de matrices acuosas

Por su toxicidad, es necesario remover el Cr(VI) de efluentes o descargas de residuos industriales líquidos (RILes) antes que se contaminen matrices naturales o aguas que puedan afectar la salud de la población o ecosistemas. Para esto, se han estudiado varias metodologías para su remoción eficiente, entre las que destacan el intercambio iónico, la precipitación química, la coagulación, electrodiálisis, osmosis inversa y otros tipos de filtración (Rai y col., 2021). Pero ha sido la adsorción del Cr(VI) por intercambio iónico aquella metodología que ha presentado mayor conveniencia para la remoción de cromo hexavalente de matrices acuosas (Hu y col., 2005; Rai y col., 2021), siendo, en general, un método eficiente, de bajo costo y bajo impacto ambiental. Es por esto que se han estudiado matrices adsorbentes de diferentes tipos capaces de remover Cr(VI), entre las que destacan las matrices poliméricas por su alta versatilidad, baja toxicidad en general y potencial para ser modificadas. Entre estas, la poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo (P4VPy-C₈) ha demostrado ser una matriz de interés por su alta eficiencia para la remoción de Cr(VI) acuoso y potencial de reutilización luego de tratarse con NaOH posterior a un proceso de remoción (Fouilloux, 2022).

1.3. Poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de alquilo como matriz adsorbente

1.3.1. Potencial de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de alquilo como matriz adsorbente de CrO_4^{2-}

La poli(4-vinilpiridina) (P4VPy) es un polímero formado a partir de la polimerización del monómero 4-vinilpiridina. Presenta un grupo amino terciario que le confiere la capacidad de formar una base de Lewis a pH suficientemente bajos; pero es mediante la cuaternización de este grupo amino con bromuros de alquilo que la P4VPy adquiere potencial como matriz adsorbente, ya que esta modificación le otorga al polímero un carácter de polielectrolito (PE) al presentar una carga positiva en el nitrógeno de la amina cuaternizada, como se puede observar en su estructura, representada en la Figura 1. Esta carga positiva permite que el PE pueda adsorber aniones mediante interacciones de intercambio aniónico con los contraiones de la sal sintetizada al cuaternizar la P4VPy (Br^- si se hace la cuaternización con bromuros de alquilo). Esta interacción se hace más beneficiosa para la adsorción de iones de Cr(VI) en solución acuosa cuando la cuaternización se realiza con cadenas alquílicas de 5 o más carbonos, punto en que el PE deja de ser soluble en agua (Gargallo y col., 2001), lo que permite una fácil separación de la fase sorbente y una matriz acuosa contaminada con especies de Cr(VI) .

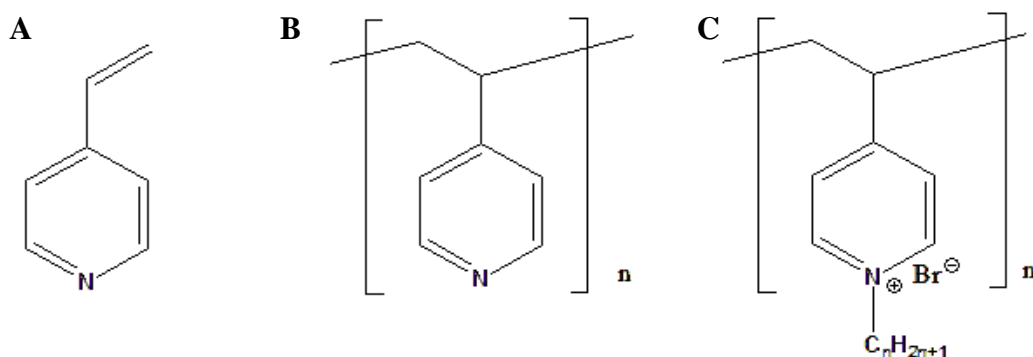


Figura 1. Estructura de 4-vinilpiridina (A), poli(4-vinilpiridina) (B) y poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de alquilo (C).

Así, la P4VPy cuaternizada con diferentes bromuros de alquilo (P4VPy-C_n) ha sido estudiada como una buena alternativa de matriz polielectrolítica adsorbente de MsP, especialmente de Cr(VI), que en solución acuosa presenta un carácter aniónico en un amplio rango de pH.

1.3.2. Potencial reutilización de la P4VPy-C₈ como matriz adsorbente

Se ha evidenciado la desorción de los iones de Cr(VI) adsorbidos en la fase sólida cuando ésta es tratada con hidróxido de sodio (NaOH), cuando se ha utilizado P4VPy-C₈ como adsorbente de Cr(VI) acuoso (Fouilloux, 2022). Esto permite la liberación de sitios de adsorción para un nuevo ciclo de uso del material por medio de un intercambio iónico entre las especies de Cr(VI) adsorbidas en el PE y los iones OH⁻ liberados por el desorbente. A pesar de esto, un obstáculo que aparece es que la reutilización de P4VPy-C₈ se dificulta por problemas para retener completa y eficientemente la fase sólida del adsorbente cuando se realiza la desorción con NaOH. Aun así, la limpieza del PE parece ser posible, por lo que además de ser una matriz de buena eficiencia de remediación ambiental por contaminación con Cr(VI) es medioambientalmente amigable y costo-eficiente, por su sencillo proceso de limpieza.

1.4 Magnetización de P4VPy-C_n.

La magnetización de polímeros y PE orgánicos sintéticos mediante su modificación con nanopartículas de hierro ferromagnéticas (FeNPs), por lo general magnetita Fe₃O₄, es un campo que ha cobrado bastante relevancia mientras incrementa el desarrollo tecnológico y, con éste, la necesidad de crear o diseñar nuevos materiales. Esto se ha visto reflejado en nuevas tecnologías con múltiples aplicaciones en medicina, como la administración dirigida de drogas, la bioseparación y la hipertermia, como también ciertas aplicaciones en la industria del petróleo (Jazzar y col., 2021).

Teniendo en cuenta que el principal obstáculo para la reutilización de la P4VPy-C₈ como matriz adsorbente de Cr(VI) en *batch* es la baja eficiencia de recuperación del material, se propone que

la magnetización de P4VPy-C_n podría solucionar este problema ayudando a su recuperación mediante la utilización de un magneto durante los lavados que se lleven a cabo.

1.5. Implementación de P4VPy-C_n como matriz adsorbente en columna

Por otro lado, otra alternativa para mejorar la eficiencia de recuperación de un material es fijarlo físicamente a una estructura, por esto, también se propone la implementación de P4VPy-C_n como relleno fijo de columnas.

Se debe tener en cuenta que, desde un punto de vista industrial y económico, especialmente en el contexto de remediación y cuidado medioambiental, la investigación de tecnologías de remediación de aguas (efluentes) necesariamente va de la mano con la comparación de tecnologías existentes en términos de eficiencia de costos, espacio, tiempo, u otras variables de importancia para inversionistas. Por esto, en el estudio de aplicaciones novedosas de estas tecnologías, que sean más eficientes en algunos ámbitos se hace relevante; por ejemplo, la implementación de matrices adsorbentes en columnas rellenas, que pueden ser más rápidas y ocupar un espacio físico más pequeño con baja pérdida de eficiencia de remoción del contaminante. Además, las columnas permiten dirigir precisamente los efluentes luego de la remoción, mejorando la logística de manejo de residuos líquidos.

Por lo general, para que una columna adsorbente pueda utilizarse de manera eficiente en la remoción de contaminantes, debe asegurarse una buena interacción entre el relleno de la columna y la matriz que se hace pasar a través de ésta. La P4VPy-C_n, al tener una estructura con carácter apolar -lo cual se incrementa aún más con la adición de cadenas alquílicas más largas (Torralba y col., 2009)- presenta una baja afinidad con muestras acuosas, y se ha observado que al rellenar columnas con este material, no existe una buena interacción entre la matriz adsorbente y la solución acuosa. Así, se hace necesario encontrar una forma de mejorar la interacción

adsorbente-muestra, lo que puede lograrse con la adición y mezcla de otro material sólido más hidrofílico con la P4VPy-C_n.

De esta manera, la comparación analítica entre la implementación de una misma matriz adsorbente por agitación en *batch* y en columna desde un punto de vista de la eficiencia de remoción de contaminante puede entregar información relevante para investigaciones futuras y, por otra parte, permite evaluar distintas opciones para implementar un proceso de remediación eficiente, rápido y acorde a las necesidades específicas que se requieran, generando un desarrollo más sostenible y menos dañino para los ecosistemas que componen el planeta.

1.6. Objetivos de Investigación

1.6.1 Objetivos Generales

- I. Estudiar y evaluar el efecto de la cadena lateral de la poli(4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada en la eficiencia de remoción de Cr(VI) de una matriz acuosa.
- II. Estudiar la eficiencia de recuperación del sistema P4VPy-C_n magnetizada con FeNPs (P4VPy-C_n/FeNPs) y P4VPy-C_n/CA retenido en columna para su reutilización.

1.6.2 Objetivos Específicos

1. Comparar la eficiencia de remoción de Cr(VI) en matrices acuosas con P4VPy N-alquil cuaternizada con bromuro de hexilo, octilo, decilo y dodecilo.
2. Evaluar el efecto de la magnetización de P4VPy N-alquil cuaternizada en su capacidad de remover especies de Cr(VI) de matrices acuosas.
3. Optimizar la eficiencia del uso de columnas para la remoción de Cr(VI) en medio acuoso mediante la mezcla de P4VPy-C_n con sólidos hidrofílicos (carbón activado, sílica o alúmina).

4. Comparar la eficiencia de remoción de Cr(VI) en medio acuoso entre la metodología de agitación en *batch* con P4VPy-C_n/FeNPs y el uso de columnas rellenas de P4VPy-C_n/sólido hidrofílico óptimo.
5. Determinar la eficiencia de recuperación de P4VPy-C_n/FeNPs y su eficiencia de reutilización siguiendo los protocolos existentes para P4VPy-C8.
6. Desarrollar una metodología de limpieza para las columnas de P4VPy-C_n/sólido hidrofílico óptimo que permitan su reutilización eficiente para la remoción de Cr(VI) en muestra acuosa.
7. Comparar la eficiencia de reutilización de P4VPy-C_n/FeNPs en agitación en *batch* y P4VPy-C_n/sólido hidrofílico óptimo en columna.

2. Materiales y Métodos

2.1. Materiales

- Cloroformo (CHCl_3), 99,8%, Merck.
- Agua desionizada, grado MiliQ.
- Estándar de Cr(VI), como CrO_4^{2-} , 1000 mg L⁻¹, Merck.
- Carbón Activado, polvo fino A.C.S, Winkler.
- Sílica gel 60, 0,2-0,5mm, Merck.
- Alúmina, Merck.
- Sulfato de amonio férrico dodecahidratado ($(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
- Sulfato ferroso dihidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Merck.
- Ácido Clorhídrico (HCl), concentrado 37%, Merck.
- Ácido Fosfórico (H_3PO_4), concentrado 85%, Merck.
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), concentrado 98%, Merck.
- Ácido Nítrico (HNO_3), concentrado 65%, Merck.
- Hidróxido de Sodio (NaOH), Titripur 2,0 mol/L, Merck.
- 1,5-difenilcarbazida (DPC), Merck.
- Nitrógeno gaseoso, ultrapuro, Indura.
- Material de Vidrio, Isolab.
- Tubos de centrífuga, tipo Falcon, 15 mL, EDLAB.
- Pipetas Pasteur, Hirschmann
- Celdas de cuarzo, paso óptico de 10,0 mm, Sevenlight.
- Micropipetas, Transferpette S, Brand.
- Tamiz, malla de 75 μm , DUAL.
- Imán de neodimio, 6000 Gauss.

2.2. Equipos

- Espectrofotómetro UV1800, Shimadzu
- Agitador Termorregulado, LabTech
- Balanza analítica AS.220.R2 PLUS, Radwag
- Medidor de pH Orion Star A111, Thermo Scientific
- Espectrofotómetro FT/IR, IRSpirit, Shimadzu
- Estufa de secado BOV-T50F, HES
- Centrífuga centrifugue 5430, Eppendorf
- Placa calefactora, CB162, Bibby Sterling
- Agitador magnético HI 190M, Hanna Instruments
- Vortex de Agitación KMC-1300V, Vision Scientific
- Equipo de ultrasonido, 3800, Branson

2.3. Preparación del material de laboratorio

El material de vidrio fue lavado antes de todos sus usos. En primer lugar, el material se lavó con agua destilada y se dejó sumergido en HNO_3 2,0 mol/L al menos 2 horas para remover cualquier traza de metales que puedan haber adheridos al vidrio, luego de esto, el material se lavó 3 veces con agua destilada y 3 veces más con agua desionizada de grado MiliQ.

En caso de haber sido contaminado con compuestos orgánicos, el material fue tratado con una solución sulfocrómica previo a los procesos mencionados anteriormente.

2.4. Síntesis FeNPs

Las nanopartículas ferromagnéticas de hierro (FeNPs), en este caso magnetita Fe_3O_4 , fueron sintetizadas en base a una metodología de coprecipitación con NaOH descrita por Ba-Abbad y col. (2022). En primer lugar, se calentaron 250 mL de agua desionizada en un balón de fondo redondo de dos bocas a 65 °C sobre una placa calefactora. Una vez alcanzada esta

temperatura, se purgó el agua por medio de burbujeo de N₂ ultrapuro por 5 minutos. Pasado este tiempo, se agregaron 715 µL de HCl 14% y luego 4,822 g de (NH₄)Fe(SO₄)₂ • 12H₂O y 0,939 g de FeSO₄ • 2H₂O a la solución (0,005 mol de Fe²⁺ y 0,01 mol de Fe³⁺). El balón de fondo redondo se cerró con dos septas de goma, y se mantuvo un ambiente inerte dentro del balón con N₂. La mezcla se agitó durante 30 minutos con un agitador magnético y la temperatura se mantuvo a 65 °C durante este tiempo. Una vez completada la agitación, se abrió una de las bocas del balón de fondo redondo y se agregó por goteo NaOH 2,0 mol/L hasta que la solución alcanzó un pH de aproximadamente 11,0. Luego, el sobrenadante fue descartado y el precipitado formado color negro se lavó con agua desionizada hasta pH 7,0. Se eliminó la fase líquida dentro del balón y se vertió el precipitado húmedo en un vidrio de reloj para ser secado en una estufa a 45 °C por 15 minutos. Por último, el precipitado seco fue raspado del vidrio de reloj utilizando una espátula metálica y fue almacenado herméticamente al interior de una desecadora.

2.5. Síntesis P4VPy-Cn

La síntesis de los PE se llevó a cabo mediante la reacción descrita en la Figura 2. En primer lugar, se masaron 2,0 g (0,019 mol) de poli(4-vinilpiridina), y se disolvieron en 60 mL de cloroformo anhidro dentro de un balón de fondo redondo. A esta solución se le agregó un exceso (0,021 mol) de bromohexano, bromooctano, bromodecano o bromododecano para la síntesis de P4VPy-C₆, P4VPy-C₈, P4VPy-C₁₀ y P4VPy-C₁₂ respectivamente. Una vez añadido este reactivo, el balón se dejó dentro de un baño de aceite termorregulado a 60 °C, conectado a un tubo refrigerante en una configuración de reflujo. La parte superior del tubo refrigerante se cerró con

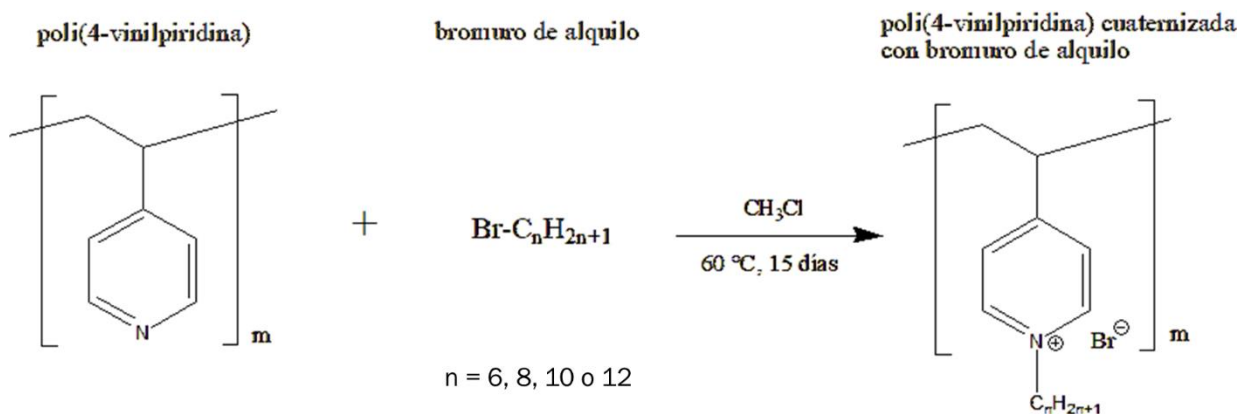


Figura 2. Reacción general de poli(4-vinilpiridina) con bromuro de alquilo para sintetizar poli(4-vinilpiridina) cuaternizada.

una septa de goma y se conectó un globo con N_2 gaseoso para mantener un ambiente inerte dentro del sistema. Esta solución se mantuvo a la temperatura mencionada y con agitación constante, utilizando un agitador magnético. Este proceso se llevó a cabo durante entre 14 y 16 días, dependiendo de la sal utilizada para la cuaternización. La solución fue precipitada en frío utilizando acetato de etilo y nitrógeno líquido. El precipitado fue filtrado y secado en vacío hasta masa constante. Por último, el precipitado se pulverizó en un mortero y fue tamizado a un tamaño $\leq 75 \mu\text{m}$ para su posterior utilización.

La reacción fue seguida por FT-IR para asegurar una cuaternización completa de la poli(4-vinilpiridina).

2.6. Magnetización P4VPy- C_n

Las P4VPy- C_n fueron magnetizadas por medio de una suspensión de FeNPs en una solución de PE en cloroformo. Este proceso se llevó a cabo disolviendo 1,000 g de P4VPy- C_n en 35 mL de cloroformo en un matraz Erlenmeyer de boca angosta en donde luego se añadieron 200,0 mg de FeNPs. El matraz se introdujo en un baño de ultrasonido, en donde se suspendieron las FeNPs por medio de sonicación. Una vez homogeneizada la suspensión, el matraz fue conectado a una bomba

de vacío por alrededor de 10 minutos hasta la evaporación completa del disolvente, manteniendo la sonicación y la homogeneidad de la suspensión. Una vez evaporado el disolvente, se rasparon las paredes del matraz utilizando varillas metálicas para recuperar el sólido precipitado. Este sólido fue posteriormente pulverizado en un mortero de cuarzo, tamizado a un tamaño $\leq 75 \mu\text{m}$.

2.7. Método de determinación de Cr(VI) por espectrofotometría UV-Vis

Para la realización de esta investigación se utilizaron dos metodologías para la determinación de CrO_4^{2-} en solución, ambas espectrofotométricas, una para concentraciones entre 0,5 y 6,0 mg/L y otra entre 5,0 y 70,0 mg/L.

Para la determinación de CrO_4^{2-} en concentraciones entre 0,5 y 6,0 mg/L se utilizó un método haciendo uso de la reacción entre Cr(VI) y 1,5-difenilcarbazona (DPC) en un medio ácido, en que se forma un complejo Cr(III)-difenilcarbazona tras la oxidación de la DPC (Ma y col., 2012). Este complejo presenta un intenso color magenta, con una absorbancia máxima a 542 nm (Figura A15), lo que permite construir una curva de calibrado de buena linealidad entre los límites de concentración mencionados. Para la construcción de esta curva se añadió 1,0 mL de H_3PO_4 1:1, 400 μL de DPC 0,01 mol/L y 5,0 mL de estándar de CrO_4^{2-} en concentraciones de 0,5 mg/L, 1,0 mg/L, 2,0 mg/L, 3,0 mg/L, 4,0 mg/L, 5,0 mg/L y 6,0 mg/L y se aforó a 10,0 mL con agua desionizada. Las soluciones se dejaron reposar al menos 15 minutos y se midió su absorbancia a 542 nm en un espectrofotómetro UV/VIS. Con la curva construida, la determinación de cromatos en muestras se llevó a cabo bajo el mismo protocolo, sustituyendo los 5 mL de estándar de CrO_4^{2-} por 5 mL de muestra que contuviese hasta 6,0 mg/L de CrO_4^{2-} .

Para la determinación de concentraciones entre 5,0 y 70,0 mg/L, se hizo uso de la coloración natural del cromato en solución acuosa en medio ácido, donde presenta un color amarillo anaranjado. En estas condiciones, el cromato absorbe radiación electromagnética en 3 longitudes de onda: una en el espectro visible alrededor de los 445 nm y dos en longitudes UV: a 350 nm y

273 nm (Figura A16) Se construyó una curva de calibrado para cada una de estas longitudes de onda añadiendo 100 μL de H_3PO_4 1:1 y 2,0 mL de solución de cromato en agua desionizada a concentraciones estandarizadas a una celda de cuarzo, la cual fue introducida al espectrofotómetro UV/VIS y medidas sus absorbancias inmediatamente. Este método se usó para calcular las concentraciones de muestras en base al promedio de los tres valores calculados según las curvas de calibrado (Figura 3).

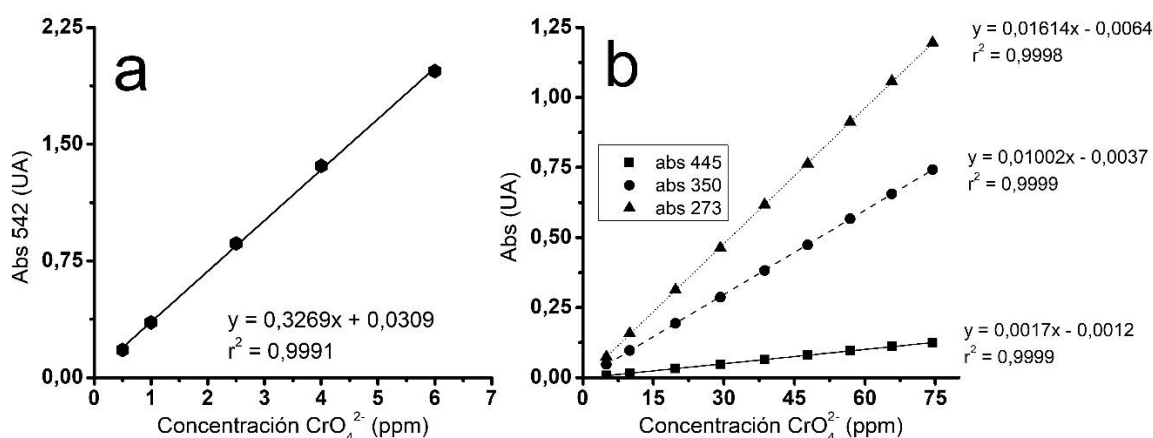


Figura 3. Curvas de calibrado para el cálculo de concentraciones de Cr(VI) entre (a) 0,5 y 6 mg/L con método de DPC, y (b) 5 y 75 mg/L con método de medición directa.

2.8. Parámetros para las pruebas por agitación en *batch*

Las pruebas de agitación en *batch* se llevaron a cabo utilizando parámetros optimizados previamente por Fouilloux (2022). Estos parámetros se encuentran resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros óptimos para la remoción de Cr(VI) utilizando P4VPy-C_n por agitación en *batch*.

Parámetro	Masa P4VPy-C _n (mg)
Tiempo de contacto (min)	90
pH de solución	5,6
Moles de PE por tubo (mmol)	0,079
Temperatura (°C)	20

2.9. Comparación de la eficiencia de remoción de Cr(VI) acuoso entre los diferentes PE por agitación en *batch*

Este procedimiento se llevó a cabo masando 0,079 mmol de cada PE en tubos tipo Falcon, procurando mantener equimolaridad entre los PE no modificados y los magnetizados con FeNPs, y se añadió 10,0 mL de solución de 500 mg/L de CrO_4^{2-} a los tubos. Estos tubos fueron agitados en un agitador termostático según los parámetros mencionados en la sección 2.8. Una vez completo este proceso, una alícuota de 5,0 mL fue recolectada de cada tubo y se midió la concentración de CrO_4^{2-} restante en solución posterior a la remoción para calcular la eficiencia de remoción de cada matriz.

2.10. Construcción de columnas adsorbentes rellenas con P4VPy-C_n

2.10.1 Optimización de relleno de columnas para maximizar la eficiencia de remoción de Cr(VI)

La construcción de columnas adsorbentes de Cr(VI) se llevó a cabo a escala de laboratorio, utilizando pipetas Pasteur de vidrio de diámetro 7,9 mm como contenedores, en donde el relleno se retuvo utilizando tapas de algodón por encima y por debajo de este para mantenerlo compacto y evitar pérdidas.

Para la optimización del relleno de las columnas adsorbentes se evaluó el uso de mezclas de materiales sólidos hidrofílicos y P4VPy-C₈ en una relación másica de 1:1. Se llevaron a cabo pruebas de remoción adicionando 10,0 mL de una solución de CrO_4^{2-} con una concentración de 820,0 mg/L para 4 mezclas diferentes. Los materiales seleccionados fueron: carbón activado (P4VPy-C₈/CA), sílica gel (P4VPy-C₈/Si), sílica gel pulverizada (P4VPy-C₈/SiP) y alúmina (P4VPy-C₈/Al). Con la ayuda de una jeringa modificada se generó presión manualmente para permitir el paso de la disolución en un tiempo reducido, ya que, sin presión, el paso de la disolución por el material era superior a 60 minutos. Finalmente, se recolectó la disolución pasada a través de

las columnas para determinar la concentración de CrO_4^{2-} y calcular la eficiencia de remoción de las diferentes mezclas.

Una vez seleccionado el mejor material, se realizaron pruebas adicionales modificando la relación másica de 1:1 a 1:2 y 1:5 entre el material hidrofílico y la P4VPy- C_8 para comparar la eficiencia de remoción de estas mezclas. Con el objetivo de minimizar el efecto del material hidrofílico en la remoción del Cr(VI), este experimento se realizó haciendo pasar 10,0 mL de una solución de 1800 mg/L de CrO_4^{2-} a través de las columnas, concentración para la que la eficiencia de remoción de la masa de este material, en caso de estar presente, debiese ser despreciable en comparación a P4VPy- C_8 .

2.10.2 Construcción de columnas para pruebas de eficiencia de remoción de P4VPy- C_n

Una vez optimizado el relleno, las columnas fueron rellenas con una mezcla de CA y P4VPy- C_n tamizada en una razón de aproximadamente 1:1 en masa, procurando que existiera la misma masa de CA y moles de P4VPy- C_n en todas las columnas, según los parámetros especificados en la Tabla 2. Este relleno fue retenido entre algodones para mantenerlo compactado y evitar pérdida por arrastre, según el esquema de la Figura A14, encontrada en el Anexo.

Tabla 2. Parámetros de relleno de columnas adsorbentes de Cr(VI)

PE	Masa P4VPy- C_n (mg)	Moles P4VPy- C_n (mmol)	Masa CA (mg)	Razón másica P4VPy- C_n :CA	Masa total relleno (mg)
P4VPy- C_6	15	0,079	18	1:1,20	33
P4VPy- C_8	17,3	0,079	18	1:1,04	35,3
P4VPy- C_{10}	19,5	0,079	18	1:0,92	37,5
P4VPy- C_{12}	21,7	0,079	18	1:0,83	39,7

2.11. Comparación de la eficiencia de remoción de Cr(VI) entre las diferentes P4VPy-C_n en columna

Se hicieron pasar 10,0 mL de solución de CrO₄²⁻ 500 mg/L a través de las columnas construidas según el proceso detallado en la sección 2.10.1. Este volumen fue fraccionado en alícuotas de 2,0 mL para no superar la capacidad volumétrica de las columnas. La solución fue recolectada y se determinó la concentración de CrO₄²⁻ que quedó en solución posterior a la remoción. Con estos datos se calculó la eficiencia de remoción de P4VPy-C_n/CA.

2.12. Estudios de reutilización de P4VPy-C₁₂/FeNPs por agitación en batch

Para evaluar la eficiencia de reutilización de la P4VPy-C₁₂/FeNPs, matriz elegida para este estudio por su gran eficiencia de remoción de Cr(VI), se realizó en primer lugar una remoción de Cr(VI) según el procedimiento descrito en la sección 2.9, utilizando un tiempo de contacto más corto (5 min) para equiparar el tiempo de contacto de la disolución utilizando una columna. Luego, se posicionó un imán en la parte inferior del tubo Falcon para separar la fase sólida de la solución y otro cerca de la boca de este, para atrapar trazas de la matriz de ser arrastradas en la eliminación de sobrenadantes. Se determinó la concentración de cromato de la solución anteriormente separada y luego ésta fue descartada. Al mismo tubo que contenía el adsorbente, se le añadieron 10,0 mL de NaOH 0,1 mol/L y la mezcla se agitó en un agitador Vortex por 30 segundos. Nuevamente se eliminó el sobrenadante utilizando los imanes para evitar pérdida de P4VPy-C₁₂/FeNPs y se enjuagó la fase sólida con agua desionizada, la que se descartó de la misma manera. Para continuar la limpieza, se realizó un último lavado con H₂SO₄ 0,02 mol/L, agitando por 10 segundos en un agitador Vortex, cuyo sobrenadante también se descartó. Por último, la fase sólida fue lavada una última vez con agua desionizada y la fase líquida eliminada, de esta manera se completando un ciclo. Se realizaron ciclos sucesivos y se calculó la eficiencia de remoción según el ciclo de remoción en el que se encontrase el PE.

2.13. Estudios de reutilización de los P4VPy-C₈/CA en columna

Para evaluar la eficiencia de reutilización de P4VPy-C₈/CA en la remoción de Cr(VI) por columna (sistema elegido para este estudio por su facilidad de uso y manipulación en comparación a los otros P4VPy-C_n/CA), se adicionaron 4,0 mL de una solución de CrO₄²⁻ 500,0 mg/L según la metodología descrita en 2.12. y se recolectó la solución pasada a través de la columna para la cuantificación de cromato posterior a la remoción. Una vez completado el ciclo de remoción, se realizó un ciclo de limpieza, consistente de los siguientes procesos: en primer lugar, se adicionaron 2,0 mL de agua desionizada para eliminar restos de fase acuosa en la fase adsorbente, luego 4,0 mL de NaOH 0,1 mol/L, seguido de 2,0 mL de agua desionizada. Finalmente, 2,0 mL de H₂SO₄ 0,02 mol/L y 2,0 mL más de agua desionizada para eliminar cualquier traza de los reactivos de limpieza remanentes en la fase sorbente. Cuando se completó una remoción y un ciclo de limpieza, se completa un ciclo general. Se realizaron hasta 30 ciclos para determinar la evolución de la eficiencia de remoción de Cr(VI) acuoso de la matriz y la eficiencia de reutilización del método.

Para evaluar la eficiencia del protocolo de limpieza, se realizó un protocolo de lavado “doble” en otra columna, en donde se lavó la matriz con 8,0 mL de NaOH 0,1 mol/L, y se realizaron 10 ciclos de remoción.

3. Resultados y Discusión

3.1. Determinación de eficiencia de remoción de Cr(VI) utilizando P4VPy-C_n y P4VPy-C_n/FeNPs por agitación en *batch*

Los resultados de la comparación entre la eficiencia de remoción de los PE magnetizados y no magnetizados muestran que la modificación del PE con FeNPs no influye significativamente en su capacidad de remover CrO₄²⁻. Se observó una diferencia promedio de 1,71% entre el porcentaje de contaminante removido por P4VPy-C₆ y P4VPy-C₆/FeNPs, 1,66% entre P4VPy-C₈ y P4VPy-C₈/FeNPs, 0,97% P4VPy-C₁₀ y P4VPy-C₁₀/FeNPs y un 0,40% entre P4VPy-C₁₂ y P4VPy-C₁₂/FeNPs.

Diferentes estudios han reportado la utilización de FeNPs como adsorbentes de Cr(VI) en matrices acuosas (Hu y col., 2005; Jiang y col., 2013), lo cual sugiere un potencial incremento en la capacidad de remoción de Cr(VI) a través de la magnetización de P4VPy-C_n en comparación a la utilización del PE no modificado con FeNPs. Sin embargo, los resultados obtenidos indican que no existe una interacción sinérgica entre las FeNPs y la P4VPy-C_n para la remoción de Cr(VI). Esto se puede explicar desde dos perspectivas: en primer lugar, el punto de carga cero (pH_{pzc}) de las FeNPs ha sido determinado en un intervalo de pH entre 6,0 y 6,5 (Milonjić y col., 1983; Shahid y col., 2018). Considerando que el mecanismo de adsorción de Cr(VI) en FeNPs ocurre a través de interacciones electrostáticas e intercambio iónico a pH inferior al pH_{pzc}, alcanzando un máximo a pH 2,5, las condiciones en que se realizaron los experimentos en esta investigación -optimizadas para la remoción de Cr(VI) con P4VP-C_n (pH 5,6)- no son las óptimas para que las FeNPs adsorban Cr(VI) de manera eficiente. En segundo lugar, la eficiencia de remoción de iones Cr(VI) utilizando FeNPs alcanza valores de un 59% para una concentración de 150 mg/L de Cr(VI) (equivalente a 340 mg/L de CrO₄²⁻) utilizando una proporción de FeNPs 16 veces superior de la utilizada en este estudio (5,0 g y 0,3 g de FeNPs por litro de disolución,

respectivamente). En esta investigación se realizaron los estudios a concentraciones de 500 mg/L de CrO_4^{2-} , equivalente a 220 mg/L de Cr(VI). Por lo tanto, se concluye que el impacto de las FeNPs en la remoción de CrO_4^{2-} es significativo bajo a las concentraciones de CrO_4^{2-} y las condiciones estudiadas en esta investigación.

La invariabilidad de la eficiencia de remoción luego de la magnetización de la P4VPy- C_n , sugiere que no hay cambios significativos en el sitio de interacción entre el PE y el cromato (grupo amonio cuaternario), responsable de la adsorción del analito. La magnetización de P4VPy- C_n aún no se está descrita en la literatura, junto con la interacción entre las FeNPs y el PE, requieren de un análisis detallado y caracterización adicional.

Además, se observó una relación entre una mayor eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} y los polímeros cuaternizados con cadenas alquílicas más largas, tanto para los PE magnetizados como los PE sin magnetizar. Como se observa en la Tabla 3, hay una notable mejora en la eficiencia de remoción entre los PE cuaternizados con cadenas alquílicas más cortas y los cuaternizados con cadenas alquílicas más largas, destacando una eficiencia de remoción promedio de un 98,51% para muestras de 500 mg/L del analito con P4VPy- C_{12} /FeNPs. Es relevante destacar que, para los ocho PE estudiados, la eficiencia de remoción de cromato es alta a estas concentraciones, alcanzando valores de a lo menos un 90% de remoción.

Tabla 3. Eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} según alquilo de cuaternización y estado de magnetización

n	Eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} (% \pm DE)	
	P4VPy-C_n/FeNPs	P4VPy-C_n
6	94,98 \pm 1,06	93,27 \pm 4,96
8	95,54 \pm 0,17	93,88 \pm 4,06
10	96,85 \pm 1,42	97,82 \pm 0,84
12	98,51 \pm 0,45	98,11 \pm 0,54

La tendencia que correlaciona la eficiencia de remoción de Cr(VI) y el largo de la cadena alquílica de cuaternización de la P4VPy ya había sido explorada y reportada en la literatura por Toral y *col* (2009). Este estudio indica que el aumento en la eficiencia de retención de aniones como el CrO_4^{2-} por parte del PE puede deberse al aumento en el carácter hidrofóbico que confiere al PE una cadena alquílica cada vez más larga. Esto implica que, en solución acuosa, la P4VPy- C_n forma estructuras cada vez más compactas a medida que crece su hidrofobicidad, impartiendo una mayor densidad de carga superficial a la matriz adsorbente (Toral y *col.*, 2009). Sin embargo, se debe tener en cuenta que los datos obtenidos en esta investigación, según un análisis ANOVA, sólo permiten establecer con certeza estadística que el dodecilo como alquilo de cuaternización implicó una remoción más alta de CrO_4^{2-} que el hexilo y octilo, más, las tendencias entre hexilo y octilo, octilo y decilo, y decilo y dodecilo, aunque apreciables, no poseen relevancia estadística para asegurar su existencia (Ver anexo, Tabla A6).

A partir de estos resultados, fue posible determinar que la remoción de Cr(VI) por agitación en *batch* utilizando P4VPy- C_{12} /FeNPs es la alternativa más favorable debido al mayor porcentaje de remoción alcanzado y que la presencia de las FeNPs permite una fácil, simple y eficiente recuperación de la fase sólida en comparación al PE sin magnetizar. Esto último ya que, para la separación entre la fase acuosa y sorbente utilizando P4VPy- C_n no magnetizada, es necesario un proceso de centrifugado, y a pesar de esto, siempre se mantiene una fracción del sorbente adherido a las paredes del tubo o en la superficie de la muestra líquida; y para lograr una completa separación entre las fases, es necesario también utilizar un proceso de filtración, lo que requiere de trabajo, tiempo y costos adicionales.

3.2. Optimización del relleno de las columnas adsorbentes de P4VPy- C_n

Las columnas rellenas solo con P4VPy- C_n (P4VPy- C_8 específicamente en estos estudios) presentaron una alta variación en su capacidad de remover iones Cr(VI) ($\pm 7,81\%$). Esto se debe a

la baja afinidad que tiene la matriz por soluciones acuosas, resultando en la formación de “canales” a través del relleno por los cuales fluía la solución, sin interactuar completamente con la fase sólida. Esta situación resultó en eficiencias de remoción poco reproducibles y se hizo necesario optimizar el relleno de las columnas.

Los resultados obtenidos para la optimización del relleno de las columnas demuestran que una mezcla de P4VPy-C₈ y CA es el relleno más eficiente para la remoción de iones Cr(VI) en matrices acuosas, como se ilustra en la Figura 4.

Los materiales seleccionados para este estudio tienen en común que presentan una capacidad de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua; esto por sus grupos funcionales superficiales que son, generalmente, en el CA ácidos carboxílicos (COOH) (la cantidad de COOH en la superficie depende del proceso de activación del CA, pero, por lo general, contiene entre 5% y 25% de O en masa (Fletcher y col., 2007)), en la sílica gel silanoles (SiOH), e hidróxidos de aluminio (Al(OH)_n) en la alúmina. Lo observado sugiere que el tamaño de partícula es un factor crítico para lograr una remoción de CrO₄²⁻ eficiente en conjunto con P4VPy-C₈.

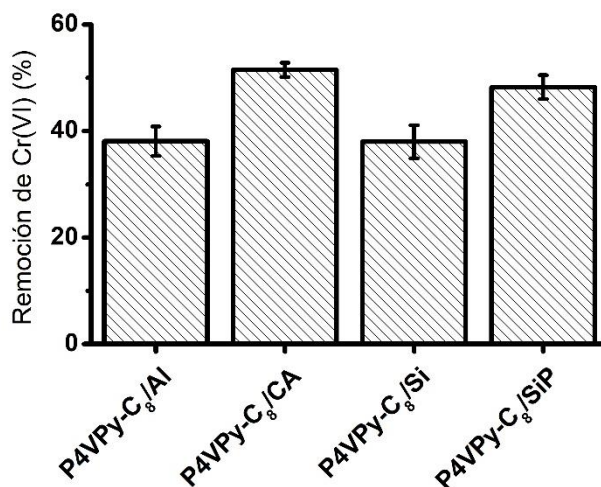


Figura 4. Comparación entre la eficiencia de remoción de CrO₄²⁻ de la mezcla de P4VPy-C₈ y diferentes materiales con mejor afinidad por matrices acuosas que el PE. Datos graficados a partir de los resultados presentados en la Tabla A7 del anexo.

Esto último se observa en un aumento entre la remoción de la mezcla con sílica gel de granulo no pulverizado (Si) y con sílica gel pulverizada y tamizada a 75 micrones (SiP). Por esta razón la mezcla con CA presenta el mejor rendimiento, ya que éste se utilizó en un formato de polvo fino, con especificaciones que indican que >90% de las partículas tenían un diámetro entre 128 μm y 7 μm .

La optimización de la proporción másica del relleno indica que la presencia de CA en una proporción de al menos 1:1 es necesaria para mantener una buena remoción de contaminante, ya que, al disminuir la proporción de CA, disminuyó a su vez la eficiencia de remoción (Figura 5).

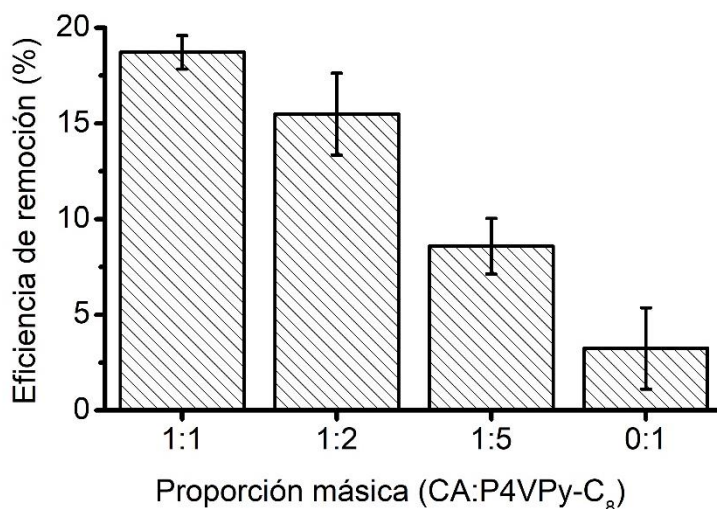


Figura 5. Comparación en la eficiencia de remoción de Cr(VI) acuoso de la mezcla de P4VPy-C₈/CA en distintas razones másicas de CA:P4VPy-C₈.

3.3. Determinación de eficiencia de remoción de Cr(VI) de P4VPy-C_n en columna

Los resultados obtenidos para la determinación y comparación en la eficiencia de remoción de iones CrO_4^{2-} por la mezcla de P4VPy-C_n/CA en columnas de adsorción indican que, a concentraciones de 500 mg/L de cromato, la eficiencia de remoción de las 4 mezclas es en promedio 70,3%, especificadas en la Tabla 4. A estas concentraciones no existe una correlación entre el número de carbonos en la cadena alquílica de cuaternización y la eficiencia de remoción

de Cr(VI). En muestras con concentración inicial de CrO_4^{2-} de 400 mg/L, se observa que la eficiencia de remoción de Cr(VI) parece aumentar a un menor largo de cadena alquílica, como se puede observar en la Figura 6, pero esta tendencia no es relevante si se toman en cuenta los valores de desviación estándar de los resultados, por lo que representa una interesante perspectiva a ser estudiada más en profundidad, pero no un resultado concreto.

La ausencia de una correlación entre el largo de la cadena de cuaternización y la eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} de las mezclas, a diferencia de lo observado para el método de agitación en *batch*, se debe a la dificultad que tiene el PE para ordenarse con una orientación espacial específica al largo de su cadena lateral cuando se aplica en columna y no en suspensión. Este fenómeno fue descrito por Gargallo y col. (2001), en donde se describe un ordenamiento espacial del PE en suspensión acuosa, donde que las cadenas alquílicas interaccionan entre sí, y el sitio cargado del amonio cuaternario está más disponible hacia la solución, aumentando la probabilidad de choques efectivos que resulten en la adsorción de los analitos. Tal comportamiento se hace más intenso a medida que aumenta el largo de la cadena alquílica de cuaternización, lo que también coincide con lo discutido en 3.1. en base a los resultados de Toral y col.

Tabla 4. Eficiencia de remoción de Cr(VI) acuoso utilizando columnas rellenas con P4VPy- C_n /CA

Mezcla	Eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} $\text{C}_{\text{inicial}} = 400 \text{ mg/L } (\% \pm \text{DE})$	Eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} $\text{C}_{\text{inicial}} = 500 \text{ mg/L } (\% \pm \text{DE})$
P4VPy- C_6 /CA	81,72 ± 7,91	70,73 ± 2,31
P4VPy- C_8 /CA	79,26 ± 4,02	69,10 ± 6,34
P4VPy- C_{10} /CA	74,46 ± 3,52	72,65 ± 1,41
P4VPy- C_{12} /CA	74,35 ± 2,89	68,66 ± 3,31

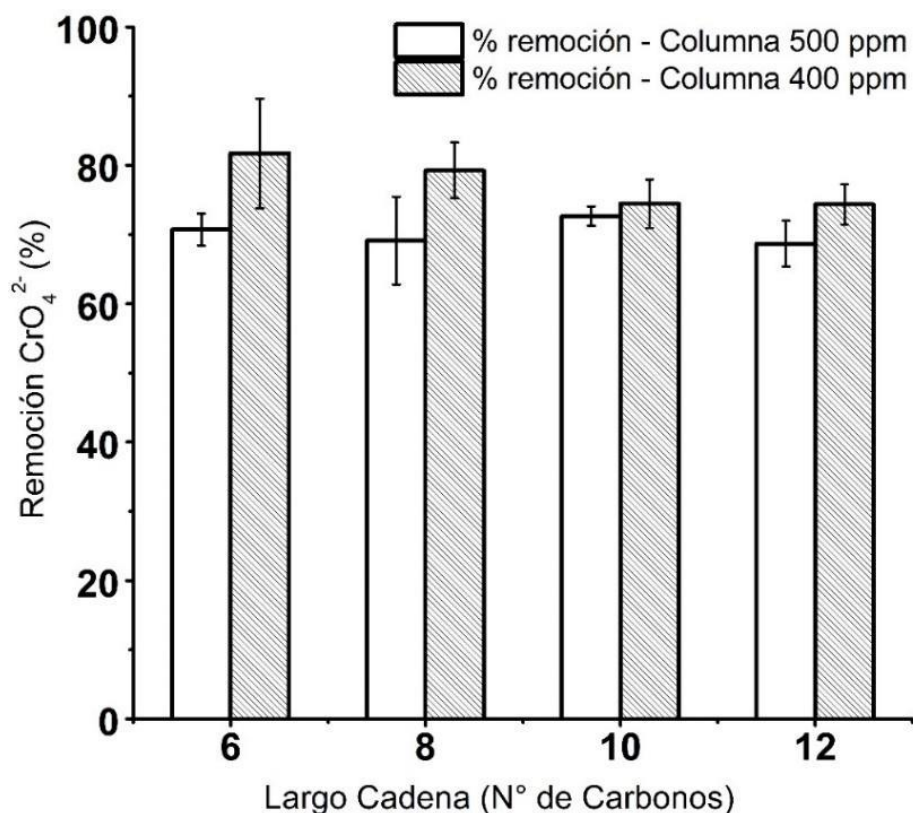


Figura 6, Eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} utilizando diferentes P4VPy- C_n /CA. Condiciones: 0,079 mmol P4VPy- C_n y 18 mg de CA.

En términos de eficiencia de remoción, la mezcla de P4VPy- C_{10} /CA presentó la mayor remoción a concentraciones de 500 mg/L de CrO_4^{2-} (72,65%). Mientras que la mezcla de P4VPy- C_6 /CA fue la más eficiente a concentraciones de 400 mg/L de CrO_4^{2-} (81,72%). Sin embargo, para efectos de estudios de reutilización, la mezcla seleccionada para realizarlos fue P4VPy- C_8 /CA. La elección se basa esencialmente en la eficiencia del proceso de preparación del material: la pulverización, tamizado y preparación del relleno. Para P4VPy- C_8 fue posible generar partículas de pequeño tamaño con facilidad utilizando un mortero, permitiendo su paso por el tamiz más fácilmente. Por ejemplo, para el caso de P4PV- C_6 , durante el proceso de pulverizado, se forman láminas finas del material, haciendo el proceso de tamizado más lento y complejo. Para las matrices de P4VPy- C_{10} y PCVP- C_{12} existen problemas similares.

3.4. Comparación de la eficiencia de remoción de Cr(VI) utilizando P4VPy-C_n/CA en columna y P4VPy-C_n/FeNPs por agitación en *batch*

La aplicación de la agitación en *batch* resultó ser más eficiente en la remoción de cromato en comparación con la aplicación de columnas. La diferencia promedio entre las eficiencias de remoción fue de un 26,2% para un mismo volumen de muestra de cromato 500 mg/L (10 mL). La comparación entre las distintas matrices (no magnetizadas, magnetizadas y en columna) se presenta en función de aplicación del sistema P4VPy-C_n: P4VPy-C_n, P4PV-C_n/FeNPs o P4VPy-C_n/CA. (Tabla 5 y Figura 7)

Esta diferencia puede ser explicada por dos factores: diferencia en el tiempo de contacto y el equilibrio de mezcla. La metodología de agitación en *batch* permite que exista un tiempo de contacto ajustable en función del estado de equilibrio que puede ser requerido, promoviendo la interacción entre el PE y los iones CrO₄²⁻. La remoción por columna, por otro lado, implica que los tiempos de interacción son más cortos, ya que existe un flujo de entrada y uno de salida constantemente. Así, dentro de las columnas no es posible alcanzar el estado de equilibrio entre la matriz adsorbente y adsorbato en disolución, lo que si ocurre en la remoción por agitación en *batch*.

Tabla 5. Comparación de la eficiencia de remoción entre las distintas implementaciones de la P4VPy-C_n.

Matriz adsorbente	Remoción de CrO ₄ ²⁻ en un volumen de 10 mL con una C ₀ de 500 mg/L (% remoción ± DE)	Método de implementación
P4VPy-C ₆	93,27 ± 4,96	Agitación en <i>Batch</i>
P4VPy-C ₈	90,88 ± 4,06	
P4VPy-C ₁₀	97,82 ± 0,83	
P4VPy-C ₁₂	98,11 ± 0,54	
P4VPy-C ₆ /FeNPs	94,98 ± 1,06	
P4VPy-C ₈ /FeNPs	95,74 ± 0,17	
P4VPy-C ₁₀ /FeNPs	96,85 ± 1,43	
P4VPy-C ₁₂ /FeNPs	98,51 ± 0,45	
P4VPy-C ₆ /CA	70,73 ± 2,31	Columna adsorbente
P4VPy-C ₈ /CA	69,10 ± 6,34	
P4VPy-C ₁₀ /CA	72,65 ± 1,41	
P4VPy-C ₁₂ /CA	68,66 ± 3,31	

La aplicación del método de remoción es un factor que se puede considerar para minimizar costos, tiempo, espacio, factibilidad a largo plazo, entre otros. Considerando estos factores, en primer lugar, el tiempo de contacto para el proceso de remediación de un mismo volumen de muestra fue de 1,5 y 90 minutos según la implementación en columna y agitación en *batch* respectivamente. En segundo lugar, el espacio físico ocupado por la implementación en columna es menor a la de la implementación por agitación en *batch*, ya que esta última requiere que la remediación se lleve a cabo para el volumen total de muestra al mismo tiempo. Por último, la aplicación en columna presenta ventajas por su simplicidad de uso ya que, en términos de potencial de automatización y eficiencia de logística, no requiere una agitación continua y tanques de alta capacidad, como si lo requiere la aplicación de la agitación en *batch*.

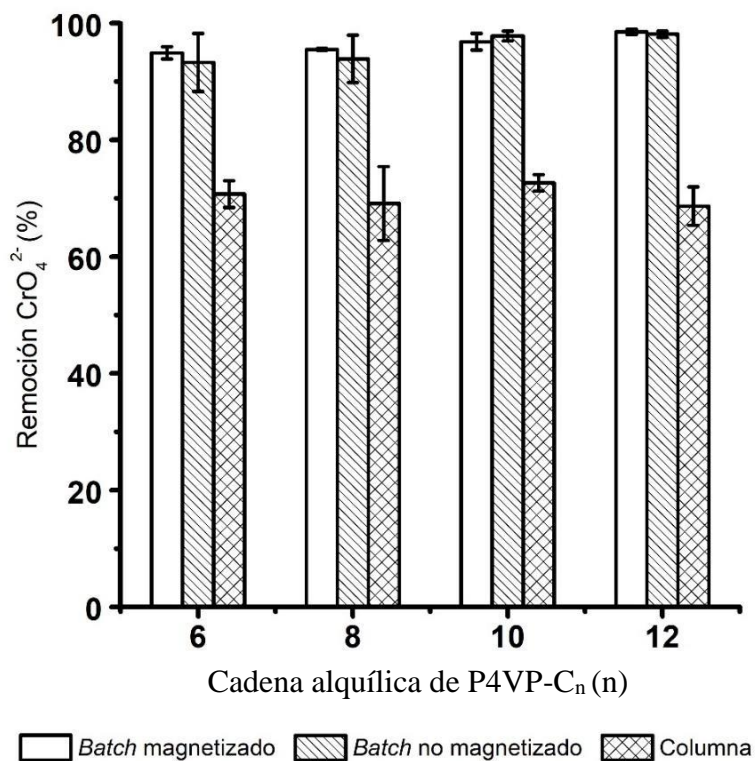


Figura 7. Eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} utilizando los cuatro PE estudiados según su aplicación: agitación en batch sin modificar y modificados con FeNPs y su aplicación en columnas adsorbentes con CA.

3.5. Estudio de la reutilización de P4VPy-C₈/CA para la remoción de Cr(VI) acuoso por columna

En base a pruebas preliminares, se estableció que aniones hidroxilo (OH^-) se podrían intercambiar con iones bromuro Br^- (contraíón original del grupo amonio cuaternario luego de la síntesis de la P4VPy-C_n) u otros aniones adsorbidos a la P4VPy-C_n. Con esta información, se planteó un protocolo de limpieza del PE con el objetivo de desorber los aniones CrO_4^{2-} del PE y liberar los sitios de adsorción para un nuevo ciclo de remoción.

Este protocolo se planteó de la siguiente manera: en primer lugar, se adicionó un volumen de agua desionizada a las columnas para desplazar cualquier traza o iones no adsorbidos de la fase sólida de la columna. Luego se adicionó un volumen de NaOH 0,1 mol/L para desplazar los iones cromato y adsorber en su lugar iones OH^- . Se adicionó otro volumen de agua desionizada con motivo de eliminar iones no adsorbidos u otros compuestos solubles en agua, además de eliminar el exceso de iones hidroxilo dentro de la columna. Luego, se adicionó un volumen de H_2SO_4 0,02 mol/L para terminar de neutralizar cualquier traza de NaOH que persistiese al interior de las columnas. Por último, se añadió un tercer volumen de agua para desplazar las trazas de H_2SO_4 .

A concentraciones relativamente bajas de CrO_4^{2-} (100 mg/L), el protocolo de limpieza descrito en el punto 2.13. resulta ser eficiente. La columna rellena de P4VPy-C₈/CA fue utilizada durante 30 ciclos de remoción con una disminución promedio de 3,6% de eficiencia al primer proceso de remoción (Figura 8).

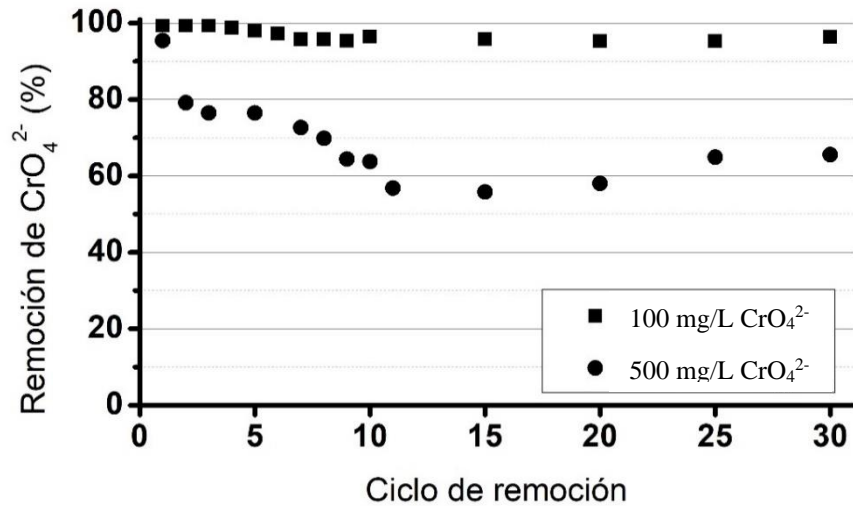


Figura 8. Remoción de CrO_4^{2-} por columnas adsorbentes rellenas con P4VPy-C₈/CA luego de hasta 30 ciclos de uso, a diferentes concentraciones iniciales de contaminante.

Cuando las concentraciones de CrO_4^{2-} son más altas (500 mg/L de CrO_4^{2-}), la eficiencia del protocolo de limpieza comienza a disminuir. En promedio, se observó una pérdida de un 31,6% en la eficiencia de remoción luego de 10 ciclos de remoción. Luego de esta cantidad de ciclos, la eficiencia de remoción del adsorbente se estabiliza, promediando un 34,6% de pérdida en la eficiencia luego de 30 usos de la columna en relación al primero.

Los resultados demuestran que el NaOH puede ser utilizado como un agente desorbente de CrO_4^{2-} para el sistema P4VPy-C₈/CA, lo que permite su reutilización eficiente dependiendo de la concentración de CrO_4^{2-} en la matriz acuosa.

También, el proceso de lavado con H_2SO_4 posterior al de NaOH neutraliza de manera suficiente el pH al interior de la columna para que la remoción de CrO_4^{2-} siga siendo óptima.

El protocolo de limpieza doble, descrito en el punto 2.13., aplicado en la remediación de una matriz con concentraciones de 500 mg/L de CrO_4^{2-} , resultó en una pérdida de un 16,4% de eficiencia de remoción relativa luego de 10 ciclos de uso (calculado como la diferencia entre la

eficiencia de remoción del primer y el décimo ciclo de uso). En comparación, el protocolo de lavado simple resultó en una pérdida de 31,5% de la eficiencia de remoción relativa bajo las mismas condiciones (Figura 8). A partir de esto se concluye que el volumen de NaOH utilizado para la desorción de CrO_4^{2-} en la limpieza de la matriz afecta significativamente el grado de restauración de la capacidad adsorbente del PE luego de ser utilizado.

A partir de estos resultados, se evaluó la masa de CrO_4^{2-} desorbida por volumen de NaOH utilizado. Esto se realizó saturando la matriz adsorbente al hacer pasar un volumen de solución de CrO_4^{2-} muy concentrada (1650 mg/L) a través de la columna y determinando la masa de adsorbato retenido en el relleno, por medio de una resta entre la masa total de CrO_4^{2-} que pasó a través de la columna y la masa recuperada en el efluente de esta. Luego, se hicieron pasar varias alícuotas de 2,0 mL de NaOH 0,1 mol/L a través de la columna, y se calculó la masa de CrO_4^{2-} desorbida por cada alícuota, graficado en la Figura 9.

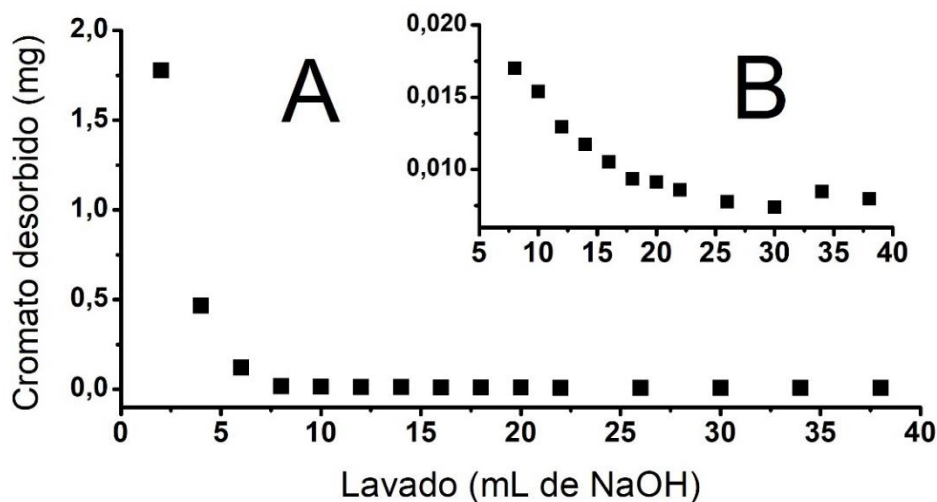


Figura 9. (A) Masa de CrO_4^{2-} desorbida de la matriz de P4VPy- C_8 /CA según el volumen de NaOH pasado a través de la columna adsorbente. (B) Magnificación de los puntos entre 5 y 40 mL de NaOH en el eje x de la gráfica, para notar que sigue existiendo una disminución en la masa desorbida a un orden de magnitud menor.

Los resultados indican que existe una diferencia significativa entre la masa de CrO_4^{2-} desorbida por el volumen inicial de NaOH y los volúmenes subsiguientes. Así, junto con los resultados obtenidos mediante el protocolo de limpieza “doble”, se propone que existe un rango acotado de volumen óptimo de NaOH para desorber la mayor masa de adsorbato sin perder eficiencia por rendimientos decrecientes.

Por último, con motivo de analizar formas alternas de mejorar la recuperación del CrO_4^{2-} retenido en el relleno de las columnas, se realizó un procedimiento similar al anteriormente mencionado: luego de hacer pasar 25 mL de NaOH a través de la columna, el relleno fue retirado del cuerpo de vidrio y se dejó sumergido en una solución de NaOH 0,1 mol/L por 6 días. La recuperación porcentual de la masa total de adsorbato retenido en el relleno fue de un 74,6% (Figura 10).

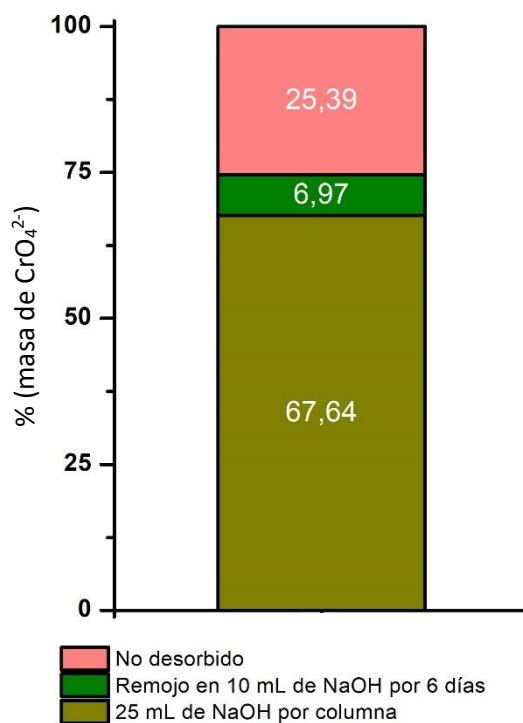


Figura 10. CrO_4^{2-} recuperado luego de desorción con un volumen de NaOH por columna y posterior remojo en solución de NaOH 0,1 mol/L por 6 días.

Este último resultado indica que existe un porcentaje del CrO_4^{2-} adsorbido que no está fácilmente disponible para ser intercambiado por otro anión, dificultando la posibilidad de una recuperación total de la capacidad de adsorción inicial de la matriz luego de su utilización. Esto puede deberse a tres razones: una orientación espacial tal que existan ciertos sitios de adsorción menos disponibles que otros, complicando la posibilidad de un intercambio aniónico; una baja eficiencia de limpieza del CA, que también es responsable de una pequeña parte de la adsorción de las especies de Cr(VI) acuosas (sección 3.2); y la posibilidad de adsorción química de las especies de Cr(VI) acuosas en el sistema P4VPy- C_n /CA, posibilitado por los grupos funcionales presentes en la superficie del CA. Se requieren estudios adicionales para confirmar estas posibilidades.

3.6. Estudio de reutilización de P4VPy- C_{12} /FeNPs para la remoción de Cr(VI) por agitación en *batch*

El protocolo de lavado descrito en el punto 2.12. no fue suficiente para una reutilización eficiente de P4VPy- C_{12} /FeNPs en la remoción de iones CrO_4^{2-} , ya que existió una importante disminución de la eficiencia de remoción luego de 7 ciclos de uso (disminución de un 52,1% relativo al primer ciclo).

Se realizaron experimentos para determinar si esta disminución es producto de la concentración del agente desorbente (NaOH) utilizado en la limpieza, aumentando la concentración 5 y 10 veces, pero los resultados obtenidos sugieren que esta variable no fue significativa en la determinación del grado de recuperación del PE luego de varios ciclos de remoción (Figura 11).

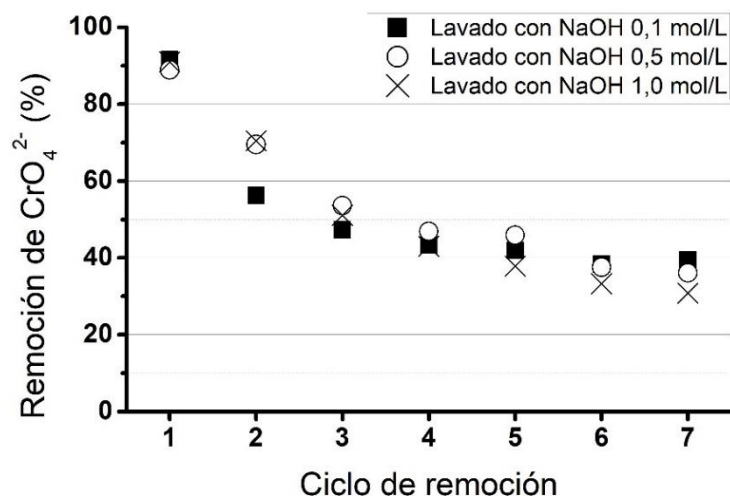


Figura 11. Remoción de CrO_4^{2-} por P4VPy- C_{12} /FeNPs por agitación en batch, luego de hasta 7 ciclos de limpieza y remoción, utilizando diferentes concentraciones de NaOH.

Se realizaron pruebas adicionales, con tal de determinar el volumen necesario de NaOH para desorber la totalidad del CrO_4^{2-} de la matriz, similar a los estudios mencionados en el punto 3.5. Para esto, se realizó una prueba cualitativa para determinar la presencia de especies de Cr(VI) en las soluciones de hasta 19 lavados consecutivos con 10,0 mL de NaOH 0,1 mol/L, luego de una única remoción de 10,0 mL de solución de CrO_4^{2-} 500 mg/L. Los resultados (Figura 12) demuestran que no fue posible alcanzar una desorción completa de las especies de Cr(VI) adsorbidas en la matriz. Esto puede estar relacionado con el equilibrio adsorbente-adsorbato que existe en la interfase sólido-líquido de la matriz y la alta afinidad que tiene el polielectrolito por los iones de Cr(VI).

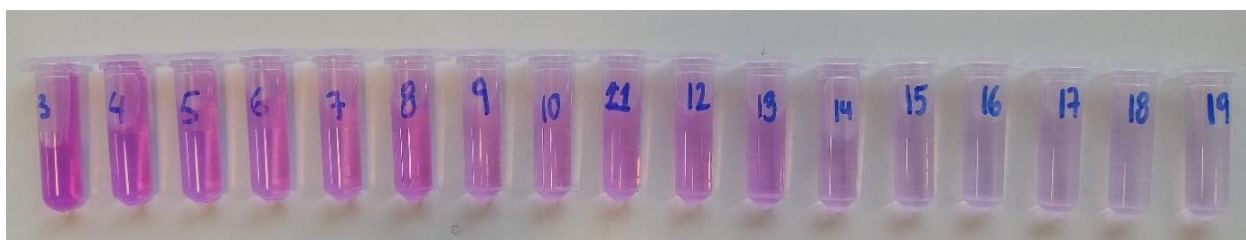


Figura 12. Prueba de la presencia de especies de Cr(VI) en solución luego la remediación de 10 mL de CrO_4^{2-} 500 mg/L y el consecutivo lavado con NaOH hasta 19 veces. El color magenta evidencia la presencia de especies de Cr(VI).

4. Proyecciones de la investigación.

Los resultados obtenidos en esta investigación muestran que la P4VPy-C_n puede aplicarse para la remediación de matrices acuosas ofreciendo beneficios y una versatilidad mayor a las aplicaciones descritas actualmente en la literatura. El diseño de columnas aún más eficientes, con un menor costo, y escalables puede ser una excelente arista por explorar en base a los resultados de esta investigación, especialmente si esto se realiza de manera interdisciplinaria junto con investigadores del área de la ingeniería y las ciencias ambientales. En este sentido, la optimización de un protocolo de lavado, que permita mantener una alta eficiencia de remoción aún a altas concentraciones de contaminante puede ser una investigación de interés a futuro.

La magnetización de la P4VPy-C_n también fue exitosa, y una caracterización completa de esta modificación, además de una potencial optimización de esta dependiendo de los resultados de la caracterización, permitiría la aplicación de este versátil polielectrolito en el desarrollo tecnológico ligado a la adsorción de metales pesados.

Los resultados obtenidos en esta investigación son un interesante punto de inflexión en cuanto al desarrollo de nuevas tecnologías que permitan combatir y remediar la contaminación de aguas con metales pesados.

5. Conclusiones

Los resultados muestran que la eficiencia de remoción de Cr(VI) en matrices acuosas es dependiente del largo de la cadena lateral contenida en la P4VPy-C_n cuando se realiza la adsorción por el método de agitación en *batch*, es decir, a mayor largo de cadena lateral, mayor es la eficiencia de remoción de Cr(VI). Sin embargo, no hay una correlación entre la eficiencia de remoción de Cr(VI) en matriz acuosa y el largo de cadena lateral contenida en la P4VPy-C_n cuando la remoción se llevó a cabo por columna que contiene sistema P4VPy-C_n/CA.

En la optimización del relleno de las columnas, el mejor sistema para la aplicación eficiente de estas fue la mezcla de carbón activado (CA) y P4VPy-C_n en una proporción 1:1 en masa.

El método de agitación en *batch* presentó una eficiencia de remoción un 26,1% mejor que el uso de columnas, y la matriz más eficiente fue la P4VPy-C₁₂/FeNPs con una eficiencia de remoción de un 98,5%.

La recuperación de P4VPy-C_n luego de ser utilizada en la remoción de Cr(VI) fue eficiente e independiente del método de recuperación utilizado, esto es, mediante la recuperación con un imán de P4VPy-C_n magnetizada con FeNPs, y la aplicación de P4VPy-C_n/CA en columna.

El método de remoción en columnas es más eficiente para la reutilización de la matriz que el método de la agitación en *batch*, teniendo una pérdida de eficiencia de remoción un 29,4% menor en el séptimo ciclo de uso.

Así, en conclusión, el sistema estudiado presenta buen potencial como un método de remediación ambiental para matrices acuosas contaminadas con iones de Cr(VI), además de ofrecer versatilidad en su modo de aplicación y un buen potencial de reutilización. Los diferentes estudios realizados también permiten profundizar en la potencial aplicación del sistema para la remoción de otros contaminantes aniónicos acuosos, especialmente otros metales pesados, además

de explorar los efectos que las modificaciones al sistema P4VPy-C_n puedan tener en su eficiencia como adsorbente de contaminantes de variadas propiedades fisicoquímicas.

6. Bibliografía

Abalaka, S. E., Enem, S. I., Idoko, I. S., Sani, N. A., Tenuche, O. Z., Ejeh, S. A., & Sambo, W. K. 2020. Heavy metals bioaccumulation and health risks with associated histopathological changes in *Clarias gariepinus* from the Kado fish market, Abuja, Nigeria. *Journal of Health and Pollution*, 10(26). <https://doi.org/10.5696/2156-9614-10.26.200602>

Ao, M., Sun, S., Deng, T., Zhang, F., Liu, T., Tang, Y., Li, J., Wang, S., & Qiu, R. 2022. Natural source of Cr(VI) in soil: The anoxic oxidation of Cr(III) by Mn oxides. *Journal of Hazardous Materials*, 433. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128805>

Ba-Abbad, M. M., Benamour, A., Ewis, D., Mohammad, A. W., & MaMsPoudi, E. 2022. Synthesis of Fe₃O₄ Nanoparticles with Different Shapes Through a Co-Precipitation Method and Their Application. *JOM*, 74(9). <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05380-3>

Cheng, H., Zhou, T., Li, Q., Lu, L., & Lin, C. 2014. Anthropogenic chromium emissions in China from 1990 to 2009. *PLoS ONE*, 9(2). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0087753>

Cieślak-Golonka, M. 1996. Toxic and mutagenic effects of chromium(VI). A review. *Polyhedron*, 15(21). [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(96\)00141-6](https://doi.org/10.1016/0277-5387(96)00141-6)

den Braver-Sewradj, S. P., van Benthem, J., Staal, Y. C. M., Ezendam, J., Piersma, A. H., & Hessel, E. V. S. 2021. Occupational exposure to hexavalent chromium. Part II. Hazard assessment of carcinogenic effects. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 126. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2021.105045>

Duffus, J. H. 2002. "Heavy metals" a meaningless term? (*IUPAC Technical Report*). 74(5), 793–807. <https://doi.org/doi:10.1351/pac200274050793>

Fletcher, A. J., Uygur, Y., & Mark Thomas, K. 2007. Role of surface functional groups in the adsorption kinetics of water vapor on microporous activated carbons. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(23). <https://doi.org/10.1021/jp070815v>

Fouilloux, P. D. 2022. *Remoción de iones Cr(VI) y As(V) en medio acuoso utilizando poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo* [Seminario de Título]. Universidad de Chile.

Fu, F., & Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 92, Issue 3). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

Gargallo, L., Miranda, B., Ríos, H., González-Nilo, F., & Radić, D. 2001. Surface characterization and study of Langmuir films of poly(4-vinylpyridine) quaternized with n-alkylbromide. *Polymer International*, 50(8), 858–862. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pi.710>

Genchi, G., Lauria, G., Catalano, A., Carocci, A., & Sinicropi, M. S. 2021. The double face of metals: The intriguing case of chromium. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(2). <https://doi.org/10.3390/app11020638>

Hu, J., Chen, G., & Lo, I. M. C. 2005. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, 39(18). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.051>

Järup, L. 2003. Hazards of heavy metal contamination. In *British Medical Bulletin* (Vol. 68). <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>

Jazzar, A., Alamri, H., Malajati, Y., Mahfouz, R., Bouhrara, M., & Fihri, A. 2021. Recent advances in the synthesis and applications of magnetic polymer nanocomposites. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 99). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.04.011>

- Jiang, W., Pelaez, M., Dionysiou, D. D., Entezari, M. H., Tsoutsou, D., & O'Shea, K. 2013. Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 222. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.049>
- Ma, J., Yang, B., & Byrne, R. H. 2012. Determination of nanomolar chromate in drinking water with solid phase extraction and a portable spectrophotometer. *Journal of Hazardous Materials*, 219–220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.001>
- Milonjić, S. K., Kopečni, M. M., & Ilić, Z. E. 1983. The point of zero charge and adsorption properties of natural magnetite. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 78(1). <https://doi.org/10.1007/BF02519745>
- Qasem, N. A. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. 2021. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. In *npj Clean Water* (Vol. 4, Issue 1). <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
- Rai, R., Karki, D. R., Bhattarai, K. P., Pahari, B., Shrestha, N., Adhikari, S., Gautam, S. K., & Poudel, B. R. 2021. Recent Advances in Biomass-Based Waste Materials for the Removal of Chromium (VI) from Wastewater: A Review. *Amrit Research Journal*, 2(01). <https://doi.org/10.3126/arj.v2i01.40736>
- Rudnick, R. L., & Gao, S. 2013. Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition* (Vol. 4). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- Selvi, A., Rajasekar, A., Theerthagiri, J., Ananthaselvam, A., Sathishkumar, K., Madhavan, J., & RaMsPan, P. K. S. M. 2019. Integrated remediation processes toward heavy metal removal/recovery from various environments-A review. In *Frontiers in Environmental Science* (Vol. 7, Issue May). <https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00066>

Shahid, M. K., Phearom, S., & Choi, Y. G. 2018. Synthesis of magnetite from raw mill scale and its application for arsenate adsorption from contaminated water. *Chemosphere*, 203. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.150>

Sharma, P., Singh, S. P., Parakh, S. K., & Tong, Y. W. 2022. Health hazards of hexavalent chromium (Cr (VI)) and its microbial reduction. In *Bioengineered* (Vol. 13, Issue 3). <https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2037273>

Tandon, R. K., Crisp, P. T., Ellis, J., & Baker, R. S. 1984. Effect of pH on chromium(VI) species in solution. *Talanta*, 31(3). [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(84\)80059-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(84)80059-4)

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. 2012. Heavy metal toxicity and the environment. In *EXS* (Vol. 101). https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6

Toral, M. I., González-Navarrete, J., Leiva, A., Ríos, H. E., & Urzúa, M. D. 2009. Chromium retention properties of N-alkyl quaternized poly(4-vinylpyridine). *European Polymer Journal*, 45(3), 730–737. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2008.12.011>

Tumolo, M., Ancona, V., De Paola, D., Losacco, D., Campanale, C., Massarelli, C., & Uricchio, V. F. 2020. Chromium pollution in European water, sources, health risk, and remediation strategies: An overview. In *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 17, Issue 15). <https://doi.org/10.3390/ijerph17155438>

Wang, S., & Shi, X. 2001. Molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis. *Molecular and Cellular Biochemistry*, 222(1), 3–9. <https://doi.org/10.1023/A:1017918013293>

Wise, J. P., Young, J. L., Cai, J., & Cai, L. 2022. Current understanding of hexavalent chromium [Cr(VI)] neurotoxicity and new perspectives. In *Environment International* (Vol. 158). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106877>

Zhou, Q., Yang, N., Li, Y., Ren, B., Ding, X., Bian, H., & Yao, X. 2020. Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017.

Global Ecology and Conservation, 22. <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00925>

Zulfiqar, U., Haider, F. U., AMsPad, M., Hussain, S., Maqsood, M. F., Ishfaq, M., Shahzad, B., Waqas, M. M., Ali, B., Tayyab, M. N., AMsPad, S. A., Khan, I., & Eldin, S. M. 2023. Chromium toxicity, speciation, and remediation strategies in soil-plant interface: A critical review. In

Frontiers in Plant Science (Vol. 13). <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1081624>

Anexos

Anexo Tablas

Tabla A6. Resumen de ANOVA realizado para determinar la significancia en la diferencia en la eficiencia de remoción entre las diferentes matrices magnetizadas.

Matrices comparadas	Diferencia de media	q valor	p valor	Diferencia significativa ($\alpha = 0,05$)
$C_8 - C_6$	0,761	1,40796	0,75619	No
$C_{10} - C_6$	1,864	3,44717	0,14659	No
$C_{10} - C_8$	1,103	2,03920	0,51044	No
$C_{12} - C_6$	3,525	6,51954	0,00751	Si
$C_{12} - C_8$	2,764	5,11157	0,02814	Si
$C_{12} - C_{10}$	1,661	3,07237	0,21040	No

Tabla A7. Eficiencia de remoción de iones de Cr(VI) para diferentes mezclas de P4VPy-C8

Mezcla Relleno Columnas	Remoción de Cr(VI) promedio \pm DE (%)
P4VPy-C ₈ /Al	38,08 \pm 2,77
P4VPy-C ₈ /CA	51,48 \pm 1,35
P4VPy-C ₈	50,83 \pm 7,81
P4VPy-C ₈ /Si	37,99 \pm 3,12
P4VPy-C ₈ /SiP	48,24 \pm 2,25

Anexo Figuras

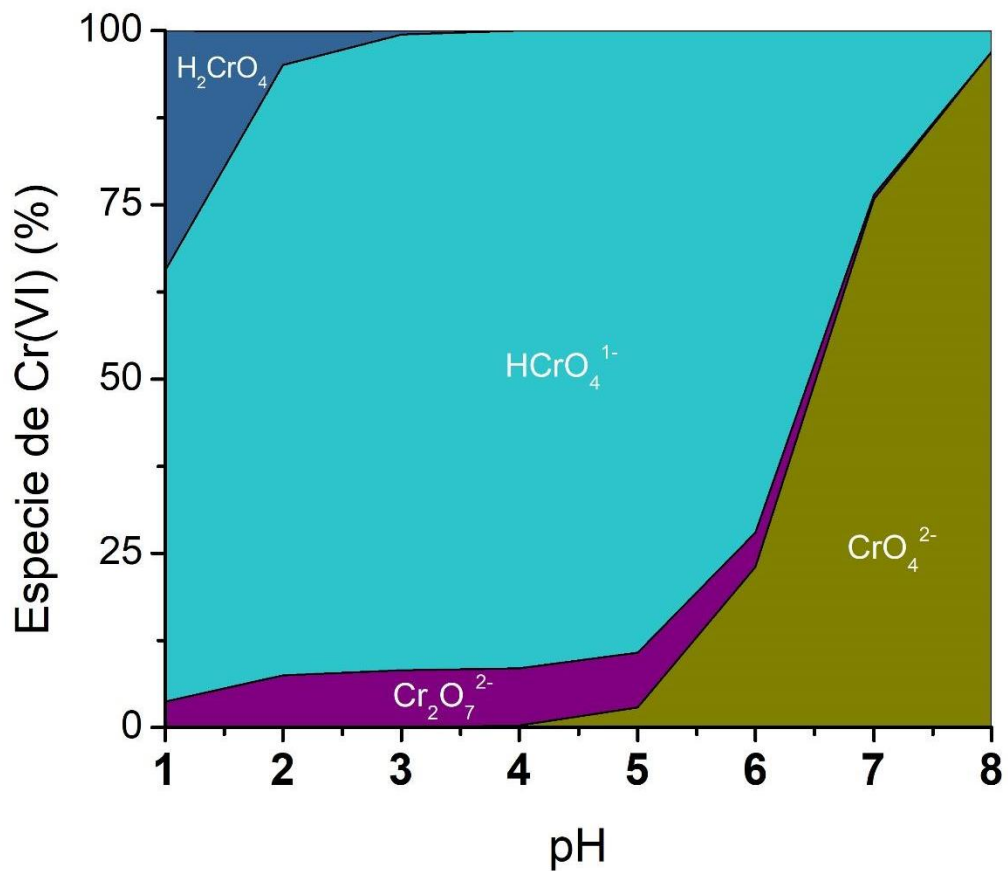


Figura A13. Distribución porcentual de especies de Cr(VI) en matrices acuosas en función del pH, a concentraciones de 1,0 mmol/L.

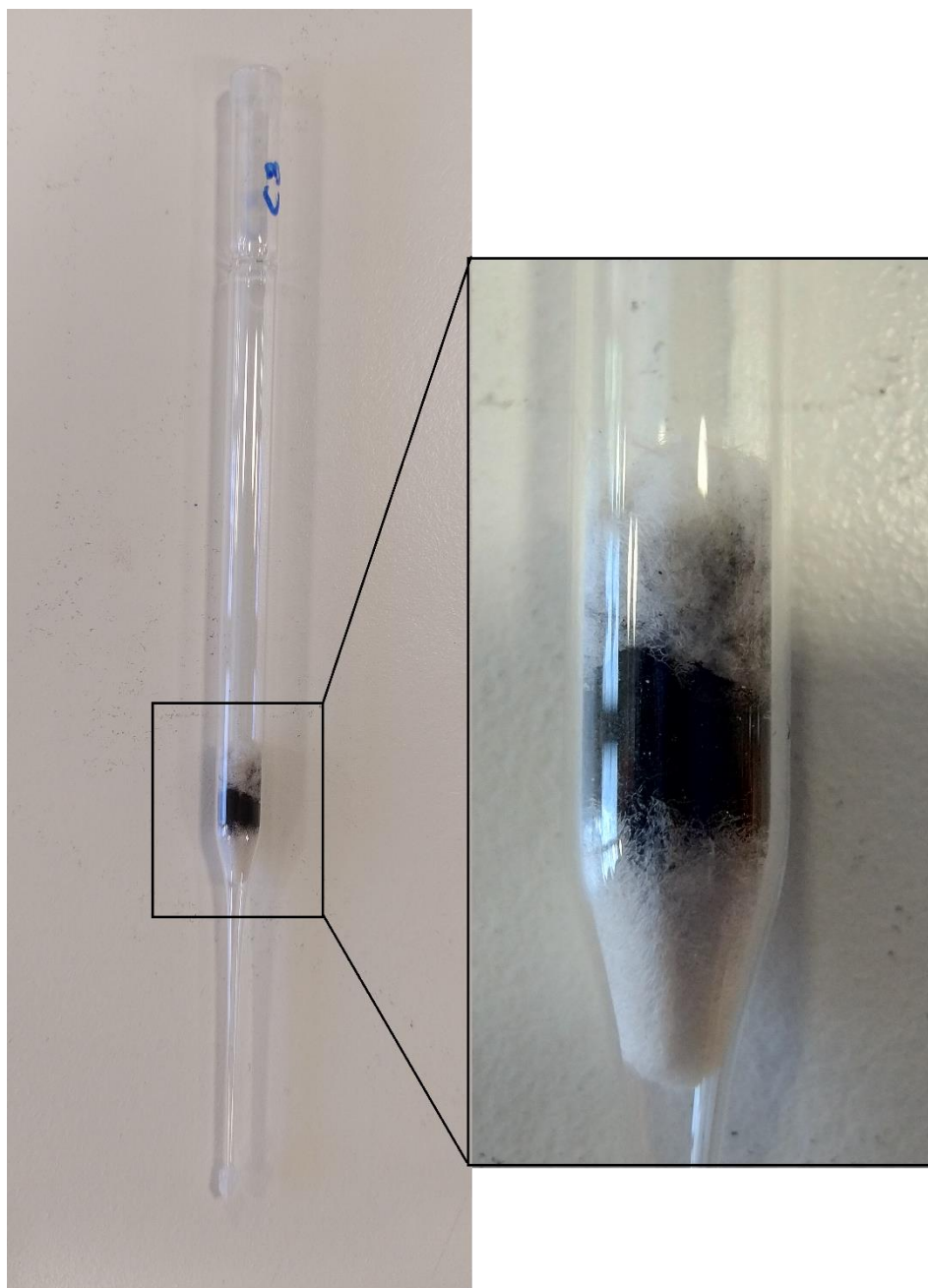


Figura A14. Esquema de la estructura de columnas adsorbentes.

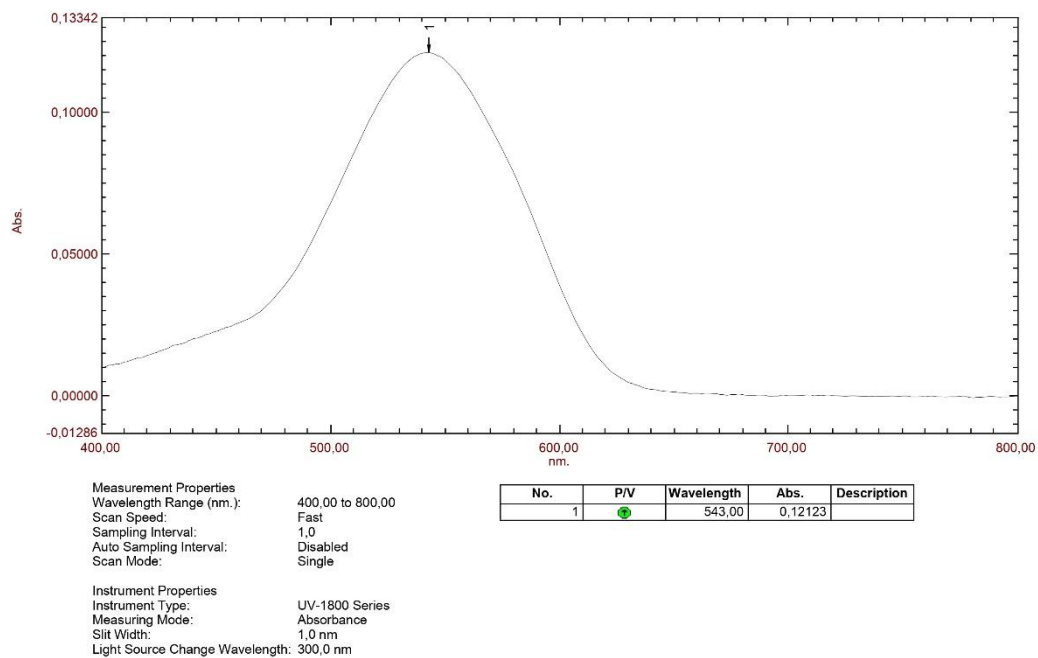


Figura A15. Espectro de absorción del complejo DPC-Cr(III) en el espectro UV/VIS.

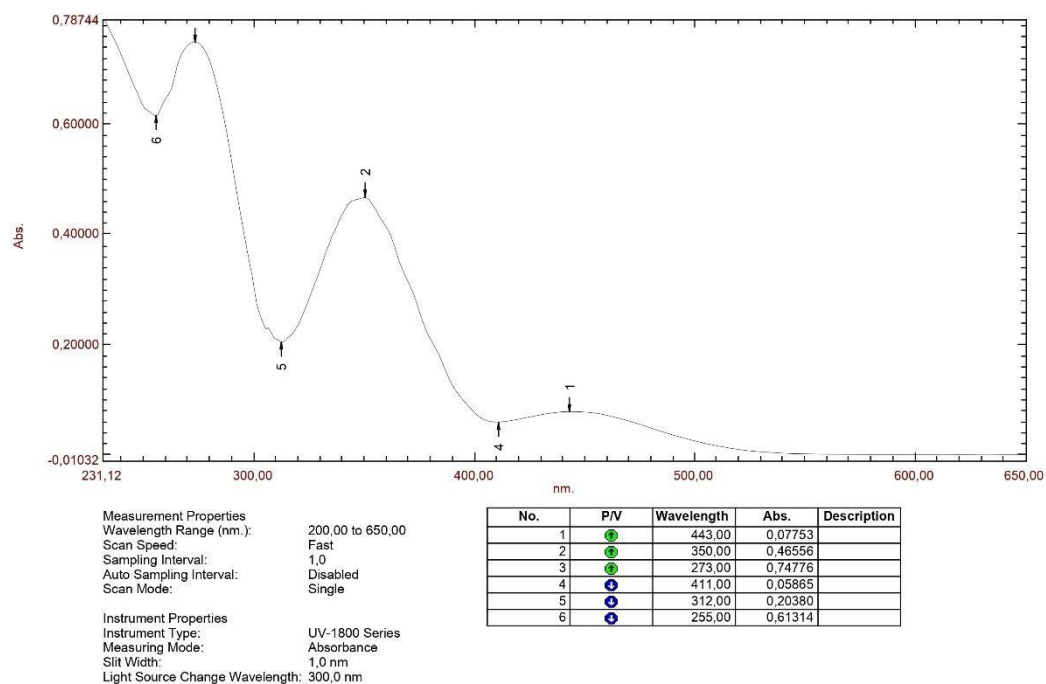


Figura A16. Espectro de absorción de cromato a pH ácido en el espectro UV/VIS.