

UCH-FC
Q. Ambiental
G 643e
C.



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

“ESTUDIOS DE REMOCIÓN DE Cr (VI) POR POLI (4-VINILPIRIDINA) N-ALQUIL CUATERNIZADA EN PRESENCIA DE As (V)”

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

Químico Ambiental

Javier Eduardo González Navarrete

Director de Seminario de Título: Dra. Marcela Urzúa

Marzo 2016
Santiago - Chile

ESCUELA DE PREGRADO- FACULTAD DE CIENCIAS-UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN DE SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el candidato:

JAVIER EDUARDO GONZÁLEZ NAVARRETE

“ESTUDIOS DE REMOCIÓN DE Cr (VI) POR POLI (4-VINILPIRIDINA) N-ALQUIL CUATERNIZADA EN PRESENCIA DE As (V)”

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

COMISIÓN DE EVALUACIÓN:

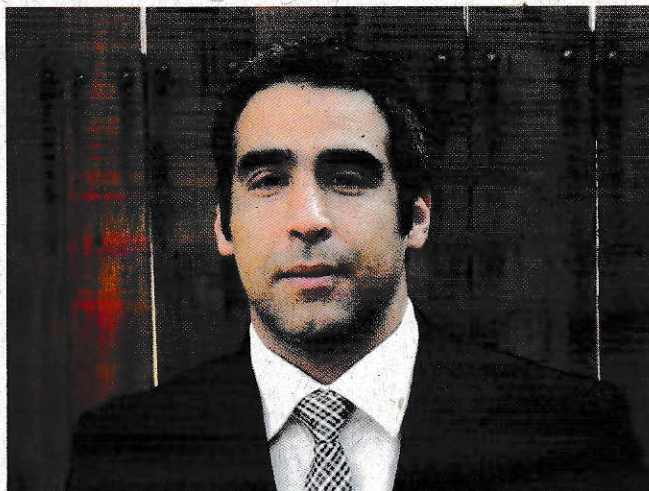
Dra. Marcela Urzúa
Director Seminario de Título

Dr. Hernán Ríos
Presidente

Dr. Paul Jara
Corrector:

Santiago de Chile, Marzo 2016

Biografía



Javier González Navarrete nació en Santiago de Chile el 25 de Febrero de 1979. Egresó de cuarto medio en el año 1996, del Colegio Santa Cruz. En el año 2000 ingresó a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, para obtener el grado de Licenciado en Ciencias Ambientales con mención en Química en el año 2007.

En el año 2008, ingresa al Programa de Doctorado en Química de la Universidad de Chile, desarrollando su unidad de investigación en el Laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias, en conjunto con el Laboratorio de Química Analítica de la misma Facultad. El trabajo de la unidad de investigación desarrollado bajo la dirección de las profesoras María Inés Toral y Marcela Urzúa Acevedo fue el inicio de lo desarrollado posteriormente en su Tesis de Doctorado.

Durante este periodo el candidato a Doctor en Química realizó una estadía en Santiago de Querétaro-México en el Centro de Investigaciones Aplicadas del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav). En 2014 terminó con éxito su Tesis Doctoral y se gradúa de Doctor en Química. Posteriormente retomó su Tesis de pregrado, continuando con ella la investigación de la remoción de metales, esta vez en mezclas de metales, terminando con éxito su tesis en Marzo de 2016.

Agradecimientos

Quisiera agradecer sinceramente a:

 Mi tutor Dra. Marcela Urzúa por su constante apoyo, dedicación, comprensión y guía durante varios años. Gracias por compartir su experiencia y ser parte de mi formación como científico y persona.

 A todas las personas que formaron y forman parte del Laboratorio de Físicoquímica que hicieron mucho más agradable el trabajo diario, especialmente a María Luz, con las cuales compartimos valiosos momentos en todo este tiempo.

 Por último a mi esposa, hijos, madre, hermanos y a toda mi familia y amigos que me han apoyado durante todo el transcurso que me demoré en terminar mi carrera.

ÍNDICE GENERAL

ABSTRACT	x
RESUMEN	viii
I. INTRODUCCION	1
1.1 Antecedentes Generales	1
1.1.1 Contaminación del agua dulce.....	1
1.1.2 Características de los metales pesados.....	2
1.1.3 Remoción de iones metálicos	4
1.1.3.1 Resinas de Intercambio Iónico.....	5
1.2 Antecedentes Específicos	8
1.2.1 Remoción de dos metales	8
1.2.2 Modelos de adsorción	9
1.2.3 Estudios propuestos en este Seminario	10
1.3 Hipótesis.....	11
1.4 Objetivos	11
1.4.1 Objetivo General.....	11
1.4.2 Objetivos Específicos.....	11
II. MATERIALES Y METODOS	12
2.1 Materiales	12
2.1.1 Reactivos	12
2.1.2 Equipos.....	13
2.2 Método experimental	13
2.2.1 Cuaternización de poli(4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada.....	13
2.2.2 Estudios de remoción de Cr (VI)	14
2.2.2.1 Estudio del efecto del pH en la remoción de Cr (VI).....	14
2.2.2.2 Estudio del efecto del tiempo de agitación en la remoción de Cr (VI).....	14
2.2.2.3 Estudios de efecto de la concentración de Cr (VI) en su remoción.....	15
2.2.2.4 Estudios termodinámicos de la remoción de Cr (VI).....	15
2.2.2.5 Efecto de la adición de As (V) para la remoción conjunta con Cr (VI) en los parámetros de isotermas de adsorción, cinéticas y termodinámicos.....	15

III. RESULTADOS	17
3.1 Cuaternización de poli(4-vinilpiridina) con bromuro de octilo.....	17
3.2 Estudios de remoción de Cr (VI).....	20
3.2.1 Efecto del pH.....	20
3.2.2 Efecto del tiempo de contacto	21
3.2.3 Efecto de la concentración inicial del metal.....	22
3.2.4 Isotermas de adsorción de Cr (VI).....	23
3.2.4.1 Isoterma de Langmuir	24
3.2.4.2 Isoterma de Freundlich.....	29
3.2.4.3 Isoterma de Dubinin-Raduskevich.....	29
3.2.5 Estudios cinéticos de adsorción de Cr (VI).....	30
3.2.5.1 Modelo cinético Pseudo primer orden	32
3.2.5.2 Modelo cinético Pseudo segundo orden.....	32
3.2.5.3 Difusión intrapartícula.....	33
3.2.6 Efecto de la temperatura y parámetros termodinámicos	35
3.2.7 Efecto de la adición de As (V) en los parámetros de isotermas de adsorción, cinéticos y termodinámicos de la remoción de Cr(VI)	39
IV. CONCLUSIONES	42
V. BIBLIOGRAFIA	44

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de fuentes de origen de contaminación por metales pesados.....	2
Figura 2: Etapas de tratamiento de aguas.	9
Figura 3: Reacción de Cuaternización de poli (4-vinilpiridina) con bromuro de octilo.	17
Figura 4: Espectros infrarrojos de: a) poli (4-vinilpiridina) y b) poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.	18
Figura 5: Perfil de degradación térmica de: a) poli (4-vinilpiridina) y b) poli (4- vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.	19
Figura 6: % de remoción de Cr (VI) en función del pH.	21
Figura 7: % de Remoción de Cr (VI) en función del tiempo de agitación de una solución de Cr (VI) de 50 mg L ⁻¹	21
Figura 8: Cantidad de Cr (VI) adsorbido en función del tiempo de agitación de una solución de Cr (VI) de 50 mg L ⁻¹	22
Figura 9: Isotermas de adsorción de a) Langmuir, b) Freundlich y c) Dubinin Radushkevich.	26
Figura 10: Gráficos de a) Dependencia del factor de separación y b) superficie cubierta sobre la concentración inicial de Cr (VI).....	28
Figura.11: A) Pseudo primer orden, B) Pseudo segundo orden y C) Difusión intrapartícula de remoción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada.	34
Figura.12: Remoción de Cr (VI) en función del tiempo a diferentes concentraciones iniciales y diferentes temperaturas. A) Concentración inicial de Cr (VI) 12,5 mg g ⁻¹ , B) concentración inicial de Cr (VI) 25 mg g ⁻¹ , C) concentración inicial de Cr (VI) 50 mg g ⁻¹ y D) concentración inicial de Cr (VI) 62,5 mg g ⁻¹	36
Figura.13: $\ln K_L$ en función del valor recíproco de la temperatura (1/T).	37
Figura.14: % de Remoción de Cr (VI) en ausencia de As (V) en comparación con el % de Remoción de Cr (VI) en presencia de As (V) 25 mg L ⁻¹	40

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Reactivos utilizados.	12
Tabla 2 Equipos utilizados en la cuaternización de poli(4-vinilpiridina) con bromuro de octilo y en la remoción de Cr (VI).	13
Tabla 3 Modelos de adsorción y sus ecuaciones linealizadas.....	23
Tabla 4 Parámetros de isotermas de adsorción.	29
Tabla 5 Comparación de capacidad máxima de remoción, pH de la solución de Cr (VI) y tiempo de agitación de la matriz polimérica estudiada con otros adsorbentes.	30
Tabla 6 Modelos cinéticos y sus ecuaciones linealizadas.....	31
Tabla 7 Parámetros de modelos cinéticos.	32
Tabla 8 Parámetros de isoterma de Langmuir a diferentes temperaturas.	35
Tabla 9 Parámetros termodinámicos de remoción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) cuaternizada.	38

RESUMEN

El Cromo hexavalente es conocido por su carácter cancerígeno y alta toxicidad, el cual es liberado al medioambiente por procesos industriales, tales como la electrodeposición y curtido de cueros, produciendo la contaminación de recursos hídricos y suelos. Es por esto que se hace imprescindible disponer de una tecnología capaz de remover este metal de los residuos industriales líquidos que lo contengan.

Una de las metodologías que actualmente se utiliza es el uso de resinas de intercambio iónico. Las resinas de intercambio son matrices poliméricas cargadas positivamente o negativamente, siendo capaces de remover y extraer selectivamente el metal de interés. El uso de esta metodología presenta la posibilidad de extraer, separar y recuperar selectivamente, dependiendo de la resina que se utilice, los metales presentes en soluciones acuosas.

En este Seminario de Título se estudió la remoción de Cr (VI) en estado de cromato y dicromato desde soluciones acuosas utilizando una matriz polimérica con carga positiva, preparada mediante cuaternización de poli(4-vinilpiridina) con bromuro de octilo. Se realizaron estudios del efecto de pH de la solución metálica, efecto del tiempo de agitación y efecto de la concentración de Cr (VI) obteniendo como resultados las condiciones óptimas de remoción de Cr (VI).

Con estas condiciones óptimas se realizaron estudios para obtener parámetros de adsorción, cinéticas de adsorción y parámetros termodinámicos de la remoción de Cr (VI) obteniéndose la capacidad máxima de remoción de Cr (VI) de 72 mg g^{-1} a partir de la aplicación del modelo de Langmuir, el cual tuvo el mayor factor de correlación.

Por otro lado, los resultados cinéticos obtenidos tanto para la remoción de Cr (VI) muestran una alta velocidad de remoción de Cr (VI) bajo las condiciones estudiadas, donde se alcanzó el equilibrio de extracción durante los primeros quince minutos del experimento y por último se encontró que el proceso de remoción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) cuaternizada es exotérmico y espontáneo.

A soluciones de Cr (VI) de distintas concentraciones se adicionó la misma cantidad de solución de As (V) como especie aniónica arseniato y se analizó la concentración de Cr (VI) removido. Se obtuvo que la remoción de Cr (VI) disminuyó en todo el rango de concentraciones estudiado en comparación con la remoción de Cr (VI) en ausencia de As (V). Esta menor remoción influye en la disminución de los parámetros de adsorción. Para obtener resultados similares a los obtenidos en ausencia de As (V) se tuvo que aumentar la masa de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada de 0,05 a 0,15 g para obtener resultados parecidos de remoción de Cr (VI) en ausencia de As (V).

Los resultados de capacidad máxima de remoción de Cr (VI) nos indican que a pesar de la disminución de la remoción de Cr (VI) por la competencia de As (V) por los sitios de unión, es factible la aplicación de la matriz polimérica como adsorbente de metales desde soluciones líquidas debido a que la capacidad de remoción máxima y el tiempo de agitación para alcanzar el máximo de remoción en comparación con otros adsorbentes sigue siendo mayor y menor respectivamente.

ABSTRACT

The hexavalent Chrome is known for its carcinogenic character and high toxicity, it is substance which is liberated to the environment by industrial procedures such as electrodeposition and leather tanning, thus producing contamination of hydric resources and soils. For this reason, it is indispensable to have an available technology, capable to remove this metal from the industrial liquid residues containing it.

One of the methodologies currently in practise for this purpose is the use of ionic interchange resins. The interchange resins are polymeric matrixes positively or negatively charged, being able to selectively remove and extract the required metal. The use of this methodology allows the possibility of selectively extracting, separating and recovering the metals that are present in water solutions.

In this Title Seminary a study has been developed in relation with the removal of Cr (VI) in chromate and dichromate state from water solutions, using a positive charge polymeric matrix prepared by cuaternization of poli(4-vinilpyridine) with octyl bromide. Studies were carried out about the effect of the pH of the metallic solution, the effect of the agitation period and the effect of the Cr (VI) concentration, thus obtaining as results the optimum conditions for Cr (VI) removal.

With these optimal conditions, studies were performed to obtain the adsorption parameters, the adsorption kinetics and the thermodynamic parameters of the Cr(VI) removal, thus obtaining the maximal remotion capacity of Cr (VI) of 72 mg g^{-1} based upon the application of the Langmuir model, which had the higher correlation factor.

Furthermore, the kinetic results obtained about the the removal of Cr (VI), present a high velocity of Cr (VI) removal under the studied conditions, reaching the extraction equilibrium during the first fifteen minutes of the experiment, and finally it was found that the Cr (VI) removal process with poli(4-vinilpyridine) quaternized was exothermic and spontaneous.

Solutions of Cr (VI) of different concentrations were added up, with the same quantity of As (V) solution with arseniate as anionic class, and the concentration de Cr

(VI) removed was analysed. The results obtained showed that the Cr (IV) removal was reduced in all the range of concentrations studied in comparison with the removal of Cr (VI) in As (V) absence. This minor remotion has an influence in the reduction of the adsorption parameters. To obtain similar results to those obtained in absence of As (V) the increase of poli(4-vinilpyridine) quaternized mass from 0,05 a 0,15 g was required to obtain similar remotion results of Cr (VI) in absence of As (V).

The results obtained for maximum removal capacity of Cr (VI) indicate that in spite of the diminished removal of Cr(VI) due to the competency of As (V) for the union sites, it is possible to apply the polymeric matrix as metal adsorbents from liquid solutions, due to the fact that the maximum removal capacity and the period of agitation to achieve the maximum of removal in comparison with other adsorbents, still remains correspondingly higher and lower.

I. INTRODUCCION

1.1. Antecedentes Generales

1.1.1 Contaminación del agua dulce

El tema de la contaminación de las aguas tiene una gran importancia, en vista que las reservas de agua dulce en el mundo son cada vez más escasas, debido a la disminución de los glaciares, prolongados períodos de sequía y contaminación de las fuentes de agua dulce, llegando a ser el agua un bien estratégico para los países. Por este motivo la investigación en descontaminación de las aguas ha tenido un gran desarrollo en las últimas décadas, ya sea en la investigación de nuevos métodos de determinación de contaminantes de las aguas como en los métodos de descontaminación de agua.

Una de las principales fuentes de contaminación de las aguas dulces son las descargas de residuos industriales líquidos (RILES), los cuáles contienen varios contaminantes dependiendo del área industrial. Entre dichos contaminantes se encuentran los metales pesados, los cuales presentan toxicidad cuando su concentración alcanza ciertos valores, por lo que es importante determinar su concentración en aguas de consumo para los seres vivos, siendo necesario remover los metales de estas aguas cuando esta concentración es mayor a los valores límites permitidos.

La concentración natural de los metales en el medio ambiente se ha incrementado con el tiempo por las actividades humanas (Hellweg y col., 2005) mediante el vertido de los residuos industriales y por las emisiones antropogénicas de metales pesados a la atmósfera que terminan en las aguas. Algunas de las actuales fuentes de contaminación de metales pesados son:

- (i) El sector de la gestión de residuos que incluye el reciclaje de chatarra, residuos de depósitos en vertederos, incineración e incluso de compostaje,
- (ii) procesos de tratamiento de superficies con elementos tales como Cu, Zn, Ni y Cr, así como productos industriales que son eliminados como residuos,

- (iii) efluentes domésticos, aguas residuales, efluentes de negocios, la deposición atmosférica, y emisiones relacionadas con el tráfico (gases de los vehículos, restos de frenos, neumáticos, desgaste de asfalto, gasolina, fuga de aceite, etc) que son transportadas por las aguas pluviales a la red de alcantarillado (Alloway y col., 2013, Cheng y col., 2003). (Figura 1).

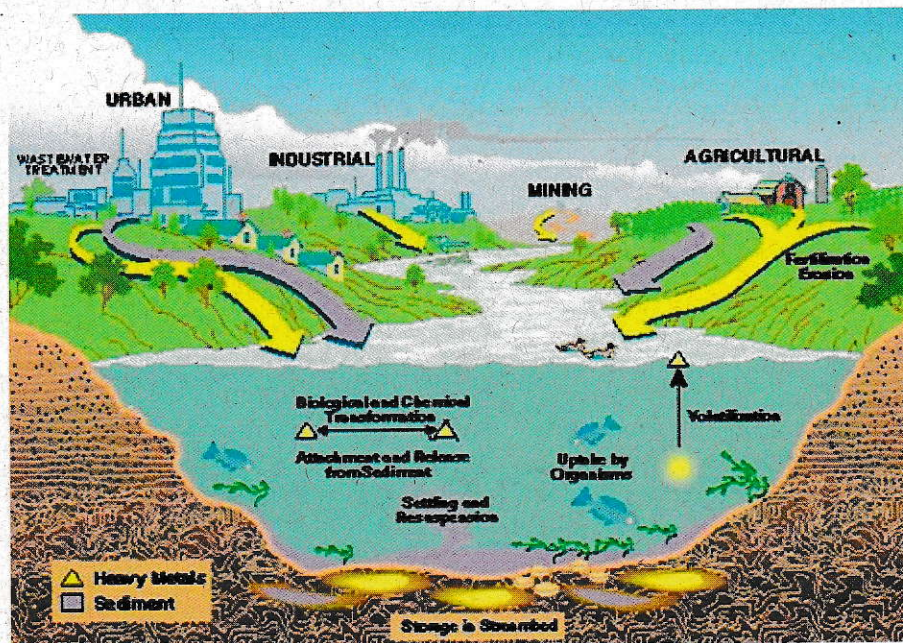


Figura 1: Esquema de fuentes de origen de contaminación por metales pesados.

1.1.2. Características de los metales pesados

Metal pesado es un término que se aplica generalmente a los grupos de metales y metaloides con una densidad mayor que 4 g cm^{-3} , ó 5 veces más denso que el agua (Huton y Symon, 1986; Battarbee y col., 1988; Nriagu y Pacyna 1988; Nriagu, 1989; Garbarino y col., 1995; Hawkes, 1997) y que son componentes naturales de la corteza terrestre.

Para los seres vivos los metales pesados incluso en concentraciones bajas pueden

provocar una grave intoxicación (Lenntech, 2004). Por otra parte, algunos metales actúan como nutrientes esenciales, es decir, también pueden ser vitales o beneficiosos para los organismos. De acuerdo a Mertz "Un metal se considera esencial para un organismo cuando la reducción de su exposición por debajo de cierto límite da como resultado una reducción de una función fisiológica importante, o cuando el elemento es una parte integral de una estructura orgánica que desempeña una función vital en el organismo" (Mertz, 1998).

Sin embargo, muchos metales pesados, tanto elementos como sus compuestos son tóxicos, y además pueden ser objeto de biomagnificación, (Viessman y Hammer, 1993; Gardea-Torresday y col., 1996), es decir, que aun cuando se encuentren en cantidades bajas e indetectables, la recalcitrancia y persistencia de los metales pesados en cuerpos de agua, implica que a través de procesos naturales su concentración puede llegar a ser tan elevada que comience a ser tóxica.

Las formas más tóxicas de los metales pesados en las especies iónicas son los estados de oxidación más estables por ejemplo, Cd (II), Pb (II), Hg (II), Ag (II) y As (III), Cr (VI), los cuales pueden reaccionar con las bio-moléculas del cuerpo formando compuesto biotóxicos muy estables, los cuales son muy difíciles de disociar (Duruibe y col., 2007).

Fairbrother y col. reportaron características fundamentales de los metales, entre las cuales se resumen:

- (i) se encuentran en forma natural en el ambiente,
- (ii) están mezclados o son introducidos como mezclas,
- (iii) pueden ser esenciales para los organismos,
- (iv) su destino y los efectos que producen se ven influidos por su química ambiental, cada uno de ellos tiene un específico modo de acción tóxica que depende de las propiedades del metal, por ejemplo la especiación, y del organismo expuesto (Fairbrother y col., 2007).

La **especiación** se define como la "distribución de las especies (del elemento) en

una determinada muestra o matriz "(Templeton y col., 2000). La especiación en sí está regulada por la química ambiental del metal y la del medio ambiente circundante, ya que está influenciado por parámetros como

- el pH,
- potencial redox,
- la presencia de ligandos,
- el contenido de materia orgánica
- la carga total del metal (Sauve y col., 2003).

La especiación determina el lugar de acomodo de los metales (Diamond y col., 1992), así como, el comportamiento toxicológico de ellos, ejemplo de esto es la mayor toxicidad de Cr (VI) en comparación con Cr (III) (Bhavsar y col., 2004, Diamond y col., 2010).

1.1.3. Remoción de iones metálicos

Debido al incremento de la contaminación de las aguas por residuos industriales durante los últimos 25 años, la remoción de iones metálicos en medios acuosos ha recibido una gran atención debido al gran impacto ambiental que producen estos iones metálicos en las aguas. Por ello, numerosos países han desarrollado normativas para limitar la concentración de los iones metálicos en los diversos tipos de agua.

En nuestro país está regulada la cantidad máxima de contaminantes en los residuos industriales líquidos que se pueden emitir a las aguas marinas y continentales superficiales (D.S. N°90 MINSEGPRES 2000), sistemas de alcantarillado (D.S. N°609 MOP 1998) y aguas subterráneas (D.S. N°46 MINSEGPRES 2002). Entre los contaminantes regulados se encuentran el cianuro y metales tales como: aluminio, arsénico, boro, cadmio, cobre, cromo, manganeso, mercurio, níquel, plomo y zinc.

Para cumplir con las normativas de los distintos países es necesario determinar la concentración de los metales en las aguas, y si la concentración es mayor a la norma es necesario disminuir su concentración, para esto se utilizan diversos métodos de remoción de estos metales entre ellos se encuentran:

- precipitación,
- coagulación-floculación,
- osmosis inversa,
- adsorción e intercambio iónico (Ge y col., 2014).

Este último método junto a las resinas de intercambio iónico, no solo se utilizan en la preconcentración y remoción de metales, sino que también se utilizan en variadas aplicaciones como:

- desarrollo de membranas,
- ablandamiento de aguas,
- desionización,
- separaciones bioquímicas,
- recuperación, purificación y análisis,
- tratamientos de aguas y catálisis (Kunin y col., 1954).

1.1.3.1. Resinas de Intercambio Iónico

El intercambio iónico es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. La técnica de intercambio iónico utiliza diferentes productos naturales y sintéticos que muestran propiedades de intercambio. Dentro de los productos sintéticos, las resinas orgánicas son las más importantes como intercambiadores iónicos, entre ellas existen resinas de intercambio catiónico y aniónico que intercambian cationes y aniones, respectivamente.

Las principales ventajas de utilizar estas resinas son su alta estabilidad química y mecánica, alta capacidad y velocidad de intercambio iónico y alta selectividad. Otra

ventaja de la utilización de resinas de intercambio iónico es la posibilidad de seleccionar el grupo ligando a ser enlazado y el grado de entrecruzamiento. Estas resinas de intercambio iónico son generalmente preparadas a partir de polímeros sintéticos. Los polímeros de estireno son los más utilizados como precursores de copolímeros para la obtención de intercambiadores iónicos con diferentes funcionalidades y morfologías. Polímeros funcionales entrecruzados conteniendo grupos amino primarios son también de gran interés debido a su alta reactividad (Pehlivan y col., 2009).

La remoción de iones metálicos por polímeros funcionalizados, es una importante opción en el tratamiento de residuos líquidos. Polietileneimina, polivinilpiridina, compósitos de polianilina y poliestireno, fibras de poliacrilonitrilo son utilizadas para la remoción de iones metálicos en soluciones acuosas (Kumar y col., 2007).

Ejemplo de esto es la utilización de poli (4-vinilpiridina) entrecruzada con divinilbenceno para el estudio de las propiedades de retención de Cu (II), Cd (II), Zn (II), Hg (II), Pb (II), Cr (III) y U (VI) en soluciones acuosas en un rango de pH 1 a 5 por método "batch". Se encontraron mayores retenciones de Hg (II) a pH 1 y 2 en comparación con la remoción de los demás metales. A pH ácido la poli (4-vinilpiridina) actúa como resina de intercambio iónico por medio de la generación de una carga positiva en el anillo piridínico debido a que el par libre de electrones del nitrógeno del anillo forma un enlace con el protón de la solución ácida, de esta forma la poli (4-vinilpiridina) protonada intercambia el contraión con el complejo aniónico del metal con cloruros o nitratos. Además, al utilizar mezclas binarias de Hg (II) y otro metal estudiado a pH 2, se obtuvo una retención selectiva de Hg (II) (Rivas y col., 1999).

En literatura se han encontrado estudios de retención de metales utilizando homopolímeros y copolímeros conteniendo 4-vinilpiridina como unidad monomérica. En estas matrices, la unidad monomérica 4-vinilpiridina actúa como grupo quelante o de intercambio iónico. A modo de ejemplo cabe mencionar la utilización de copolímero 4-vinilpiridina-divinilbenceno en soluciones ácidas en columnas para la retención de complejos aniónicos de cloruro férrico en soluciones acuosas ácidas (Malik y col.,

2002).

También se ha utilizado monómeros de 4-vinilpiridina y 2-hidroxi etil metacrilato en fibras de poli (etilentereftalato) para la remoción de Cr (VI), Cu (II) y Cd (II) por medio de procedimiento “batch”, utilizando soluciones buffer para ajustar el pH en un rango de 1 a 8.

Se encontró que a pH 3 se produce la formación de cargas positivas en el anillo piridínico de la 4-vinilpiridina y en el grupo OH del 2-hidroxi etil metacrilato debido al pH ácido de la solución amortiguadora. Por medio de interacciones electrostáticas de las cargas positivas con los aniones de Cr (VI) se remueve selectivamente Cr (VI) en relación a Cu (II) y Cd (II) (Yigitoglu y col., 2009).

Rivas y col. estudiaron la retención de iones metálicos de Cu (II), Pb (II), Cd (II) y Ni (II) en solución por resinas de poli (4-vinilpiridina) entrecruzada con divinilbenceno y resina de poli (ácido acrílico) a diferentes pH, concentración y salinidad, encontrando que las resinas de poli (4-vinilpiridina) tienen una capacidad de retención de un 89% para Cd (II) a pH 8,0. En cambio la resina de poli (ácido acrílico) tiene una capacidad de retención de 88% para Cd (II) y de 87% para Cu (II). La capacidad de retención está dada por el par libre de electrones del átomo de nitrógeno del anillo piridínico de la poli (4-vinilpiridina) y por los grupos carboxilatos presentes en la resina de poli (ácido acrílico) (Rivas y col., 2004).

En todos los estudios anteriormente mencionados la remoción de iones metálicos por un adsorbente se ve afectada por varios factores. Estos factores incluyen las propiedades de la superficie específicas del adsorbato y los parámetros físico-químicos de la solución tales como la temperatura, pH, concentración inicial de iones de metal y la masa de adsorbato.

Aunque se ha investigado ampliamente la adsorción y remoción de solo un metal, la adsorción y remoción en sistemas multi-iones metálicos ha recibido poca atención (Pagnanelli y col., 2001; Akzu y col., 2002; Mohan y col., 2002; Benguella y col., 2002; Yan y col., 2003; Qingbiao y col., 2004).

Por esto, estudiar los efectos de iones metálicos en varias combinaciones es más representativo de los problemas ambientales reales (Akzu y col., 2006). Por lo tanto, los sistemas multicomponentes son útiles para ejemplificar las situaciones prácticas porque los efluentes industriales por lo general contienen varios contaminantes, que pueden mostrar diferentes propiedades químicas y físicas (Erto y col., 2012).

1.2. Antecedentes Específicos

1.2.1. Remoción de dos metales

El diseño y la operación de unidades de tratamientos de agua están basados en el estudio de datos de adsorción de multicomponentes para identificar y caracterizar el comportamiento del adsorbente bajo condiciones competitivas de adsorbatos (Reynel-Avila y col., 2011). Se ha encontrado en literatura que la presencia de varios contaminantes en la solución a tratar puede incrementar, disminuir o no afectar la remoción de ellos por el adsorbente (Mohan y Chander, 2006; Srivastava y col., 2008, 2009).

Ejemplos de estudios de adsorción de dos metales pesados son los realizados por Cay y col., 2004 y Aksu y col., 2006. Cay y col., quienes investigaron la adsorción de Cu (II) y Cd (II) en soluciones acuosas tanto por separado como en mezcla utilizando desechos de la industria del té. Aksu estudió la adsorción de Cd (II) y Ni (II) como mezcla por *Chlorella vulgaris* como adsorbente, encontrando que la concentración adsorbida de Ni (II) disminuye cuando la concentración de Cd (II) se incrementa.

Para el diseño de sistemas de tratamiento de aguas, donde sus etapas se resumen en la Figura 2, los estudios de equilibrio y cinética de adsorción son esenciales. El equilibrio de adsorción es importante para determinar la eficacia de la adsorción y los estudios de cinética de adsorción dan información acerca del tiempo mínimo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción.

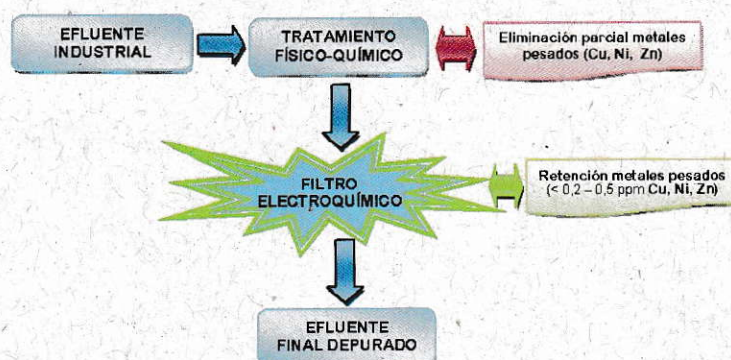


Figura 2: Etapas de tratamiento de aguas.

Además, en los procesos de adsorción es necesario identificar el mecanismo o paso dominante en la adsorción, tales como transferencia de masa, reacción química, etc. Para esto existe una variedad de modelos cinéticos para comprobar los resultados experimentales de la adsorción de un analito por un adsorbente.

Entre los modelos cinéticos existen los modelos de: pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula; los modelos que presenten mayor coeficiente de correlación ($R^2=1$), indicará la mejor aplicabilidad de algún modelo cinético en particular. Por esto, la información de los datos de equilibrio y la cinética de adsorción o remoción del metal es fundamental para seleccionar las condiciones óptimas para un proceso de remoción del metal a gran escala (Samadi y col., 2015).

1.2.2. Modelos de adsorción

Cuando varios componentes están presentes pueden ocurrir fenómenos de interferencia y competencia por los sitios de adsorción. Para describir la adsorción en sistemas de multicomponentes varias isothermas han sido propuestas. Las isothermas pueden ser simples modelos relacionados a los parámetros de isothermas de un solo componente como los modelos de Langmuir y Freundlich.

- El **modelo de Langmuir** describe los datos experimentales producidos en el

equilibrio en las superficies homogéneas y se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción. El modelo supone que la adsorción ocurre en sitios localizados sobre la superficie, cada sitio puede retener sólo una molécula de las especies adsorbidas, la energía de adsorción es la misma en todos los sitios, no hay fuerza de interacción entre las moléculas adyacentes de soluto y la adsorción de moléculas está limitada a la formación de una monocapa.

- El **modelo de Freundlich** representa el proceso de adsorción no ideal de formación de multicapas sobre superficies heterogéneas; considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de sitios de adsorción.

Cuando varios componentes están presentes, los parámetros de adsorción obtenidos de estos modelos para un metal pueden ser utilizados para definir el equilibrio en mezclas binarias (Akzu y col., 2002).

1.2.3. Estudios propuestos en este Seminario

En general, este estudio se centrará en la obtención de los parámetros de adsorción, como la cantidad adsorbida de metal y las constante de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich y la obtención de los parámetros cinéticos, como la cantidad de metal adsorbido y la constante de velocidad a un tiempo determinado en función de los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden. Por último se obtendrá los parámetros termodinámicos asociados a la adsorción de estos metales.

La mezcla de metales que se estudiará son As (V) y Cr (VI) debido a la toxicidad que presentan estos metales en los seres humanos y a la existencia de especies con carga negativa de estos iones que permitirá la adsorción de estos adsorbatos por el adsorbente, poli (4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada con bromuro de octilo, la cual presenta, por la reacción de cuaternización, una carga positiva.

1.3. Hipótesis

La poli (4-vinilpiridina) N-alkil cuaternizada es capaz de adsorber especies aniónicas de metales como Cr (VI) permitiendo su remoción. La adición de otra especie aniónica de metal como As (V) compite con Cr (VI) y disminuye la cantidad adsorbida de Cr (VI) en soluciones acuosas.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Estudiar el efecto de As (V) en la remoción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) N-alkil cuaternizada.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Cuaternizar poli(4-vinilpiridina) con bromuros de octilo.
- Estudiar las variables como pH, tiempo de agitación, concentración del metal, masa de matriz polimérica en la adsorción de Cr (VI).
- Elaborar isotermas de adsorción de la remoción de Cr (VI).
- Elaborar cinéticas de adsorción de la remoción de Cr (VI).
- Estudiar el efecto del As (V) en la remoción de Cr (VI).
- Analizar el efecto del As (V) en las isotermas y cinéticas de adsorción de la remoción de Cr (VI).

II. MATERIALES Y METODOS

2.1 Materiales

Los reactivos y disolventes utilizados así como los instrumentos y equipos usados para la determinación de los metales en fase sólida y la caracterización de ellos se resumen a continuación.

2.1.1 Reactivos

Tabla 1. Reactivos utilizados.

Reactivos	% de Pureza	Marca
Acetato de etilo,		Aldrich
Ácido clorhídrico (37%)	37	Aldrich
Ácido nítrico (65%)	65	Merck
Arseniato de sodio	99	Sigma-Aldrich
Bromuro de octilo	99	Sigma-Aldrich
Cloroformo	98	Sigma-Aldrich
Dicromato de potasio,	98	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sodio (pellets)	99,9	Merck

Los metales estudiados; Cromo y Arsénico fueron suministrados por Merck. Las disoluciones madres fueron preparadas a 1000 mg L⁻¹. Todas las disoluciones patrón fueron conservadas en frío a 4°C permaneciendo estables durante tres semanas aproximadamente. Las disoluciones de trabajo fueron preparadas diariamente por dilución de las disoluciones madres con agua bidestilada.

2.1.2 Equipos

Además de las instalaciones generales del laboratorio (campanas extractoras, estufas de vacío etc.) se utilizan los siguientes equipos y aparatos:

Tabla 2. Equipos utilizados en la cuaternización de poli(4-vinilpiridina) con bromuro de octilo y en la remoción de Cr (VI).

Instrumentos y/o aparatos	Modelo	Marca
Estufa de secado	Shel Lab	1410-2E
Espectrómetro infrarrojo	Bruker	VECTOR 22 FTIR
Termogravimetría	Mettler Toledo	TGA/SDTA851e
Agitador magnético calefactor	MS-H280-Pro	SCIOLOGEX
Balanza electrónica	AUX220	SHIMADZU
Espectrofotómetro UV-vis	UV-160	SHIMADZU
Desionizador	654-DI	Labostar



2.2 Método experimental

2.2.1 Cuaternización de poli(4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada

La cuaternización de poli (4-vinilpiridina) con bromuro de octilo fue realizada mediante previa solubilización de poli (4-vinilpiridina) de peso molecular $6,0 \times 10^4$ g mol⁻¹ en cloroformo anhidro y posterior adición de una cantidad estequiométrica del bromuro de alquilo. La mezcla se sometió a reflujo a 60°C y el tiempo de reacción fue controlado mediante espectroscopía infrarroja. El tiempo de reacción fue de 400 horas.

Luego de transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla resultante fue sometida a precipitación con acetato de etilo y el sólido obtenido se le eliminó el resto de solvente mediante la utilización de una estufa de vacío con trampa de nitrógeno líquido. Al sólido obtenido se le realizaron espectros infrarrojos para verificar que la cuaternización

haya sido completada en un 100%, midiendo la aparición de una banda a 1640 cm^{-1} correspondiente al polímero cuaternizado y la desaparición de la banda a 1600 cm^{-1} correspondiente al grupo piridino no cuaternizado.

2.2.2 Estudios de remoción de Cr (VI)

2.2.2.1 Estudio del efecto del pH en la remoción de Cr (VI)

En un vaso precipitado de 250 mL se masaron 50 mg de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo, al cual se le adicionó 100 mL de solución de Cr (VI) 25 mg L^{-1} . Los valores iniciales de pH de las soluciones fueron ajustados entre 2,0 y 11,0 por adición de HCl y NaOH 0,1 M. La solución se agitó por un tiempo de 60 minutos y la concentración del metal remanente en solución fue determinada por espectrofotometría UV-vis por diferencia entre la concentración inicial y la concentración remanente en solución de Cr (VI).

2.2.2.2 Estudio del efecto del tiempo de agitación en la remoción de Cr (VI)

En un vaso precipitado de 250 mL se masaron 50 mg de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo, al cual se le adicionó 100 mL de solución de Cr (VI) 50 mg L^{-1} . El valor inicial de pH de la solución se ajusta a un valor de pH de 8,5 por adición de NaOH 0,1 M. Las muestras se agitaron por 60 minutos y cada 1 minuto se evaluó la concentración remanente en solución mediante espectrofotometría UV-vis para determinar por diferencia la concentración de Cr (VI) removida por la fase sólida. Los resultados obtenidos se graficaron como porcentaje de Cr (VI) retenido por la matriz polimérica.

2.2.2.3 Estudios de efecto de la concentración de Cr (VI) en su remoción

En un vaso precipitado de 250 mL se masaron 50 mg de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo, al cual se le adicionó 100 mL de solución de Cr (VI) de diferentes concentraciones (12,5; 18,75; 25; 32,5; 50; 62,5 mg L⁻¹). El valor inicial de pH de la solución se ajusta a un valor de pH de 8,5 por adición de NaOH 0,1 M. Las muestras se agitaron por 15 minutos y la concentración del metal remanente en solución es determinada por espectrofotometría UV-vis.

2.2.2.4 Estudios termodinámicos de la remoción de Cr (VI)

Los experimentos termodinámicos se realizaron con las mismas condiciones de los experimentos de estudios de efecto de la concentración. Estos se realizaron a temperaturas de 298 K, 308 K, 318 K, 328 K.

2.2.2.5 Efecto de la adición de As (V) para la remoción conjunta con Cr (VI) en los parámetros de isothermas de adsorción, cinéticas y termodinámicos

En un vaso precipitado de 250 mL se masaron 50 mg de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo, al cual se le adicionó solución de Cr (VI) a diferentes concentraciones (12,5; 25; 50; 62,5 mg L⁻¹). A la misma solución se le adicionó solución de As (V) de concentración 25 mg L⁻¹. El volumen resultante fue de 100 mL. El valor inicial de pH de la solución se ajustó a un valor de pH de 8,5 por adición de NaOH 0,1 M.

Las muestras se agitaron por 15 minutos y cada 1 minuto se evaluó la concentración remanente en solución mediante espectrofotometría UV-vis para determinar por diferencia la concentración de Cr (VI) removida por la fase sólida. El

mismo procedimiento se realizó a temperaturas de 298 K, 308 K, 318 K, 328 K. Los resultados obtenidos se evaluaron según modelos de adsorción y cinéticos.

III. RESULTADOS

3.1 Cuaternización de poli(4-vinilpiridina) con bromuro de octilo

De acuerdo al método descrito en los materiales y métodos (Figura 3), para una cantidad de 4,0 g de P4VPy de peso molecular $6,0 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ y 6 mL de bromuro de octilo, fueron necesarias 400 h (16 días y medio) de reflujo a 60°C . Después de los procesos de purificación y extracción del exceso de solvente hasta sequedad, se obtuvo 8,0 g de P4VPyC8. Se caracterizó la matriz polimérica cuaternizada mediante espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico. La espectroscopía infrarroja permite identificar los grupos funcionales que participan en la interacción entre el arsénico y la matriz polimérica. Los espectros fueron realizados en el intervalo $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

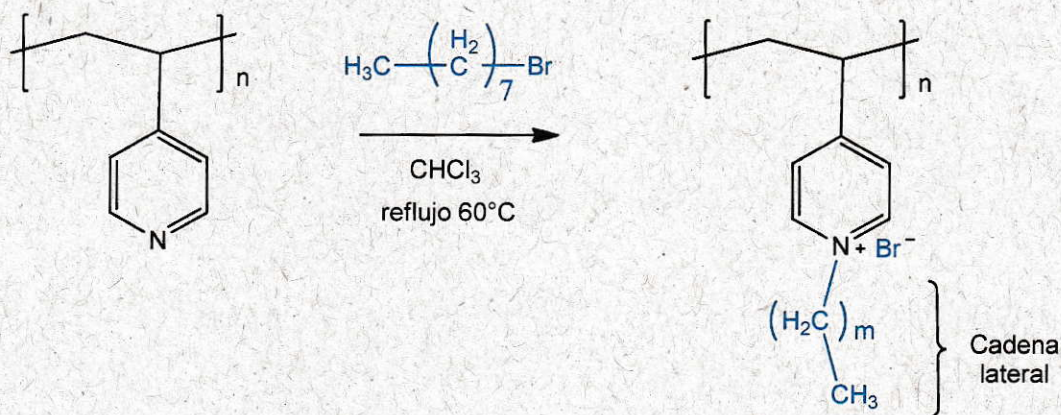


Figura 3: Reacción de Cuaternización de poli (4-vinilpiridina) con bromuro de octilo.

Los resultados de las mediciones de espectroscopía IR de poli(4-vinilpiridina) y poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo se muestran en la Figura 4.

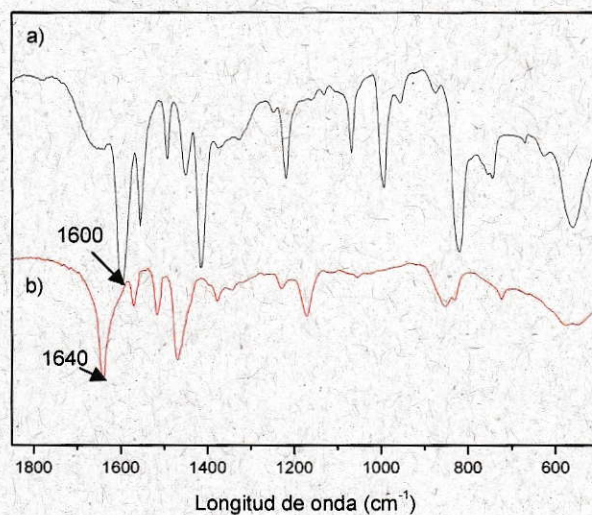


Figura 4: Espectros infrarrojos de: a) poli (4-vinilpiridina) y b) poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.

En el espectro infrarrojo de poli(4-vinilpiridina) (Figura 4a) se aprecian bandas a 1600 y 1416 cm^{-1} que pueden atribuirse a vibraciones de “stretching” del anillo piridínico, una banda a 2923 cm^{-1} atribuible al grupo C-H de la cadena alquílica y la banda a 1218 cm^{-1} muestra la presencia de vibraciones C-N (s).

En cambio, en el espectro infrarrojo de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo (Figura 4b) se observan las mismas bandas de la Figura 4a, con excepción de la banda a 1600 cm^{-1} atribuida a vibraciones del anillo piridínico, la cual es desplazada a 1640 cm^{-1} , banda característica del grupo amino cuaternizado, evidenciando el término de la reacción de cuaternización (Jermakowicz-Bartkowiak y col., 2011).

Los perfiles de degradación térmica de poli(4-vinilpiridina) y poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo se muestran en la Figura 5, donde se puede observar tres regiones.

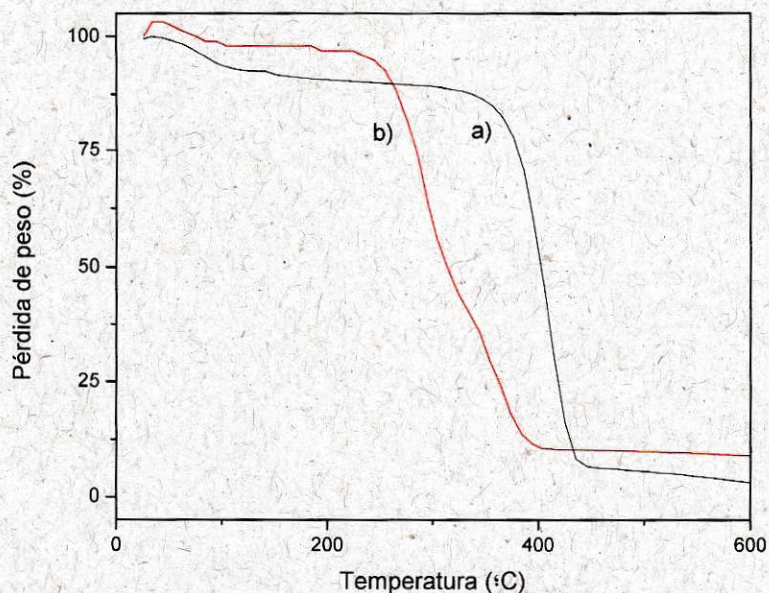


Figura 5: Perfil de degradación térmica de: a) poli (4-vinilpiridina) y b) poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.

En la primera región se observa una disminución de peso de la muestra de un 5% entre los 25-100°C para poli(4-vinilpiridina) y poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo. Esta pérdida de masa puede deberse a la evaporación de agua ocluida.

Se observa una segunda zona entre 250-400°C en la cual ocurre una disminución de un 63% para poli(4-vinilpiridina) y de un 53% para poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo. Esta menor pérdida de masa de esta última a 400°C puede deberse a una mayor estabilidad de ésta en comparación con poli(4-vinilpiridina). Además, se puede observar una pérdida total de masa de esta última a 600°C, en cambio para poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo a esta misma temperatura se observa que todavía queda un 10% de masa, posiblemente atribuida a la presencia de la cadena lateral.

3.2 Estudios de remoción de Cr (VI)

3.2.1 Efecto del pH

Es bien conocido que el pH de la solución puede afectar la interacción metal-adsorbente, la solubilidad de los iones metálicos, y la carga de los grupos funcionales del adsorbente, por lo que el pH es uno de los parámetros más importantes a estudiar en el proceso de adsorción.

La adsorción de las especies negativas metálicas se relaciona con la carga positiva del adsorbente, en este caso la carga positiva del nitrógeno piridínico de la poli (4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada. En este estudio, la capacidad de adsorción aumenta con un incremento del valor de pH de 3,0 a 8,5 (Fig. 6). El porcentaje de remoción (o la adsorción de los iones de metálicos de Cromo) se incrementó de un 30 a un 98 %. La adsorción de iones metálicos es principalmente debido a la atracción iónica entre el adsorbente, en este caso la poli (4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada (Hammani y col., 2007). La Figura 6 muestra que el rango de pH para una adsorción máxima de las especies aniónicas de Cr (VI) está entre valores de pH 8 y 9.

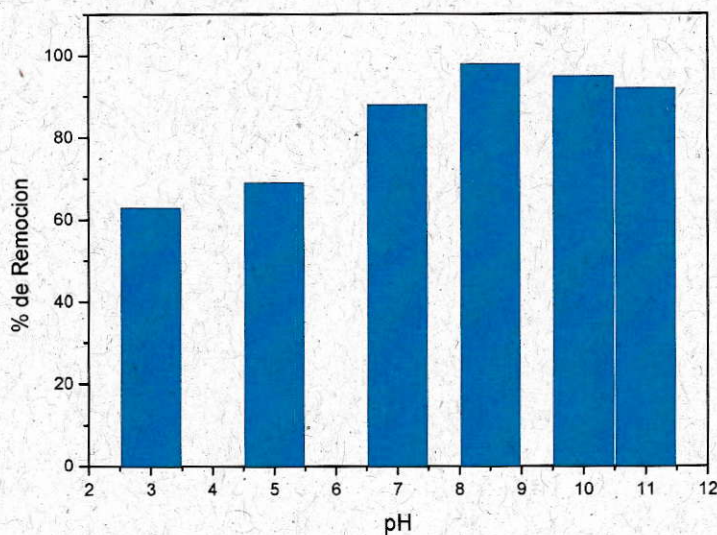


Figura 6: % de remoción de Cr (VI) en función del pH.

3.2.2 Efecto del tiempo de contacto

El efecto del tiempo de contacto entre Cr (VI) y el adsorbente fue investigado mediante la cinética de adsorción (Fig. 7). La concentración de Cr (VI) fue monitoreada en función del tiempo durante el proceso de adsorción. La Figura 7 muestra el % de remoción de Cr (VI) en función del tiempo de contacto en la solución metálica con el adsorbente. Se utilizó una solución de Cr (VI) de concentración 50 mg L^{-1} a 25°C .

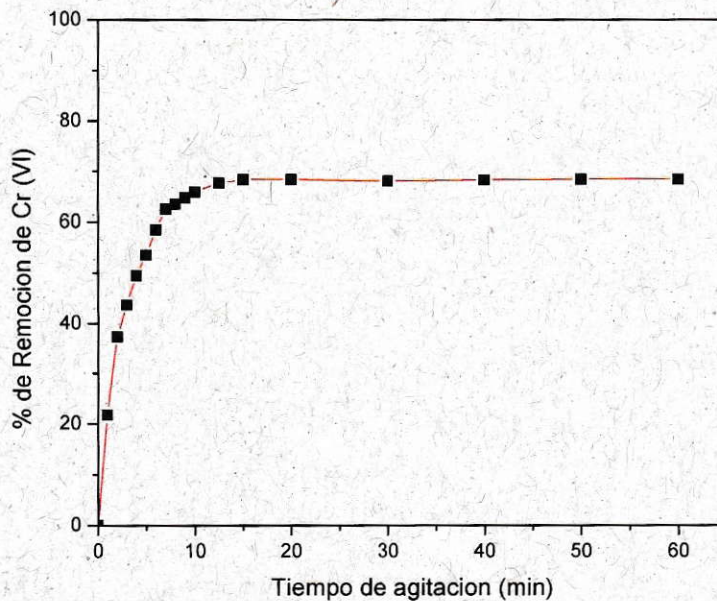


Figura 7: % de Remoción de Cr (VI) en función del tiempo de agitación de una solución de Cr (VI) de 50 mg L^{-1} .

La cantidad de Cr (VI) adsorbido se incrementa rápidamente cerca de los 5 minutos y lentamente se alcanza la saturación cerca de los 12 minutos. La adsorción de Cr (VI) se mantiene constante después de los 12 minutos de agitación lo que implica que el equilibrio se ha alcanzado.

3.2.3 Efecto de la concentración inicial del metal

Se varió la concentración inicial de Cr (VI) para estudiar su efecto en la eficiencia de adsorción del adsorbente. La concentración inicial de Cr (VI) ejerce una fuerte influencia sobre la remoción del metal (Figura 8).

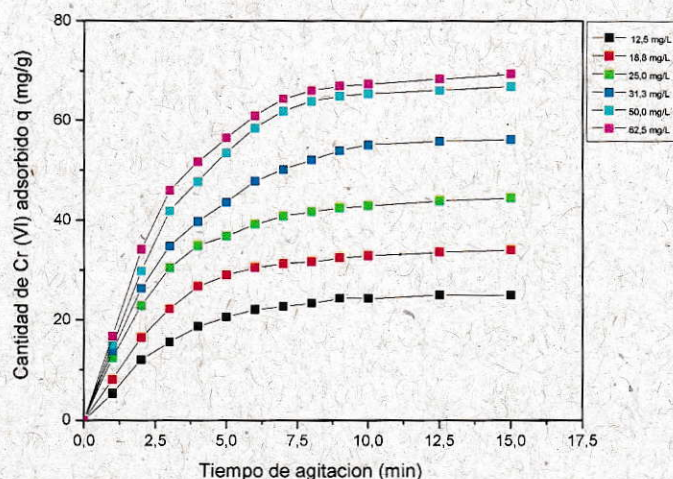


Figura 8: Cantidad de Cr (VI) adsorbido en función del tiempo de agitación de una solución de Cr (VI) de 50 mg L⁻¹.

A un tiempo de $t = 15$ min la remoción de Cr (VI) (%) para diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI) es: 100,9 % (12,5 mg L⁻¹) > 91,0 % (18,75 mg L⁻¹) > 89,2 % (25 mg L⁻¹) > 87,5 % (31,25 mg L⁻¹) > 67% (50 mg L⁻¹) > 55,6% (62,5 mg L⁻¹).

La Figura 8 muestra que el tiempo de agitación para alcanzar el equilibrio es independiente de la concentración inicial de Cr (VI). Con el incremento de la concentración inicial de Cr (VI) de 12,5 a 62,5 mg L⁻¹, la cantidad adsorbida se incrementa de 25,1 mg g⁻¹ a 69,5 mg g⁻¹. A mayor concentración inicial de Cr (VI) hay menor cantidad de sitios disponibles de adsorción, por lo tanto el porcentaje de adsorción o remoción depende de la concentración inicial.

Para una cantidad de adsorbente fijo, la cantidad de sitios disponibles de adsorción está limitado por esta cantidad, por lo tanto, si se aumenta la concentración inicial de Cr (VI) se adsorbe la misma cantidad de Cr (VI), lo que resulta en una disminución del porcentaje de adsorción.

3.2.4 Isotermas de adsorción de Cr (VI)

Aplicando modelos de adsorción es posible determinar el tipo de extracción (monocapa, multicapa, química, física, etc.) y los parámetros del equilibrio tales como la capacidad de carga máxima del adsorbente y la afinidad por Cr (VI).

Con el propósito de describir el equilibrio del Cr (VI) separado entre las fases sólida y líquida, se evaluaron los datos obtenidos en el proceso de adsorción de Cr (VI) a partir de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada, mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y Dubinin Raduskevich. Estos modelos sugieren una mono-capa de adsorción, con o sin interacciones entre las moléculas adsorbidas; la distribución energética de los sitios activos puede ser homogénea o heterogénea, debido a la diversidad de sitios de adsorción y de la naturaleza del ion adsorbido, especies libres o hidrolizadas, es decir, una molécula de adsorbato reacciona con un sitio activo. Los modelos de adsorción que se aplicaron se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Modelos de adsorción y sus ecuaciones linealizadas.

Modelos cinéticos	Ecuación	Gráfico
Langmuir	$\frac{C_s}{q_s} = \frac{C_s}{q_m} + \frac{1}{bq_m}$	$\frac{C_s}{q_s}$ versus C_e
Freundlich	$\ln q_s = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_s$	$\ln q_e$ versus $\ln C_e$
Dubinin Radushkevich	$\ln q_s = \ln q_m - K \varepsilon^2$	$\ln q_e$ versus ε^2

Donde

C_e = concentración del soluto en equilibrio,

q_e = cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio,

q_m = cantidad máxima de soluto adsorbido,

b o K_L = constante de Langmuir,

K_F = constante de Freundlich y

K = constante de Dubinin Raduskevich.

En la Figura 9 a, b y c se presentan el ajuste lineal para los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Raduskevich respectivamente.

3.2.4.1. Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir supone una mono-capa de adsorción con una distribución homogénea de sitios de adsorción y energías de adsorción sin interacciones entre las moléculas adsorbidas. En la Figuras 9A se presenta el ajuste lineal de la Isoterma de Langmuir para los datos obtenidos del proceso de adsorción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) cuaternizada, las constantes y el coeficiente de correlación obtenido para el modelo matemático de la Isoterma de Langmuir se registra en la Tabla 4. La aplicabilidad del modelo de Langmuir fue confirmada mediante el valor de R_L , que relaciona C_0 , la concentración inicial de Cr (VI) con la energía de adsorción b mediante la relación $R_L = 1/(1+bC_0)$, y un valor menor a 1 indica una isoterma reversible y un proceso de adsorción favorable. Se puede observar que la isoterma que mejor describe la adsorción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) cuaternizada es la de Langmuir. Esto indica que la superficie del adsorbente es uniforme, es decir, todos los sitios de adsorción son equivalentes y las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí.

Toda la adsorción se produce a través del mismo mecanismo y en la máxima adsorción sólo se forma una monocapa, es decir las moléculas de adsorbato no se

depositan sobre otras moléculas de adsorbato ya adsorbidas. Este comportamiento indica que los sitios de adsorción se van llenando gradualmente, lo que hace más difícil que las moléculas de adsorbato encuentren sitios libres de adsorción, lo que sugiere una progresiva saturación del adsorbente (Limousin y col., 2007).

Esto se observa con el valor del coeficiente de regresión lineal más alto y cercano a 1,0. La isoterma de adsorción es del tipo L según la clasificación de Giles y col. (1974), lo que es indicativo de una alta afinidad entre el adsorbato y las moléculas de adsorbente, no existe una fuerte competencia entre las moléculas del adsorbato y el solvente ocupa los sitios de adsorción activos. La isoterma de tipo L generalmente refleja la adsorción de un soluto en una monocapa por quimisorción (Limousin y col., 2007).

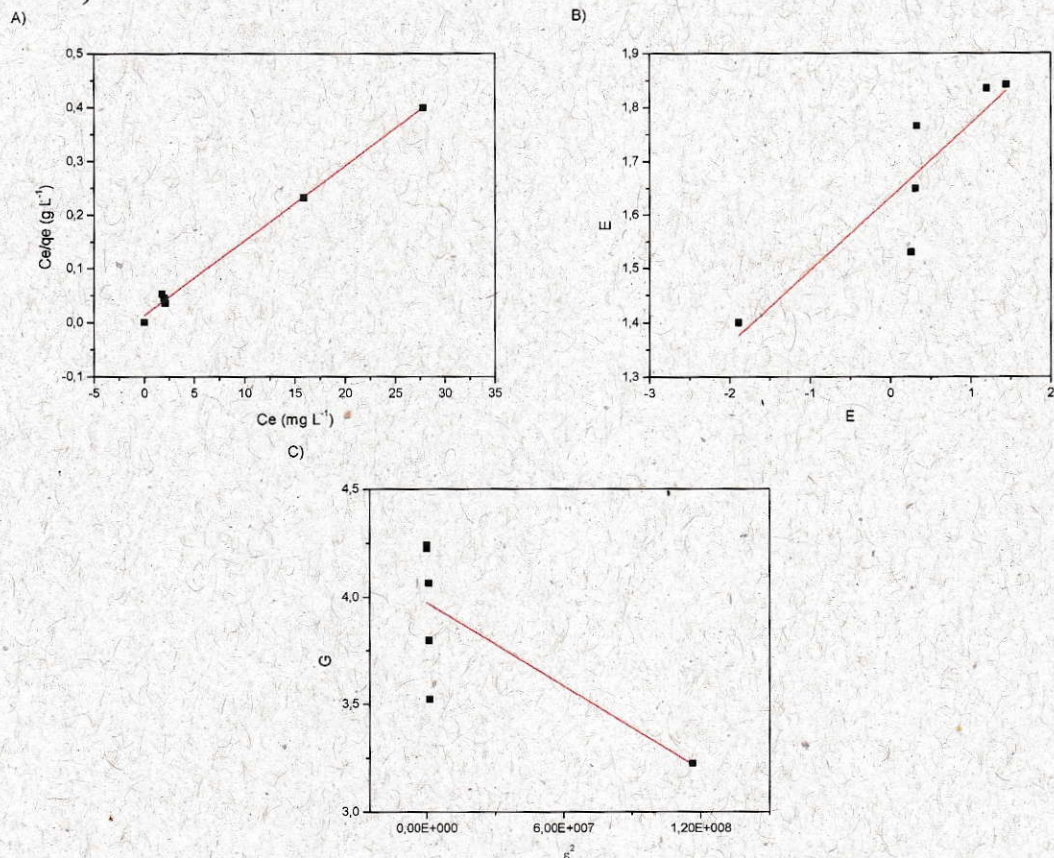


Figura 9: Isothermas de adsorción de a) Langmuir, b) Freundlich y c) Dubinin Radushkevich.

El modelo de Langmuir predice una constante de equilibrio (b_L o K_L) y esta es usada para calcular el factor de separación (R_L) y la fracción de superficie cubierta (θ), además de ser utilizada para calcular los parámetros termodinámicos. El factor de separación es indicativo de si el proceso de adsorción es favorable o desfavorable, y el factor de superficie cubierta indica la fracción de los sitios ocupados por el adsorbato en el equilibrio.

El factor de separación calculado es de 0,068 a 0,014 cuando la concentración inicial se incrementa de 12,5 a 62,5 mg L⁻¹ (Figura 10A), indica que la adsorción del adsorbato sobre el adsorbente se incrementa. Además, los valores de R_L entre 0 y 1 indican que la adsorción es favorable en todo el rango de concentración y confirma la idoneidad del adsorbente por el adsorbato (Flores-Garnica y col., 2013).

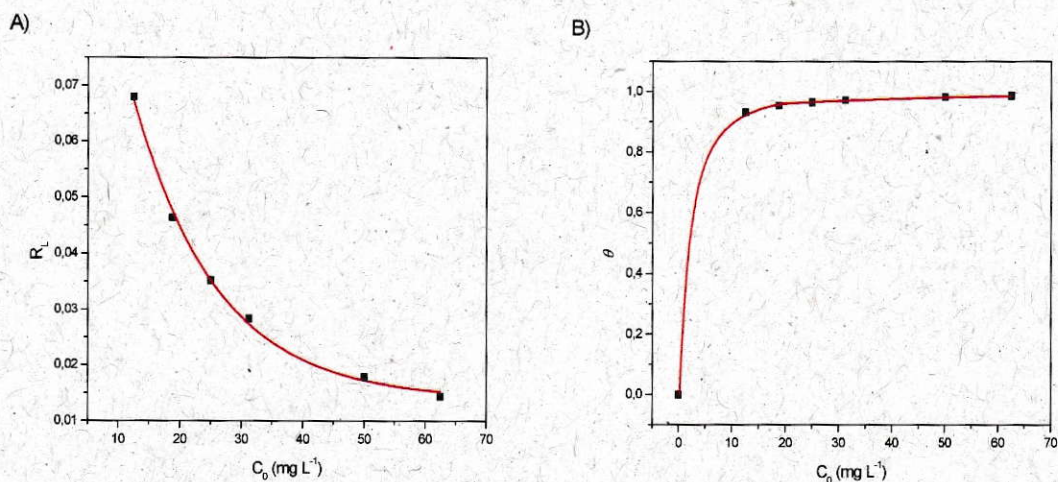


Figura 10: Gráficos de a) Dependencia del factor de separación y b) superficie cubierta sobre la concentración inicial de Cr (VI).

Los valores de superficie cubierta son cercanos a la unidad (de 0,93 a 0,99) incrementándose a medida que aumenta la concentración inicial de adsorbato, lo que indica que la superficie del adsorbente fue completamente cubierta por una monocapa de moléculas de adsorbato a altas concentraciones de éste. Esto se puede observar en la

Figura 10B en la que se observa una efectiva adsorción de adsorbato por el adsorbente en todo el rango de concentraciones estudiado.

3.2.4.2. Isoterma de Freundlich

El modelo de adsorción de Freundlich, es aplicable a superficies heterogéneas, considerando la formación de multicapas en la superficie de la biomasa; para este modelo los sitios activos son ocupados primero por enlaces fuertes, y dicha fuerza va decreciendo a medida que los sitios activos son ocupados por el adsorbato.

En la Figura 9B se presenta el ajuste lineal de los datos obtenidos del proceso de adsorción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) cuaternizada. Se observa en la Tabla 4 que el coeficiente de correlación es 0,7674 lo que indica lo deficiente del ajuste. Las constantes y el coeficiente de correlación obtenido para el modelo matemático de la isoterma de Freundlich se registran en la Tabla 4.

Tabla 4: Parámetros de isotermas de adsorción.

	q_0 (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R_L	r^2
Langmuir	71,94	1,0945	0,0144	0,9954
	K_F (mg g ⁻¹)	N		r^2
Freundlich	5,118	7,315		0,7674
	q_m (mg g ⁻¹)	K (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	r^2
Dubinin Radushkevich	53,27	6,49x10 ⁻⁹	8,776	0,4516

3.2.4.3. Isoterma de Dubinin-Raduskevich

El valor de energía libre de adsorción (8,776 kJ mol⁻¹), que se muestra en la Tabla 4, obtenido de la aplicación del modelo de Dubinin-Raduskevich mediante la ecuación $1/2K^{1/2}$ se encuentra en el intervalo esperado de 8-16 kJ mol⁻¹ para un fenómeno de intercambio iónico (Granados et al., 2009). Sin embargo, este resultado obtenido no es muy confiable debido al bajo factor de correlación del ajuste.

Se utilizó el valor de q_0 de la isoterma de Langmuir para comparar la capacidad máxima de remoción obtenida con la capacidad de otros adsorbentes. Esta comparación se observa en la Tabla 5.

Tabla 5: Comparación de capacidad máxima de remoción, pH de la solución de Cr (VI) y tiempo de agitación de la matriz polimérica estudiada con otros adsorbentes.

Adsorbentes	Capacidad de adsorción q_0 (mg g ⁻¹)	pH	Tiempo de equilibrio (min)	Referencias
Carbón activado	80,0	2	60	Duranoglu et al., 2012
n-octilamina-Amberlite XAD-4	75,9	2,5	30	Krishnakumar et al., 2011
Quitosano	35,6	4	120	Jung et al., 2013
Amberlite XAD-7-Aliquat 336	50,4	6	100	Saha et al., 2004
Montmorillonita	41,4	1	60	Krishna et al., 2000
Lewatit MP500	21,3	6	75	Phelivan et al., 2009
poli(4-vinilpiridina) N-alkil cuaternizada con bromuro de octilo	71,9	8,5	15	Presente trabajo

En la tabla se observa que la capacidad máxima obtenida en esta tesis es mayor a las capacidades de otros adsorbentes obtenidas de bibliografía, excepto para el carbón activado y la Amberlita XAD-4 modificada con n-octilamina. Pero el tiempo de agitación necesario para remover los iones de Cr (VI) es menor para el adsorbente de este estudio, incluso para concentraciones mayores que las utilizadas en bibliografía.

3.2.5. Estudios cinéticos de adsorción de Cr (VI)

La cinética de adsorción describe la velocidad de adsorción de Cr (VI) sobre el adsorbente, que controla el tiempo de equilibrio e influencia el mecanismo de adsorción. Los modelos cinéticos permiten darle explicación al fenómeno de adsorción dentro de

un proceso específico, es por esto que se procedió a evaluar la cinética involucrada en la interacción entre el adsorbato y el adsorbente utilizando modelos cinéticos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula. Los modelos cinéticos pueden ser linearizados y se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6: Modelos cinéticos y sus ecuaciones linearizadas.

Modelos cinéticos	Ecuación	Gráfico
Pseudo-primer orden	$\ln(q_e - q) = \ln q_e - K_1 t$	$\ln(q_e - q)$ versus t
Pseudo-segundo orden	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t}$ versus t
Difusión intrapartícula	$q_t = k_p \sqrt{t} + C$	q_t versus $t^{1/2}$

Después de haber obtenido los resultados experimentales se procedió a su análisis matemático para identificar el modelo cinético que mejor describe el proceso de adsorción. Las técnicas matemáticas utilizadas fueron de ajuste lineal realizadas con el programa Microcal Origin.

La adsorción de Cr (VI) con poli(4-vinilpiridina) cuaternizada se realizó en función del tiempo de contacto versus la concentración de Cr (VI) (13, 19, 25, 33, 50, 53 mg L⁻¹), donde la máxima capacidad de adsorción se encontró alrededor de los 15 minutos después del inicio del proceso, luego de esto el proceso empieza su estabilización. La máxima capacidad de adsorción suele suceder al inicio del proceso donde el adsorbente posee espacios superficiales libre, en los cuales se puede adsorber rápidamente el soluto, luego de un tiempo estos espacios se van agotando lo que hace más lento y menos eficiente el proceso de adsorción.

Los datos experimentales del proceso cinético fueron ajustados a los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intrapartícula. Los resultados del proceso son presentados en la Figura 11. El modelo más preciso fue el que presentó el



mayor valor de coeficiente de regresión lineal (r^2). Los parámetros obtenidos se resumen en la Tabla 7.

3.2.5.1. Modelo cinético Pseudo primer orden

Con el objeto de comprobar si el proceso de adsorción de Cr (VI) sobre poli(4-vinilpiridina) cuaternizada cumple con la expresión matemática correspondiente a la cinética de pseudo primer orden, la cual se basa en la hipótesis de que a cada ión metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, se realizó el ajuste lineal de los datos experimentales a este modelo. El resultado obtenido se presenta en la Figura 11A.

En esta Figura y en la Tabla 7, se puede observar que los datos obtenidos con las concentraciones iniciales de 18,8, 31,8 y 62,5 mg L⁻¹ de Cr (VI) presentan un mayor coeficiente de correlación en comparación con los coeficientes de correlación de las otras concentraciones iniciales.

Tabla 7: Parámetros de modelos cinéticos.

C_0 (mg L ⁻¹)	Pseudo-primero orden			Pseudo-segundo orden			Difusión intrapartícula	
	q_e (mg g ⁻¹)	K_1	r^2	q_e (mg g ⁻¹)	K_2	r^2	K_p	r^2
12,5	83,75	0,664	0,833	32,31	0,009	0,972	7,19	0,900
18,8	33,59	0,342	0,996	41,56	0,009	0,986	9,42	0,896
25,0	94,04	0,532	0,751	52,97	0,008	0,992	12,1	0,886
31,8	65,22	0,346	0,996	74,85	0,004	0,985	16,6	0,925
50,0	63,03	0,354	0,897	80,52	0,006	0,991	18,4	0,892
62,5	69,56	0,330	0,998	85,62	0,004	0,987	19,2	0,905

3.2.5.2. Modelo cinético Pseudo segundo orden

Al igual que en el punto anterior, con el objetivo de comprobar si el proceso de adsorción de Cr (VI) sobre poli(4-vinilpiridina) cuaternizada, cumple con la expresión matemática correspondiente a la cinética de pseudo segundo orden, la cual se basa en la hipótesis de que el ión metálico puede ser adsorbido por dos sitios activos de la poli(4-vinilpiridina) cuaternizada, se realizó el ajuste lineal de los datos experimentales a este modelo. El resultado obtenido se presenta en la Figura 11B. En esta Figura y en la Tabla

7, se puede observar que los datos obtenidos a las concentraciones iniciales de Cr (VI) 12,5, 25 y 50 mg L⁻¹ presentan un mayor coeficiente de correlación en comparación con los coeficientes de correlación de las otras concentraciones iniciales.

Que el modelo de pseudo segundo orden tenga el mejor coeficiente de correlación, comparando todos los valores obtenidos a las distintas concentraciones iniciales, sugiere que el mecanismo de quimisorción es probablemente el paso que controla la adsorción del adsorbato (Febrianto et al., 2009). Esto está de acuerdo a lo encontrado en bibliografía para otros metales, en estos estudios los modelos de cinética de pseudo segundo orden han sido reportados como dominantes en procesos de adsorción de metales para Pb, Fe y Cd entre otros (Paul S. y col., 2006; Yeddou N. y col., 2007; Krishnan K. y col., 2003)

3.2.5.3. Difusión intrapartícula

El ajuste no lineal de los datos experimentales al modelo cinético de difusión intrapartícula, se encuentra graficado en la Figura 11C para la poli(4-vinilpiridina) cuaternizada. En esta Figura y en la Tabla 7 se puede comprobar que este modelo no describe de forma adecuada el comportamiento del proceso de adsorción del Cr(VI) por la matriz polimérica, siendo este uno de los modelos que presenta el menor coeficiente de correlación, lo cual indica un valor relativamente grande del error entre los datos experimentales y el modelo aplicado.

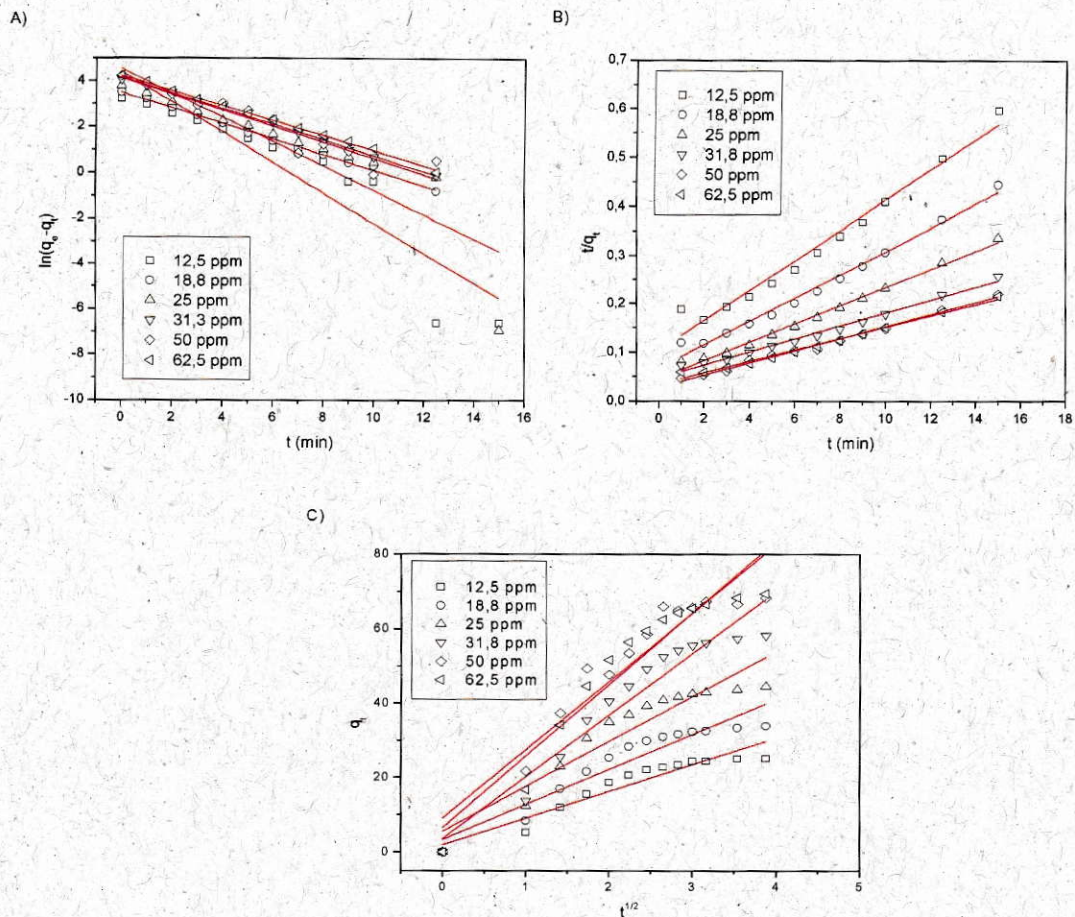


Figura.11. A) Pseudo primer orden, B) Pseudo segundo orden y C) Difusión intrapartícula de remoción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) N-alkil cuaternizada.

De acuerdo con las Figuras 11 A, B y C, además de los datos registrados en la Tabla 7, el modelo cinético de difusión intrapartícula presenta un coeficiente de correlación menor a los diferentes modelos estudiados, por lo cual, se puede decir que el proceso de adsorción del Cr (VI) a partir de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada está controlado por un intercambio iónico o reacción química, más que por una difusión intrapartícula en el interior de los poros de la partícula de adsorbente.

3.2.6. Efecto de la temperatura y parámetros termodinámicos

De los modelos de adsorción estudiados anteriormente se seleccionó el modelo de Langmuir para estudiar el efecto de la temperatura sobre la remoción de Cr (VI) por presentar el valor más alto de factor de correlación (r^2). El modelo de Langmuir entrega el valor máximo de capacidad de remoción de Cr (VI) q_m y de la constante de Langmuir K_L (b). Esta última representa la constante de equilibrio del proceso de adsorción de Cr (VI), la que nos permitió determinar la energía libre de Gibbs (ΔG), la entalpía (ΔH) y la entropía (ΔS) asociadas al proceso de remoción de Cr (VI). Los parámetros q_m y K_L de la isoterma de Langmuir a diferentes temperaturas se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8: Parámetros de isoterma de Langmuir a diferentes temperaturas.

T(K)	q_0 (mg g ⁻¹)	K_L (L mol ⁻¹)	r^2
298	72,46	92742	0,9985
308	71,33	39939	0,9993
318	73,21	18537	0,9588
328	73,21	10556	0,8097

El efecto de la temperatura sobre la remoción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) cuaternizada fue estudiado llevando a cabo la remoción de Cr (VI) a diferentes temperaturas en un rango de 25-55°C a diferentes concentraciones de Cr (VI) en un rango de 12,5-62,5 mg L⁻¹. Los resultados obtenidos se grafican en un gráfico de concentración adsorbida en el equilibrio q_e (mg g⁻¹) en función del tiempo de agitación. (Figura 12)

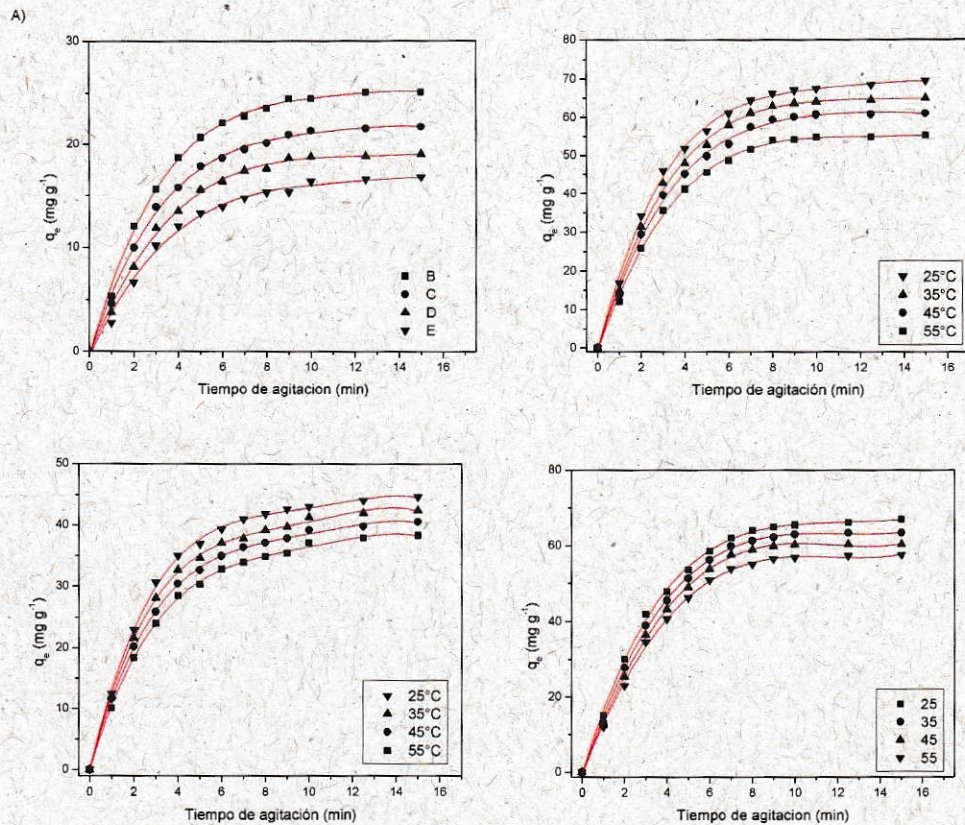


Figura.12. Remoción de Cr (VI) en función del tiempo a diferentes concentraciones iniciales y diferentes temperaturas. A) Concentración inicial de Cr (VI) 12,5 mg g^{-1} , B) concentración inicial de Cr (VI) 25 mg g^{-1} , C) concentración inicial de Cr (VI) 50 mg g^{-1} y D) concentración inicial de Cr (VI) 62,5 mg g^{-1} .

El análisis de los datos de la Tabla 8 indica que la capacidad de carga máxima (q_0) no sufre variaciones significativas con el aumento de la temperatura en el rango estudiado, sin embargo, produce una disminución en los valores de la constante de equilibrio K_L .

Para el cálculo de los valores de entalpía y entropía se utilizó la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Donde R es la constante de los gases $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T es la temperatura en K y K_L es la constante de Langmuir. Para obtener los valores de entalpía y entropía se graficó $\ln K_L$ en función del valor recíproco de la temperatura ($1/T$). El grafico se muestra en la figura 13.

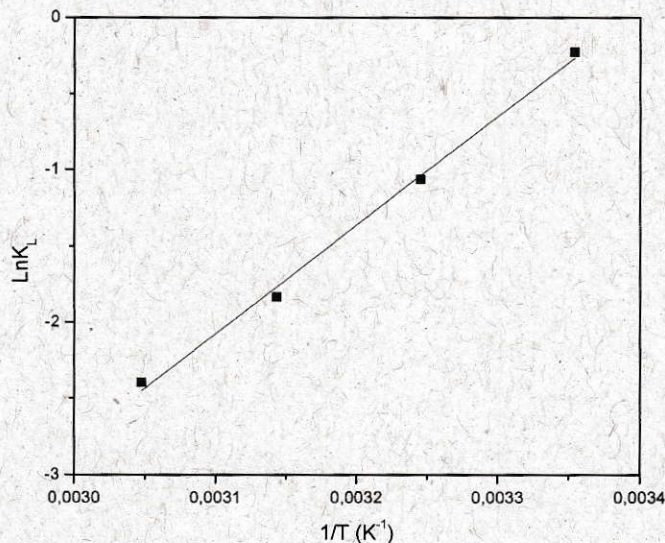


Figura.13. $\ln K_L$ en función del valor recíproco de la temperatura ($1/T$).

En la figura se observa que cuando aumenta el valor recíproco de la temperatura aumenta el valor de K_L , o sea, presenta una pendiente positiva, indicando que el proceso de remoción de Cr (VI) es exotérmico. En otras palabras, al aumentar la temperatura disminuye la constante de equilibrio de remoción de Cr (VI) según el modelo de Langmuir. El valor del factor de correlación es de 0,99821 para el gráfico de la Figura 13.

De la pendiente y el intercepto del gráfico de la figura 13 es posible obtener el valor de la entalpía y la entropía del proceso de adsorción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) cuaternizada. Los valores de energía libre de Gibbs se obtuvieron mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_L$$

Los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 9

Tabla 9: Parámetros termodinámicos de remoción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) cuaternizada.

Temperatura (K)	$\Delta G^{\circ}(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H^{\circ}(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S^{\circ}(\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
298	-28,244	-59,382	-0,096
308	-27,144		
318	-25,910		
328	-25,361		

Estos resultados indican que el proceso de remoción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) cuaternizada es exotérmico con una liberación de energía de 59,4 kJ mol⁻¹. En relación a la entropía, los resultados indican una disminución de la entropía cercana a 96 J mol⁻¹ K⁻¹, estos resultados están de acuerdo a lo encontrado en literatura en un estudio realizado por Someda y colaboradores (Someda y col., 2005).

Con respecto a los valores de energía libre obtenidos, se determina que el proceso es espontáneo en el rango de temperaturas estudiado, disminuyendo su espontaneidad a medida que aumenta la temperatura.

3.2.7. Efecto de la adición de As (V) en los parámetros de isotermas de adsorción, cinéticos y termodinámicos de la remoción de Cr(VI)

Para estudiar el efecto de la adición de As (V) en la remoción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) cuaternizada se realizaron mezclas de Cr (VI) de concentración 12,5; 25; 50 y 62,5 mg L⁻¹ con As (V) de concentración 25 mg L⁻¹. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 14.

En la Figura 14 se observa que la adición de As (V) de concentración 25 mg L⁻¹ a las soluciones de Cr (VI) produce una disminución de la remoción de Cr (VI). Expresado en % la disminución de la remoción de Cr (VI) es de 69,87; 53,56; 28,58; y 21,99 % para las soluciones de concentración de Cr (VI) de 12,5; 25; 50 y 62,5 mg L⁻¹ respectivamente.

De los resultados obtenidos de la remoción de Cr (VI) en presencia de As (V) 25 mg L⁻¹ por poli(4-vinilpiridina) cuaternizada, se observa una disminución de la capacidad máxima de remoción de Cr (VI) debido a una competencia de los iones metálicos de Cr (VI) con los de As (V). En cuanto al tiempo de agitación se observa que se alcanza una concentración de equilibrio a los 10 minutos produciéndose una saturación de los sitios activos de la matriz polimérica, o sea, disminuye el tiempo de agitación al cuál se alcanza la saturación.

Como un estudio adicional se aumentó la masa de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada de 0,05 a 0,1 y 0,15 g y se estudió el porcentaje de remoción de Cr (VI) de una solución de concentración de 12,5 mg L⁻¹ en presencia de 25 mg L⁻¹ de As (V) y se obtuvo un porcentaje de remoción cercano al obtenido en ausencia de As (V) con una masa de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada de 0,15 g.

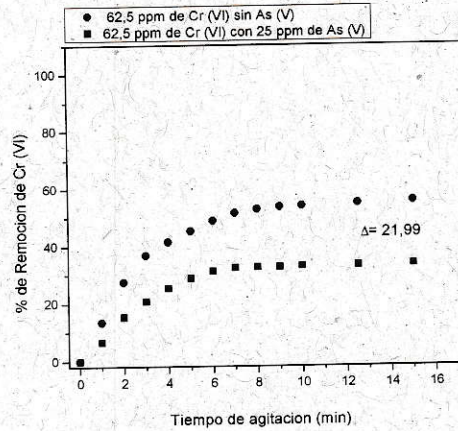
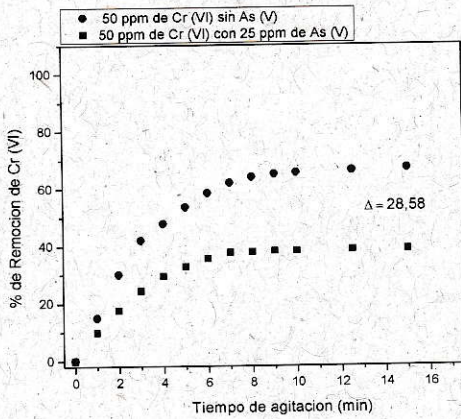
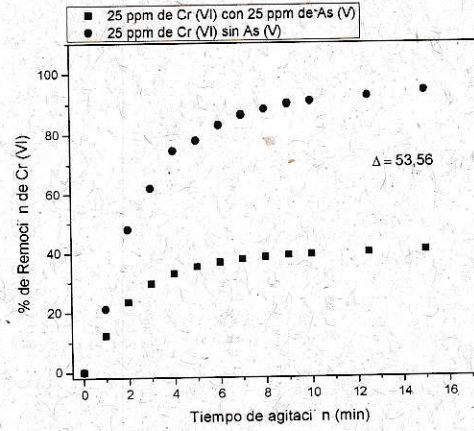
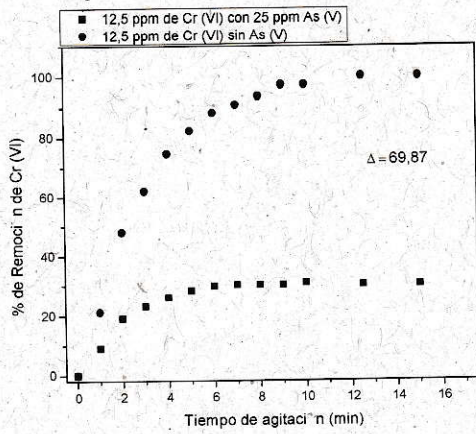


Figura.14. % de Remoción de Cr (VI) en ausencia de As (V) en comparación con el % de Remoción de Cr (VI) en presencia de As (V) 25 mg L⁻¹.

IV. CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos en esta tesis se puede concluir lo siguiente:

- i. Poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo es capaz de remover una máxima concentración de Cr (VI) a pH 8,5.
- ii. Con una masa de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo de 0,05 g el tiempo de agitación necesario para alcanzar el equilibrio de remoción de Cr (VI) es de sólo 15 minutos.
- iii. A medida que aumenta la concentración de Cr (VI) la cantidad de este metal removido disminuye debido a la ocupación de los sitios disponibles de adsorción por la mayor concentración de éste.
- iv. La remoción de Cr (VI) poli(4-vinilpiridina) cuaternizada sigue un comportamiento de adsorción del tipo Langmuir con una capacidad máxima de remoción de 72 mg g^{-1} .
- v. La remoción de Cr (VI), tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico, se ve afectada negativamente por el aumento de la temperatura, disminuyendo la constante cinética del proceso, mientras que la energía libre de Gibbs aumenta.
- vi. El proceso de remoción de Cr (VI) por poli(4-vinilpiridina) cuaternizada es exotérmico y presenta una disminución de entropía del sistema debido a la formación de un producto estable y al intercambio del ión cromato ácido por un ión bromuro.
- vii. La presencia de As (V) en conjunto con Cr (VI) disminuye la remoción de este metal haciendo necesaria aumentar la masa de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada para alcanzar los mismos o cercanos porcentajes de remoción de Cr (VI) en ausencia de As (V).

viii. La aplicación de esta matriz polimérica para la remoción de iones metálicos de Cr (VI) en presencia de As (V) en el rango de concentraciones utilizado es factible ocupando una masa de matriz polimérica de 0,15 g.

V. BIBLIOGRAFIA

- Aksu, Z.; Acikel, U.; Kabasakal, E; Tezer, S. 2002. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge. *Water Res.* **36**:3063–3073.
- Aksu, Z.; Donmez, G. 2006. Binary biosorption of cadmium(II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris* : co-ion effect on mono-component isotherm parameters. *Process Biochemistry* **41**: 860–868.
- Alloway, B.J. 2013. Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils Heavy Metals in Soils. B.J. Alloway (eds.), *Heavy Metals in Soils*. pp 41–50. Springer, Netherlands.
- Battarbee, R.; Anderson, N.; Appleby, P.; Flower, R.J.; Fritz, S.; Haworth, E.; Higgitt, S.; Jones, V.; Kreiser, A.; Munro, M.A.; Natkanski, J.; Oldfield, F.; Patrick, S.T.; Richardson, N.; Rippey, B.; Stevenson, A.C. 1988. *Lake acidification in the United Kingdom 1800-1986*. ENSIS, London.
- Bhavsar, S.P.; Diamond, M.L.; Evans, L.J.; Gandhi, N.; Nilsen, J.; Antunes, P. 2004. Development of a coupled metal speciation-fate model for surface aquatic systems. *Environmental Toxicology and Chemistry* **23**: 1376-1385.
- Cay, S.; Uyanik, A.; Ozasik, A. 2004. Single and binary component adsorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using tea-industry waste. *Separation and Purification Technology* **38**: 273–280.
- Cheng, S.P. 2003. Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control. *Environmental Science and Pollution Research International* **10**: 192–198.
- Chile. Decreto Supremo N° 90 de 2000 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia: Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales.

- Chile. Decreto Supremo N° 609 de 1998 del Ministerio de Obras Publicas: Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes asociados a las Descargas de Residuos Industriales Líquidos a Sistemas de Alcantarillado.
- Chile. Decreto Supremo N° 46 de 2002 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia: Norma de Emisión de Residuos Líquidos a Aguas Subterráneas.
- Diamond, M.L., Mackay, D., Welbourn, P.M. 1992. Models of multi-media partitioning of multi-species chemicals: The fugacity/aquivalence approach. *Chemosphere* **25**: 1907-1921.
- Diamond, M.L., Gandhi, N., Adams, W.J., Atherton, J., Bhavsar, S.P., Bulle, C., Campbell, P.G.C., Dubreuil, A., Fairbrother, A., Farley, K., Green, A., Guinee, J., Hauschild, M.Z., Huijbregts, M.A.J., Humbert, S., Jensen, K.S., Jolliet, O., Margni, M., Mcgeer, J.C., Peijnenburg, W.J.G.M., Rosenbaum, R., van de Meent, D., Vijver, M.G. 2010. The clearwater consensus: the estimation of metal hazard in freshwater. *International Journal of Life Cycle Assessment* **15**: 143-147.
- Duranoglu, D.; Trochimczuk, A.W.; Beker, U. 2012. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile–divinylbenzene copolymer, *Chem. Eng. J.* **187**: 193–202.
- Duruibe, J.O.; Ogwuegbu, M.O.C.; Ekwurugwu, J.N. 2007. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences* **2**: 112-118.
- Erto A.; Lancia A.; Musmarra D. 2012. A real adsorbed solution theory model for competitive multicomponent liquid adsorption onto granular activated carbon. *Microporous Mesoporous Mater* **154**: 45–50.
- Fairbrother, A.; Wenstel, R.; Sappington, K.; Wood, W. 2007. Framework form Metals Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **68**: 145-227.

- Febrianto, J.; Kosasih, A.N.; Sunarso, J.; Ju, Y.H.; Indraswati, N.; Ismadji, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* **162**: 616-645.
- Flores-Garnica, J.G.; Morales-Barrera, L.; Pineda-Camacho, G.; Cristiani-Urbina, E. 2013. Biosorption of Ni (II) from aqueous solutions by *Litchi chinensis* seeds. *Bioresource Technology* **136**: 635-643.
- Garbarino J.R., Hayes H., Roth D., Antweider R., Brinton T.I., Taylor H. 1995. Contaminants in the Mississippi River. U.S. Geological Survey Circular 1133, Virginia, U.S.A.
- Gardea-Torresday, J.L.; Tang, L.; Salvador, J.M. 1996. Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of *Sphagnum* peat moss and its different humic substances. *Journal of Hazardous Materials* **48**: 191-206.
- Ge, Y.; Li, Z.; Kong, Y.; Song, Q.; Wang, K. 2014. Heavy metal ions retention by bi-functionalized lignin: Synthesis, applications, and adsorption mechanisms. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20**: 4429-4436.
- Granados-Correa, F.; Jiménez-Becerril, J. 2009. Chromium (VI) adsorption on boehmite. *Journal of Hazardous Materials* **162**: 1178-1184
- Hammami, A.; Gonzalez, F.; Ballester, A.; Blazquez, M.L.; Munoz, J.A. 2007. Biosorption of Heavy Metals by Activated Sludge and Their Desorption Characteristics. *Journal of Environmental Management* **84**: 419-426
- Hawkes, J.S. 1997. What is a "Heavy Metal"? *Journal of Chemical Education*, **74**: 1374-1375..
- Hellweg, S.; Hofstetter, T.B.; Hungerbühler, K. 2005. Time-dependent life-cycle assessment of slag landfills with the help of scenario analysis: the example of Cd and Cu. *Journal of Cleaner Production* **13**: 301-320.



- Hutton, M.; Symon, C. 1986. The quantities of cadmium, lead, mercury and arsenic entering the U.K. environment from human activities. *Science of the Total Environment* **57**: 129-150.
- Jermakowicz-Bartkowiak, D.; Kolarz, B.N. 2011. Poly(4-vinylpyridine) resins towards perchlorate sorption and desorption. *Reactive and Functional Polymers* **71**: 95-103.
- Jung, Ch.; Heo, J.; Han, J.; Her, N.; Lee, S-J.; Oh, J.; Ryud, J.; Yoon, Y. 2013. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes, *Sep. Purif. Technol.* **106**: 63–71.
- Krishna, B.S.; Murthy, D.S.R.; Jai Prakash, B.S. 2000. Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption on to surfactant-modified montmorillonite clay. *J. Colloid Interface Sci.* **229**: 230-236.
- Krishnakumar, A.S.; Rajesh, N.; Kalidhasan, S.; Rajesh, V. 2011. An enhanced adsorption methodology for the detoxification of chromium using n-octyl amine impregnated Amberlite XAD-4 a polymeric sorbent. *J. Environ. Sci. Health; Part A* **46**: 1598-1610.
- Krishnan, K.; Dixit, R.; Riviere, J. 2003. Toxicokinetics and physiologically based toxicokinetics in toxicology and risk assessment. *J. Toxicol. Environ. Health B. Crit. Rev.* **6**: 1-40
- Kumar, P.A.; Ray, M.; Chakraborty, S. 2007. Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel. *Journal of Hazardous Materials* **143**: 24-32.
- Kunin, R.; McGarvery, F. 1954. Ion Exchange. *Industrial & Engineering Chemistry*, **46**: 118-125.
- Lenntech Water Treatment and Air Purification, Water Treatment, Published by Lenntech, Rotterdamseweg, Netherlands (2004)

- Limousin, G.; Gaudet, J.P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthes, V.; Krimissa, M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* **22**: 249-275.
- Malik, M.A.; Mukhtar, R.; Zaidi, S.A.R.; Ahmed, S.; Awan, M.A. 2002. Ion-exchange properties of 4-vinylpyridine-divinylbenzene-based anion exchangers for ferric chloride complex anions. *Reactive and Functional Polymers* **51**: 117-120.
- Mertz, W. 1998. Review of the Scientific Basis for Establishing the Essentiality of Trace Elements. *Biological Trace Element Research* **66**: 185-191.
- Mohan, D.; Singh, P.K. 2002. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste. *Water Res* **36**: 2304-2318.
- Mohan, D.; Chander, S. 2006. Single, binary and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. *J. Colloid Interface Sci.* **299**: 76-87.
- Nriagu, J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, **338**: 47-49.
- Nriagu, J.O.; Pacyna, J. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333**: 134-139.
- Ortiz, E.; Cruz, R.; Gómez, J.C.; Mendoza, A.M.; Morales, A.B. 2006. Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y metilcelulosa. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **7**: 247-253.
- Pagnanelli, F.; Trifoni, M.; Beolchini, F.; Esposito, A.; Toro, L.; Veglio, F. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. *Process Biochem* **37**: 115-124.
- Paul, S.; Bera, D.; Chattopadhyay, P.; Ray, L. 2006. Biosorption of Pb(II) by *Bacillus cereus* M116 immobilized in calcium alginate gel. *J. Hazard Subst. Res.* **5**: 2-13.

- Pehlivan, E.; Cetin, S. 2009. Sorption of Cr(VI) ions on two Lewatit-anion exchange resins and their quantitative determination using UV-visible spectrophotometer. *Journal of Hazardous Materials* **163**: 448-453.
- Qingbiao, L.; Songtao, W.; Gang, L.; Xinkai, L.; Deng, X.; Sun, D.; Hu, Y.; Huang, Y. 2004. Simultaneous biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions by pretreated biomass of *Phanerochaete chrysosporium*. *Sep Purif Technol* **34**: 135–142.
- Reynel-Avila, H.E.; Mendoza-Castillo, D.I.; Hernández-Montoya, V.; Bonilla-Petriciolet, A. 2011. Multicomponent removal of heavy metals from aqueous solution using low-cost sorbents. *Water Production and Wastewaters Treatment* 69–99.
- Rivas, B.L.; Maturana, H.A.; Luna, M. 1999. Selective binding of mercury ions by poly(4-vinylpyridine) hydrochloride resin. *Journal of Applied Polymer Science*, **74**: 1557-1562.
- Rivas, B.L.; Quilodrán, B.; Quiroz, E. 2004. Trace metal ion retention properties of crosslinked poly(4-vinylpyridine) and poly(acrylic acid). *Journal of Applied Polymer Science* **92**: 2908-2916.
- Saha, B.; Grill, R.J.; Bailey, D.G.; Kabay, N.; Arda, M. 2004. Sorption of Cr (VI) from aqueous solution by Amberlite XAD-7 resin impregnated with Aliquat 336. *React. Funct. Polym.* **60**: 223-244.
- Samadi, A.; Rezaei, V.; Rastegarzadeh, S. 2015. Sol-gel based optical sensor for determination of Fe (II): A novel probe for iron speciation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **136**: 832-837
- Sauve, S.; Manna, S.; Turmel, M.C.; Roy, A.G.; Courchesne, F. 2003. Solid-solution partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in the organic horizons of a forest soil. *Environmental Science and Technology* **37**: 5191-5196.

- Someda, H.H.; El-Shazly, E.A.; Sheha, R.R. 2005. The role of some compounds on extraction of chromium(VI) by amine extractants. *Journal of Hazardous Materials* **117**: 213–219.
- Srivastava, V.C.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. 2008. Removal of cadmium (II) and zinc (II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids Surf. A* **312**: 172–184.
- Srivastava, V.C.; Mall, I.D.; Mishra, I.M. 2009. Equilibrium modeling of ternary adsorption of metal ions onto rice husk ash. *J. Chem. Eng. Data* **54**: 705–711.
- Templeton, D.M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; Danielsson, L.G.; Muntau, H.; Van Leeuwen, H.P.; Obinski, R. 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and Applied Chemistry* **72**: 1453-1470.
- Viessman, W.; Hammer, M.J. 1993. *Water Supply and Pollution Control*, fifth ed. Harper Collins College Publishers, New York.
- Yigitoglu, M.; Arslan, M. 2009. Selective removal of Cr(VI) ions from aqueous solutions including Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions by 4-vinyl pyridine/2-hydroxyethylmethacrylate monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber. *Journal of Hazardous Materials* **166**: 435-444.
- Yan, G.; Viraraghavan, T. 2003. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water Res.* **37**: 4486–4496.
- Yeddou, N; Bensmaili, A. 2007. Equilibrium and Kinetic modeling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of Temperature. *Desalination* **206**: 127-134.