

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



**“Remoción de iones Cr(VI) y As(V) en medio acuoso
utilizando poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de
octilo.”**

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

Paulette Dominix Fouilloux Ruz

Director de Tesis: Carlos Roberto Rojas Romo

Co-Director de Tesis: Marcela del Pilar Urzúa Acevedo

Noviembre 2022

Santiago, Chile



INFORME DE APROBACIÓN 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 el Sr(ta) Paulette Dominix Fouilloux Ruz.

“Remoción de iones Cr(VI) y As(V) en medio acuoso utilizando poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.”

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

Director Seminario de Título: Carlos Roberto Rojas Romo

Comisión Revisora y Evaluadora

Presidente Comisión: _____ Dr. Paul Jara Vergara _____

Evaluador: _____ Dra. Laura Tamayo _____

Santiago de Chile, Noviembre 2022

RESEÑA



Mi nombre es Paulette Dominix Fouilloux Ruz, nací el 7 de marzo de 1998 en Santiago, Chile. Hija única de los mejores padres Sandra Ruz y Erick Fouilloux. Estudie enseñanza básica y media en Colegio Los Nogales de Puente Alto, del cual estoy muy agradecida por todas sus enseñanzas. En enseñanza media pude saber lo mucho que me gustaba la química, pero no tenía seguridad de que estudiar, solamente que tuviera relación con el ámbito científico. En el año 2016, entre a estudiar Química Ambiental en la Universidad de Chile, gracias al apoyo y esfuerzo de mis padres, en esta institución viví muchas realidades nuevas respecto a la enseñanza y a las personas que me rodeaban, pero cada una de estas me sirvió para madurar y ver la vida desde otra perspectiva. También vivir muchos momentos de frustración, pero que a lo largo del tiempo aprendí a superar.

Actualmente estoy feliz de poder haber terminado esta etapa de una buena manera, una etapa difícil pero que tuvo recompensas para mi formación como profesional.

DEDICATORIA

Este seminario de título está dedicado principalmente a mis padres y a toda mi familia en general, por siempre apoyarme y estar conmigo.

“Sí se pudo burro, si se pudo” (Shrek)

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a mis papás por hacer posible que pudiera estudiar todos estos años, gracias por todo el apoyo y preocupación que me dieron durante este proceso tan difícil, por nunca dejar de confiar en mí y ayudarme en todo lo que estaba a su alcance, sin ustedes no podría haber terminado esta etapa de una buena manera, cada vez que me quería salir de la universidad ustedes estaban ahí para darme ánimo y ser perseverante.

En segundo lugar, me gustaría agradecer a mi familia en general, tanto paterna como materna, por alegrarme en momentos complicados y siempre estar preocupados de cómo iba el avance de mi seminario. Sobre todo, los que viven conmigo.

Quiero agradecer a mi profesor director de este seminario, Carlos Rojas, primero por haberme aceptado en su laboratorio de analítica, segundo por confiar en mí en poder trabajar en este proyecto. Por el tiempo que se daba cada vez que no entendía un procedimiento y sobre todo por la paciencia, perseverancia y compromiso que tuvo con este seminario, principalmente con lo difícil que fue conseguir ciertos materiales y equipos que necesité durante todo este tiempo. Por su buena disposición y apoyo cada vez que un resultado no salía como se esperaba, y principalmente por toda su enseñanza durante este tiempo que sin duda será una ayuda muy importante para mi formación como profesional.

A la profesora Marcela Urzúa por su enseñanza y compromiso con este seminario, por la ayuda con cada problema que se presentaba y solución de muchas dudas durante este

tiempo. A la Sra. María Luz por ayudarme cada vez que podía con todo lo que implicaba este proyecto, sobre todo por el tiempo que se dio en enseñarme todo lo necesario para poder terminar esta etapa. A la profesora Sylvia Copaja por sus consejos y acogirme en su laboratorio cada vez que iba para allá, y por facilitarme la utilización de la Absorción Atómica.

A mis amigos durante toda la etapa de la universidad, por estar ahí en cada momento de tristeza o felicidad, por el apoyo que siempre nos dábamos para cada cosa que se nos presentó durante estos años, pero sobre todo por su compañía, haciendo más ameno y feliz este paso por JGM. Principalmente a mis amigos Luna y Francisco que siempre estuvieron en toda esta etapa.

A mi compañero, amigo y pololo Diego Ayala por su apoyo en cada momento difícil, por ayudarme en todo lo que estuviera a su alcance subiéndome el ánimo de cualquier forma, gracias por la compañía durante estos años y nunca dejar que me rindiera, siendo un apoyo fundamental en este proceso, agradecida también de su familia.

Y finalmente agradecer a todos mis compañeros de laboratorio, ellos saben quiénes son, por cada palabra de ánimo sobre todo en el último tiempo, por los momentos de risas y conversaciones en los almuerzos que servían para despejarse del trabajo en el laboratorio.

ÍNDICE

I.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Antecedentes generales.....	1
1.1.1	Metales pesados en el agua.....	1
1.1.2	Fuentes de contaminación por metales pesados en el agua	3
1.1.3	Métodos de remoción de metales pesados en agua.	4
1.2	Antecedentes específicos.....	6
1.2.1	Características del Arsénico	6
1.2.2	Características de cromo.....	8
1.2.3	Técnicas de remoción de cromo y arsénico.....	10
1.2.4	Uso de polímeros para la remoción de metales pesados..	13
1.2.5	Utilización de poli(4- vinyl piridina) como adsorbente de cromo y arsénico	15
1.3	Modelos de adsorción.....	16
1.3.1	Langmuir	16
1.3.2	Freundlich.....	17
1.3.3	Temkin.....	17
1.3.4	Dubinin- Radushkevich.	18
1.4	Cinética de adsorción.....	19
1.5	Parámetros termodinámicos	20
1.6	Estudios propuestos en este Seminario.....	22
1.7	HIPÓTESIS	23
1.8	OBJETIVOS.....	23

1.8.1	Objetivo general	23
1.8.2	Objetivos específicos	23
II.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	25
2.1	Materiales	25
2.2	Equipos	26
2.3	Preparación de material de laboratorio:	27
2.4	Metodología.....	27
2.4.1	Síntesis del polímero, poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo	27
2.4.2	Caracterización del agua del embalse El Yeso (matriz).	28
2.4.3	Preparación de disoluciones.	29
2.4.3.1	Disoluciones para determinación de CrO ₄ ²⁻	29
2.4.3.2	Disoluciones para determinación de AsO ₄ ³⁻	29
2.4.4	Determinación de CrO ₄ ²⁻ por espectrofotometría UV-Vis.	29
2.4.5	Determinación de AsO ₄ ³⁻ por espectrofotometría UV-Vis	30
2.4.6	Determinación de CrO ₄ ²⁻ por espectroscopia de absorción atómica.	30
2.4.7	Procedimiento general para los estudios de remoción de CrO ₄ ²⁻	31
2.4.8	Efecto del pH sobre la remoción de CrO ₄ ²⁻	32
2.4.9	Efecto del tiempo de contacto sobre la remoción de CrO ₄ ²⁻	32
2.4.10	Efecto de la temperatura sobre la remoción de CrO ₄ ²⁻	32
2.4.11	Construcción de isothermas de adsorción para CrO ₄ ²⁻	33
2.4.12	Estudio de la cinética de remoción de CrO ₄ ²⁻	33
2.4.13	Interferentes de aniones en remoción de CrO ₄ ²⁻	33
2.4.14	Remoción de CrO ₄ ²⁻ en distintas matrices reales de agua.....	33

2.4.15	Recuperación de P4VP-oct después de remoción de CrO42-	34
2.4.16	Procedimiento general para los estudios de remoción de AsO43-	34
2.4.17	Efecto del pH sobre la remoción de AsO43-.....	35
2.4.18	Efecto del tiempo de contacto sobre la remoción de AsO43-	35
2.4.19	Efecto de temperatura sobre la remoción de AsO43-.....	35
2.4.20	Construcción de isothermas de adsorción para AsO43-.....	36
2.4.21	Estudio cinético en remoción de AsO43-.....	36
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1	Caracterización de poly(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.	37
3.2	Optimización de condiciones experimentales para la remoción de AsO43-.	38
3.2.1	Construcción de curva de calibrado para AsO43-.....	39
3.2.2	Efecto del pH sobre la remoción de AsO43-.....	40
3.2.3	Efecto del tiempo de contacto sobre la remoción de AsO43-.....	42
3.2.4	Efecto de temperatura sobre la remoción de AsO43-.....	44
3.2.5	Construcción de isothermas de adsorción para AsO43-.....	45
3.2.6	Cinética de remoción de AsO43-.....	47
3.3	Optimización de condiciones experimentales para la remoción de CrO42-	49
3.3.1	Curva de calibración CrO42-.....	50
3.3.2	Efecto del pH en remoción de CrO42-	51
3.3.3	Efecto del tiempo de contacto sobre la remoción de CrO42-.....	53
3.3.4	Efecto de temperatura sobre la remoción de CrO42-	54

3.3.5	Construcción de isothermas de adsorción para el sistema CrO4 ²⁻ -y P4VP-oct	55
3.1.1	Cinética de adsorción de CrO4 ²⁻ -.....	62
3.1.2	Determinación de parámetros termodinámicos para el sistema CrO4 ²⁻ - P4VP-oct	64
3.1.3	Estudio de interferencias y reutilización de P4VP-oct	66
3.1.4	Remoción de CrO4 ²⁻ en distintas matrices de agua.....	70
IV.	CONCLUSIONES.....	72
V.	REFERENCIAS	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: reacción de síntesis de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.	37
Figura 2: Espectros infrarrojos de poli (4-vinilpiridina) que corresponde a P4VP y poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo, que corresponde a P4VP-oct38	
Figura 3: Curva de calibración de AsO_4^{3-}	39
Figura 4: Predominancia de especies de AsO_4^{3-} en función del pH.	41
Figura 5: Efecto del pH sobre la eficiencia de remoción de AsO_4^{3-}	42
Figura 6: Porcentaje de remoción de AsO_4^{3-} a distintos tiempos de contacto.	44
Figura 7: Porcentaje de remoción de AsO_4^{3-} a distintas temperaturas entre 10-50°C, a concentraciones de AsO_4^{3-} de 1,0, 3,5 y 5,0 mg L ⁻¹	45
Figura 8: Porcentaje de remoción de AsO_4^{3-} a distintas concentraciones.	46
Figura 9: Isotermas de adsorción de A) Langmuir, B) Freundlich, C) Temkin y D) Dubinin–Radushkevich.	47
Figura 10: Gráficos de cinética de adsorción de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para AsO_4^{3-}	49
Figura 11: Curva de calibración para CrO_4^{2-}	51
Figura 12: Efecto del pH sobre de porcentaje de remoción de CrO_4^{2-}	52
Figura 13: Porcentaje de remoción de CrO_4^{2-} en función del tiempo	53
Figura 14: Variación del porcentaje de remoción de CrO_4^{2-} en función de la temperatura.	55
Figura 15: Porcentaje de remoción de CrO_4^{2-} a distintas concentraciones, (A) Isoterma agua embalse El Yeso, (B) Isoterma agua desionizada	56
Figura 16: Isotermas de adsorción en agua del embalse El Yeso de A) Langmuir, B) Freundlich, C) Temkin y D) Dubinin–Radushkevich.	58
Figura 17: Isotermas de adsorción en agua desionizada (A) Langmuir, B) Freundlich, C) Temkin y D) Dubinin–Radushkevich.	59
Figura 18: Cinética de adsorción para el sistema CrO_4^{2-} -P4VP-oct, (A) pseudo primerorden, (B) pseudo segundo orden	63

Figura 19: $\ln K_L$ versus el recíproco de la temperatura (T^{-1})	65
Figura 20: % de remoción de CrO_4^{2-} en distintas matrices de agua	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Concentraciones máximas permitidas por la Norma Chilena 409 y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos.....	3
Tabla 2: Comparación de capacidad máxima de adsorción de CrO_4^{2-} , con distintos adsorbentes.	61
Tabla 3: Efecto de la presencia de iones metálicos a distintas relaciones CrO^{2-} : interferente sobre la eficiencia de remoción.....	67
Tabla 4: Interferencia de aniones en la remoción de CrO^{2-} a distintas concentraciones	68
Tabla 5: Porcentajes de remoción, luego de la reutilización de P4VP-oct.....	69

RESUMEN

Los iones CrO_4^{2-} y AsO_4^{3-} , son importantes contaminantes para el medio ambiente, debido a su toxicidad y movilidad en distintas matrices del ambiente. La contaminación de estos, en el agua, proviene principalmente de procesos industriales, en donde se movilizan mediante aguas residuales y desechos de actividades antropogénicas. Por la contaminación que generan es necesario tener distintas técnicas para remover estos metales del agua.

Dentro de las tecnologías de remoción se tienen, la fitorremediación, biosorción, electrocoagulación, entre otras. En este seminario de título se utilizó la adsorción de CrO_4^{2-} y AsO_4^{3-} mediante un polímero como adsorbente, específicamente poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo, de ahora en adelante P4VP-oct. Se realizaron distintos estudios como efecto del pH, efecto del tiempo de remoción, efecto de la concentración de CrO_4^{2-} y AsO_4^{3-} y efecto de la temperatura, con estos estudios se pudieron encontrar las condiciones óptimas para una efectiva remoción de CrO_4^{2-} y AsO_4^{3-} . Se realizaron isotermas de adsorción y cinética de adsorción para cada uno de los metales, en donde se llegó a la conclusión de que la remoción de CrO_4^{2-} está dada por el modelo de Langmuir y el modelo cinético de pseudo segundo orden. Por otro lado, la remoción de AsO_4^{3-} , no se ajusta a ningún modelo de isoterma y tampoco a los modelos de cinética de remoción, debido a la alta variabilidad en los datos obtenidos, y poca efectividad en la remoción.

Debido a la alta efectividad de remoción de CrO_4^{2-} , se realizaron estudios de interferentes de distintos metales y aniones en solución, obteniendo como resultado que a una relación 1:1 con un metal como interferente la remoción de CrO_4^{2-} mantiene su alta efectividad de remoción, excepto con el antimonio, que baja el porcentaje de remoción notablemente. En cuanto a los aniones se tiene que el nitrato es el que más interfiere en la remoción de CrO_4^{2-} .

Se realizaron estudios de remoción de CrO_4^{2-} en muestras de aguas reales, las cuales fueron, agua potable, de pozo, de minera y agua del río Loa Calama, en donde se obtuvo como resultado que en esta última la remoción de CrO_4^{2-} baja considerablemente, y la P4VP-oct cambió su coloración tornándose verde, lo cual es indicativo de que esta matriz presenta algún interferente que es adsorbido por este polímero, esto se puede saber con una caracterización completa de esta matriz de agua, lo cual incluye el análisis de aniones y cationes que estén presentes en dicha matriz.

La P4VP-oct, puede ser reutilizada después de lavados con NaOH, presentando un porcentaje de remoción similar al obtenido en la remoción de CrO_4^{2-} antes de la reutilización.

ABSTRACT

CrO_4^{2-} and AsO_4^{3-} ions are important contaminants for the environment, due to their toxicity and mobility in different matrices of the environment. The contamination of these, in water, comes mainly from industrial processes, where they are mobilized by wastewater and waste from these anthropogenic activities. Due to the pollution they generate, it is necessary to have different techniques to remove these metals from the water.

Within these removal technologies are phytoremediation, biosorption, electrocoagulation, among others. In this title seminar was used the adsorption of CrO_4^{2-} and AsO_4^{3-} by means of a polymer as an adsorbent, specifically poly (4-vinylpyridine) quaternized with octyl bromide, from now on it will be named as P4VP-oct. Different studies were carried out such as pH effect, removal time effect, effect of the concentration of CrO_4^{2-} and AsO_4^{3-} and temperature effect, with these studies it was possible to find the optimal conditions for an effective removal of CrO_4^{2-} and AsO_4^{3-} . Adsorption isotherms and adsorption kinetics were performed for each of the metals, where it was concluded that the removal of CrO_4^{2-} is given by the Langmuir model and the kinetic model of pseudo second order. On the other hand, the removal of AsO_4^{3-} , does not fit any isotherm model or the models of removal kinetics, due to its high variability in the data obtained, and low effectiveness in removal.

Due to the high effectiveness of removal of CrO_4^{2-} , studies of interference of different metals and anions in solution were carried out, obtaining as a result that at a 1:1 ratio

with a metal as an interfering the removal of CrO_4^{2-} maintains its high removal effectiveness, except with antimony, which lowers the percentage of removal significantly. As for the anions, nitrate is the one that most interferes in the removal of CrO_4^{2-} .

Studies were carried out to remove CrO_4^{2-} in samples of real water, which were, drinking water, well, mining and water from the Loa Calama River, where it was obtained as a result that in the latter the removal of CrO_4^{2-} drops considerably, and the P4VP-oct was put a green color, which is indicative that this matrix presents some interferent that is adsorbed by this polymer, this can be known with a complete characterization of this water matrix.

The P4VP-oct, can be reused after washing with NaOH, showing a percentage of removal similar to that obtained in the removal of CrO_4^{2-} before reuse.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes generales

1.1.1 Metales pesados en el agua

Los metales pesados son clasificados como aquellos elementos de la tabla periódica que presentan una alta densidad (mayor a 4 g/cm^3), masa atómica superior a 20 una y muchos de los elementos que forman parte de esa clasificación son tóxicos en bajas concentraciones. Los metales pesados son considerados elementos traza debido a que su presencia en distintas matrices se encuentra en el rango de $\mu\text{g L}^{-1}$ a mg L^{-1} . Por otra parte, metales como cobalto, cobre, hierro, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, selenio y cinc son nutrientes esenciales para varios procesos bioquímicos y funciones fisiológicas. Una baja ingesta de estos micronutrientes genera una variedad de enfermedades por deficiencia o síndromes. (WHO, 1996)

En los últimos años, ha aumentado la preocupación por el aumento de contaminación ambiental por metales pesados y la exposición de la población a este grupo de contaminantes debido a su amplio uso en distintos tipos de industrias, agricultura y dispositivos tecnológicos. Las fuentes de metales pesados en el medio ambiente son de origen geogénico, industrial, agricultura, farmacéutica, efluente doméstico y atmosférico.

Los metales pesados se encuentran naturalmente en la corteza terrestre. No obstante, lo anterior, la contaminación y exposición humana se originan mayormente como resultado de actividades antropogénicas como la minería, fundiciones, y producción industrial. Por

otra parte, fenómenos naturales como meteorización y erupciones volcánicas han demostrado ser fuentes importantes de contaminación por metales pesados.

En sistemas biológicos, se ha demostrado que los metales pesados afectan a nivel celular los organelos y otros componentes como: membrana celular, mitocondria, lisosoma, retículo endoplasmático, núcleo and algunas enzimas relacionadas al metabolismo, desintoxicación y reparación celular. (Waung S., 2001)

Elementos como el mercurio (Hg), plomo (Pb), cadmio (Cd) y cromo (Cr) son algunos de los metales pesados que presentan una alta toxicidad. Además, el arsénico (As) que corresponde a un metaloide, también se incluye dentro de la clasificación de metales pesados. Son considerados los 5 principales metales pesados contaminantes debido a que se ha demostrado que participan en la generación de especies reactivas del oxígeno y estrés oxidativo. Lo cual tiene directa relación con su clasificación como contaminantes altamente tóxicos y carcinógenos. Según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos y la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer, estos cinco metales pesados son clasificados como “conocidos” o “probables” agentes carcinogénicos en humanos. (P. Tochounwou, 2012)

Debido a la toxicidad de los metales pesados la contaminación generada por su presencia en agua ha sido un tema de preocupación y estudio constante. El monitoreo, control y remediación de metales pesados en agua se realiza prioritariamente para disminuir el riesgo de la población a estar expuesta a altos niveles de metales pesados. Distintas organizaciones han establecido límites para las concentraciones de metales pesados en agua. Por ejemplo, en la Tabla 1 se resumen las concentraciones máximas permitidas de metales pesados en agua potable según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, 2009) y la Norma Chilena. (NCh 409/1, 2005)

Metal	Norma Chilena 409	Agencia de Protección ambiental de Estados Unidos
Mercurio (Hg)	0,001 mg L ⁻¹	0,002 mg L ⁻¹
Plomo (Pb)	0,050 mg L ⁻¹	0,015 mg L ⁻¹
Cadmio (Cd)	0,010 mg L ⁻¹	0,005 mg L ⁻¹
Cromo total (Cr)	0,050 mg L ⁻¹	0,100 mg L ⁻¹
Arsénico (As)	0,010 mg L ⁻¹	0,010 mg L ⁻¹
Cobre (Cu)	2,00 mg L ⁻¹	1,30 mg L ⁻¹

Tabla 1: Concentraciones máximas permitidas por la Norma Chilena 409 y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos.

1.1.2 Fuentes de contaminación por metales pesados en el agua

Como fue mencionado anteriormente, la presencia de metales pesados en cuerpos de agua proviene de fuentes naturales como productos de actividades antropogénicas.

Los metales pesados se encuentran en la corteza terrestre y productos de la meteorización de rocas, erupciones volcánicas, incendios forestales e interacción del agua con el suelo pueden generar un aumento de las concentraciones de estos en agua. En condiciones sin intervención humana, la presencia de metales pesados en cuerpos de agua dependerá de las características geológicas, hidrológicas y geoquímicas del acuífero. (Wang S., 2006)

Metales pesados son liberados al medio ambiente a partir de distintas actividades humanas incluyendo minería (extracción y fundición), quema de combustibles fósiles, desechos de origen doméstico, industrial y agricultura. (K.Hange, 2017)

La Organización Mundial de la Salud (OMS), establece que la concentración máxima de metales pesados en agua debe estar en un rango de 0,01-1 mg L⁻¹. Sin embargo, la concentración máxima para cada metal pesado en agua varía en función de su toxicidad, las cuales se resumen en la Tabla 1. sin embargo, en la actualidad se reportan concentraciones de iones de metales pesados hasta de 450 ppm en los efluentes.

1.1.3 Métodos de remoción de metales pesados en agua.

Durante el último tiempo, la necesidad de reducir la concentración de metales pesados en aguas para uso de distinta índole, como en el uso de consumo humano, riego, uso recreativo, entre otros, ha aumentado. El interés científico por desarrollar nuevas tecnologías o métodos para la remediación de aguas contaminadas con metales pesados ha sido muy relevante. Dentro de las tecnologías desarrolladas se encuentran la filtración con membrana, fitoremediación, electrocoagulación, uso de arcillas, biosorción y nanosorbentes magnéticos, los que se describen a continuación:

Filtración con membrana: Las membranas son estructuras complejas que contienen elementos activos en la escala nanométrica. Actualmente, el uso de membranas para osmosis inversa se basan el uso de estructura porosa de soporte cubierta con una fina capa polimérica. La separación del agua y los iones disueltos entre la membrana y el seno de la disolución o el transporte de agua y iones a través de la membrana dependerá de las características químicas de la membrana como del tamaño de poro (nanomicroporos).

Fitoremediación: Es una tecnología de bajo costo, simple y emergente para la descontaminación de suelos, aguas naturales y aguas residuales. Utilizando plantas

naturales o modificadas genéticamente es posible remover metales y metaloides a través de procesos de fitoestabilización, fitoextracción y fitofiltración. A diferencia de compuestos orgánicos, los metales pesados no pueden ser metabolizados, pero son acumulados en la biomasa vegetal.

Electrocoagulación: A través de procesos de oxidación, reducción, coagulación y adsorción, se ha estudiado la remoción de distintos metales como Zn, Cr, Cu y Ni. Esencialmente el uso de electrodos de aluminio y hierro aluminio, permiten que produzcan procesos de reducción de iones metálicos como Cr(VI), coagulación de los metales por oxidación del electrodo o la generación de especies en la superficie del electrodo como grupos hidroxilos que favorecen las coprecipitación de distintos iones metálicos.

Uso de arcillas: Las arcillas han sido utilizadas para la remoción de metales pesados en medio acuoso con buenos resultados y exhibiendo las propiedades sobresalientes de estos materiales. A través de procesos de adsorción y complejación en la superficie de la arcilla, los iones metálicos son removidos del agua. Para incrementar la capacidad de remoción de las arcillas, se ha estudiado su modificación con moléculas orgánicas y favorecer los procesos de adsorción y complejación.

Biosorción: Esta tecnología tiene por definición la propiedad de ciertas biomoléculas de capturar iones metálicos y otras moléculas orgánicas desde disoluciones acuosas. Difiere de la bioacumulación porque esta última requiere un proceso de transporte metabólico activo. La biosorción implica un proceso pasivo en el cual ocurre la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Materiales provenientes de materia vegetal sin tratar o modificar y materia vegetal tratado como biochar y biochar activado.

Nanosorbentes magnéticos.: Los nanomateriales han sido una nueva tendencia de estudio y con aplicaciones en diversas áreas. Estos nanomateriales pueden estar hechos de distintos componentes, como por ejemplo a base de grafeno, para la eliminación de contaminantes ambientales, a base de biocarbón para descontaminación de aguas residuales, a base de hidróxido de hierro para la remoción de Cu(II), Ni(II), Mn(II), Cd(II) y Cr(VI), a base de sílice, entre otros. (Gautam S., 2019). El tamaño de las partículas es un factor crítico para definir sus aplicaciones. Generalmente, el tamaño más utilizado es entre 10-20 nm. El diseño y fabricación de nuevos sorbentes basados en nanopartículas ha generado gran interés en distintas áreas científicas como química, biológica, ciencias ambientales e ingeniería. Una variante de este tipo de material son los sorbentes magnéticos basados en nanopartículas. Esta variante ha sido especialmente interesante por la factibilidad y recuperar el adsorbente utilizando un campo magnético (imán), permitiendo realizar este proceso en forma simple para su posterior limpieza y reutilización. (Ravindra K., 2014)

1.2 Antecedentes específicos

1.2.1 Características del Arsénico

El arsénico, es un elemento químico de la tabla periódica que pertenece al grupo de los metaloides, es tóxico, inodoro, casi insípido y que se encuentra omnipresente en el medio ambiente. Este elemento se encuentra en cuatro estados de oxidación, los cuales son As(0), As(III), As(V) y As(-III) y en tres formas comunes: sal inorgánica, sal orgánica y forma gaseosa. (M.F.Hughes, 2002) Está distribuido por toda la corteza terrestre, mediante la meteorización, producto de procesos naturales como la actividad

volcánica, y en las aguas subterráneas, mediante los desechos de diversas actividades antropogénicas, como lo son las actividades mineras. Además, también se encuentra presente en la atmósfera producto de compuestos volátiles. Finalmente, este contaminante se encuentra presente en baja concentración en algunos alimentos, como lo son los mariscos y ciertos crustáceos. (OMS, 2018)

Respecto a la toxicidad, el As(III) aproximadamente 60 veces más tóxico que As(V). La población interactúa con este contaminante a través del agua, suelos y alimentos contaminados. Además, los compuestos inorgánicos de arsénico son aproximadamente 100 veces más tóxicos que los compuestos orgánicos de este. (C.K.Jain, 2000). La mayoría de los oxianiones incluyendo el arsenato, tienden a sorberse de forma más débil a medida que el pH aumenta, permitiendo que exista en disolución acuosa en altas concentraciones, incluso a pH neutro como lo son la mayoría de las aguas subterráneas. Es por esto que los oxianiones como el Cr, U y As son contaminantes muy comunes en aguas subterráneas (Dzombak et al., 1990). A su vez, en comparación a otros oxianiones, el arsénico es el más problemático para el medioambiente debido a su movilidad en un amplio rango de condiciones redox. (M.Ferrer, 2018)

En cuanto a la norma establecida en Chile, el límite máximo de arsénico en agua potable es de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Instituciones internacionales como la Agencia de Protección de Medioambiente de Estados Unidos, define una concentración máxima de As de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ pero establece como meta que As no esté presente en agua potable. (NCh 409/1, 2005)

La exposición prolongada a bajas concentraciones de arsénico, puede afectar a diversos órganos del cuerpo humano. Los órganos más afectados son la piel, el hígado, los sistemas vascular, pulmonar, nervioso y endocrino. En el caso de mujeres embarazadas, la intoxicación con As es altamente peligrosa porque puede afectar al feto en desarrollo. Estos efectos están ligados a la dosis de consumo, y los encontramos mayoritariamente en casos de exposición oral, aunque la exposición por inhalación también genera efectos adversos para la salud. Son habitualmente fuentes de exposición, el consumo de alimentos contaminados que provengan de cultivos regados con agua con concentraciones considerables de arsénico o pescados y mariscos que provengan de aguas contaminadas con el metaloide; la exposición a una atmósfera contaminada con compuestos volátiles de arsénico y el consumo de agua contaminada, siendo estas situaciones formas de intoxicación crónica. (Centro de Investigación de Materias Avanzadas, 2013)

México, Estados Unidos, Chile y Argentina son los países más afectados por la contaminación del arsénico en América. Se ha estimado que por lo menos 4 millones de personas están expuestas a niveles de arsénico superiores a 0.05 mg/L solo en Latinoamérica. (Centro de Investigación de Materias Avanzadas, 2013)

1.2.2 Características de cromo

Cromo es considerado un metal pesado que se ubica en el grupo VI-B de la tabla periódica. En la naturaleza se presenta en tres estados de oxidación Cr(II), Cr(III) y Cr(VI). Sin embargo, solo las últimas dos especies son estables. El Cr(VI), se considera como la especie más tóxica y carcinogénica, se encuentra combinado con oxígeno

formando iones cromato o dicromato. La gran solubilidad y movilidad que presentan los compuestos de Cr(VI) puede provocar su lixiviación hacia aguas superficiales o subterráneas y ser absorbidos por las plantas. (Shun Hang, 2009). En cambio, el Cr(III) bajo la forma de óxidos, hidróxidos o sulfato, presenta menor movilidad y se encuentra unido a la materia orgánica en ambientes acuáticos y en suelos. Otra característica del Cr(III) es que es un elemento esencial para el funcionamiento de ciertos organismos vivos. Por ejemplo, es un micronutriente importante en la actividad biológica de la insulina, se requiere para el metabolismo de carbohidratos, grasas y proteínas, por lo que es probable encontrarlo en diversos suplementos alimenticios. (R. Anderson, 1981)

El Cr(III) es una especie que produce daño a nivel del ADN, pero, no se le considera cancerígeno debido a su incapacidad para atravesar la membrana celular. En cambio, en medio fisiológico, el Cr(VI) se encuentra como anión cromato (CrO_4^{2-}) y traspasa la membrana celular a través de transportadores aniónicos no específicos. Dentro de la célula sufre una rápida reducción metabólica, produciéndose diversas especies: Cr(V), Cr(IV) y Cr(III). Son estas especies las que reaccionan con el esqueleto de ADN produciendo mutaciones genéticas, aberraciones cromosomales y entrecruzamientos proteína-ADN, entre otros daños a nivel macromolecular, promoviendo de esta forma la muerte (apoptosis) o el término del crecimiento celular. (T.O. Brien, 2003)

Debido a que el cromo hexavalente tiene una mayor movilidad que el cromo trivalente, y por todas las características anteriormente mencionadas, se concluye que el Cr(VI) es un contaminante más peligroso que el Cr(III). Producto de esto es importante la legislación,

y el límite máximo permitido de cromo en Chile y en el resto del mundo.(R. Azario, 2010)

La norma chilena para el agua potable establece un límite máximo para cromo total de 0,05 mg L⁻¹. Mientras que la Agencia de Protección del Medio Ambiente establece una concentración máxima de cromo total de 0,1 mg L⁻¹. Esta concentración permitida relativamente alta en comparación a otros metales como plomo o cadmio se basa en que la concentración límite establecido incluye la presencia de Cr(III) y Cr(VI). (NCh 409/1, 2005)

Las principales fuentes de contaminación de este elemento corresponden a la minería y actividades industriales, lo cual genera contaminación ambiental en suelos y aguas. Además de estas dos actividades antropogénicas, se tiene también la industria textil, fabricación de acero y procesos de preservantes para madera. Es por esto que se requieren técnicas de remoción de este contaminante, para tratar los desechos y efluentes que se generan durante la actividad industrial. (A. Morales, 2010)

1.2.3 Técnicas de remoción de cromo y arsénico

Por todos los antecedentes anteriormente mencionados es importante estudiar metodologías que permitan la remoción de estos metales, específicamente en el agua. Existen distintas técnicas de remoción de estos contaminantes. Para el caso del As se tienen técnicas de remediación como la precipitación, el cual es un proceso químico más adecuado para aguas contaminadas con altas concentraciones de arsénico. La coagulación / floculación, que es ampliamente usada para la remoción de As, pero tiene

como inconveniente que genera gran cantidad de lodos que presentan una alta concentración de As. Por otra parte, el intercambio iónico es otra alternativa, que es de mayor costo debido a que se requiere el constante rejuvenecimiento de las resinas que se utilizan y al igual que los procesos de coagulación / floculación generan lodos con altas concentraciones de As. Otra alternativa es la filtración por membrana, proceso impulsado por presión y que actualmente se le conoce como electro-ultrafiltración. Esta técnica ha mostrado un alto potencial en la eliminación de As de aguas contaminadas. La fitoremediación es un método ecológico, el cual utiliza plantas y microorganismos para la remediación de suelos y aguas contaminadas con metales. Por último, se tiene el proceso de sorción, en el cual se utilizan diferentes materiales sólidos para eliminar As y otros metales, tanto de disoluciones gaseosas como líquidas. La eliminación de arsénico en medio acuoso por sorción depende del pH y la especiación de As. (M. Shakoor, 2017)

Para el caso del Cr se tienen distintas técnicas de remoción, en donde se encuentra, la adsorción que se considera la técnica más eficiente y conveniente para iones metálicos. Dentro de esta técnica tenemos los adsorbentes a base de carbono, en donde las propiedades del carbón activado resultan atractivas para su acción como sorbente. Se han utilizado desechos vegetales para la generación de carbón activado con un bajo costo, como por ejemplo, madera, cáscara de coco, entre otros. Se han utilizado bioadsorbentes sin calcinar, aquellos que han presentado mayor efectividad para la adsorción de iones Cr(VI) son productos agrícolas como el té, cáscara de maní, cáscara de frutas, entre otros. Otra técnica de remediación es el uso de membranas, las cuales están categorizadas en función del tamaño de poro. Se incluyen la microfiltración, la

ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa. La fotocatalisis es otra técnica de remediación que se utiliza para remover Cr, la cual opera mediante la reducción catalítica y fotocatalítica del Cr (VI). Otro grupo de técnicas se basan en el tratamiento electroquímico, en donde se tienen la electrocoagulación, la electroreducción, la electrodiálisis y la electrodesionización. También se tienen tratamientos microbianos, en donde microorganismos se encargan de reducir iones metálicos, dentro de esta categoría se encuentra reducción aeróbica y anaeróbica de Cr(VI). Finalmente, se encuentran las técnicas de flotación, que es un proceso de separación basado en la gravedad, y se utiliza en aguas residuales para recuperación de iones metálicos y separación selectiva de iones, y además se tiene la técnica de intercambio iónico, es un método fisicoquímico, que implica un intercambio reversible entre las fases sólida y líquida. (H. Karimi, 2021) Se han reportado una amplia variedad de métodos para la remediación de Cr y As de aguas contaminadas. Estos métodos mayormente estudiaron la remediación en forma individual de cada contaminante. Sin embargo, la remoción simultánea de ambos aniones es una alternativa menos estudiada y que permite aumentar la eficiencia de los procesos de descontaminación. Dentro de los métodos reportados para la remoción simultánea de aniones Cr(VI) y As(V) se encuentra el uso de nanopartículas mixtas de magnetita-maghemita. El proceso de adsorción de Cr(VI) y As(V) se realiza a pH 2.0, alcanzando eficiencias de entre un 96 y 99% en disoluciones sintéticas. En presencia de fosfatos, la eficiencia de remoción de As(V) y Cr(VI) disminuye a menos de un 50%. (S.R.Choudhury, 2010). Otra técnica de eliminación de Cr(VI) y As(V) de manera simultánea es el uso de Biochars modificados con Ca y Fe. La modificación de la materia prima vegetal (cáscara de arroz) se realizó con óxido de calcio (CaO), FeCl₃ o

Fe en polvo. Respecto a este método se determinó que los biochars modificados exhibieron una alta capacidad de remoción de As(V), cercana al 95%, excepto el biochar producido con cáscara de arroz impregnada con Fe metálico, cuya capacidad de remoción alcanzó solo el 58%. Para el caso de Cr(VI) la eficiencia de remoción fue menor que para As(V), alcanzando un promedio del 25%. Excepto para el biochar modificado con FeCl₃ al 2,3 % m/m, logrando una eficiencia del 95% a pH 5,7. Resultados para la remoción de As(V) bajo estas condiciones no fueron reportadas, por lo que no se puede asegurar la remoción simultánea. (E. Agrafioti, 2014).

1.2.4 Uso de polímeros para la remoción de metales pesados..

La utilización de polímeros para la remoción de iones de metales pesados es un campo de estudio muy relevante. La principal característica de los polímeros es que son compuestos con una alta masa molecular, constituidos por un monómero que es la unidad básica de bajo peso molecular que en conjunto con otros monómeros conforman el polímero. Estos polímeros pueden ser de origen natural como la celulosa, quitina, almidón o sintéticos tales como poliaminas, poliacrilamida, ácido poliacrílico, entre otros. (C.Arrate, 2007)

A través de adsorción o intercambio iónico, la superficie polimérica permite retener iones de metales pesados para su posterior eliminación o desorción y de esta manera poder reutilizar el material.

Existen distintos tipos de polímeros que se utilizan para la remoción de iones metálicos. Para el caso del ion cromato se han utilizado, adsorbentes poliméricos en a base de polipirrol, polianilina, celulosa, entre otros. (Yuan X. 2022)

La utilización de adsorbentes a base de polipirrol, se basa en la presencia de átomos de nitrógeno cargados positivamente en la cadena polimérica de polipirrol. Los cuales son capaces de interactuar con iones de Cr(VI), facilitando su adsorción. Por otra parte, se genera la reducción de Cr(VI) a Cr(III), asegurando de mejor la remediación de Cr(VI). Esta metodología de remoción es posible su aplicación para una concentración entre 10-100 mg L⁻¹ de Cr(VI) a un pH 2 a 25°C. La capacidad de adsorción de este proceso es de 108,9 mg g⁻¹. (Yuan X. 2022)

Para el caso de adsorbentes en a base de polianilina, estos se basan en cambios del potencial redox de Cr(VI). La eliminación de Cr(VI) por polianilina, se ve muy afectada por el pH de la solución debido a la protonación y desprotonación de los átomos de nitrógeno. Está bien documentado que el potencial redox de Cr(VI) aumenta con la disminución del pH, lo que hace que más favorable su reducción a Cr(III) a un pH más ácido, siendo esta condición de pH necesaria para su aplicación.

Para el caso de los polímeros a base de celulosa se han realizado estudios de nanocompuestos de celulosa magnética funcionalizados con grupos amino, alcanzando una capacidad de adsorción máxima de 171,5 mg g⁻¹ para Cr(VI) a pH 2,0 y 25 °C. Adicionalmente, el adsorbente es posible recuperarlo desde la matriz utilizando un campo magnético. Otra alternativa estudiada, han sido los adsorbentes a base de celulosa

con grupos colgantes de amonio cuaternario y amino. Los cuales presentaron una capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) de 490,3 mg g⁻¹ a pH 2,0 y 30 °C. (Yuan X. 2022).

1.2.5 Utilización de poli(4- vinil piridina) como adsorbente de cromo y arsénico

El polímero poli (4-vinilpiridina) ha sido estudiado como adsorbente para la remoción de iones metálicos. A través del intercambio iónico es posible retener aniones de metales pesados producto de la interacción de la carga positiva del nitrógeno del anillo piridínico con un complejo aniónico de los metales. Así se lleva a cabo el intercambio del contranión de la superficie polimérica por el complejo aniónico del metal. Este polímero funcionalizado ha sido utilizado para la remoción de Hg(II) (B.L.Rivas, 1999) y Fe(III) (M.A.Malik, 2002). Estudios para la remoción simultánea de Cr(VI), Cu(II) y Cd(II) [11] o Cu(II), Pb(II), Cd(II) y Ni(II) (B.L.Rivas, 2004) han sido reportados. El polímero poli (4-vinilpiridina) cuaternizado con bromuro de octilo (P4VP-oct) ha demostrado ser un material que permite la remoción eficiente de Cr(VI). Dos estudios han sido reportados, en los cuales se demuestra que este material permite alcanzar eficiencias de remoción superiores al 95% en tiempos cortos (10 min aproximadamente) para aniones de Cr(VI) (C.Esma, 2014) (M.I.Toral, 2009). Por otra parte, la utilización de P4VP-oct ha sido reportada como fase sólida para la retención de aniones de As(V) con fines cuantitativos. A través de la acumulación de aniones de As(V) en la superficie del material fue posible desarrollar una metodología analítica para la determinación de As(V) por fluorescencia en fase sólida. (J. González, 2016)

1.3 Modelos de adsorción

El estudio de los procesos de adsorción cuando se ha alcanzado el equilibrio entre la fase sólida y la disolución acuosa, generalmente conocidos como isothermas de adsorción, describen el comportamiento de la interacción entre adsorbato-adsorbente y proveen información sobre la capacidad del adsorbente estudiado. Dentro de los modelos de adsorción se encuentran, Langmuir, Freundlich, Tempkin y Dubinin- Radushkevich, las cuales se describen a continuación: (D. Figueroa, 2014)

1.3.1 Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo teórico válido para la adsorción en una monocapa sobre una superficie completamente homogénea con un número finito de sitios idénticos y específicos de adsorción y con una interacción despreciable entre las moléculas. Relaciona la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie con la concentración del soluto. (Ravindra K., 2014) Esta ecuación es derivada al suponer la no existencia (o despreciable) interacción entre las moléculas adsorbidas y que una vez que una molécula ocupa un sitio no existe adsorción posterior. La validez del modelo de adsorción Langmuir se evalúa utilizando la ecuación 1:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde el parámetro $q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1}) es una constante que denota la capacidad máxima de adsorción, en tanto que la constante K_L (L mg^{-1}) define la afinidad del adsorbato por el

adsorbente. C_e y q_e corresponden a la concentración de adsorbato en el equilibrio en disolución (mg L^{-1}) y en el adsorbente (mg g^{-1}), respectivamente.

1.3.2 Freundlich

El modelo de Freundlich es una ecuación empírica que no asume homogeneidad en la energía de los sitios en la superficie del adsorbente y sin límite en la carga máxima de adsorción. Muestra una consistencia de una distribución exponencial de sitios activos característicos de una superficie heterogénea. La isoterma de Freundlich ha sido deducida asumiendo un decaimiento exponencial en la distribución energética de los sitios de adsorción, y está representada por la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^n \quad \text{Ecuación 2}$$

Los parámetros K_F ($(\text{mg g}^{-1}) / (\text{mg L}^{-1})^n$) y n caracterizan la capacidad y la intensidad de adsorción, respectivamente. Hipotéticamente K_F alcanza el valor de q_e cuando C_e se aproxima a la unidad y así puede ser considerado como un indicador de la intensidad de adsorción.

1.3.3 Temkin

El modelo de Temkin, caracterizado por una distribución uniforme de energía de unión, hasta una cierta energía máxima de unión, introduce las constantes A y B cuyos valores dependen del calor de adsorción inicial y supone una disminución lineal del calor de adsorción con el grado de recubrimiento. Esta isoterma se representa según la ecuación 3:

$$q_e = B \ln (AC_e) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde B es una constante que está relacionada con el calor de adsorción y A (L mg⁻¹) es la constante de unión en equilibrio correspondiente a la máxima energía de unión. (D. Figueroa, 2014)

1.3.4 Dubinin- Radushkevich.

Esta isoterma explica el efecto de la estructura porosa de un adsorbente; la cual postula que la ocupación de los microporos no le antecede la formación de policapas, estima la porosidad característica y la energía libre aparente de adsorción. (Dada A., 2012)

Este modelo asume que la adsorción tiene un carácter multicapas, que involucra las fuerzas de Van der Waals, y es aplicable a los procesos de adsorción física. Se representa por la ecuación 4.

$$q_e = q_{DR} e^{(-\beta_{DR} \varepsilon^2)} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde q_{DR} (mmol g⁻¹) es la capacidad máxima de adsorción; β_{DR} (mol² kJ²) es el coeficiente de actividad relacionado con la energía libre de adsorción; ε es el potencial de Polanyi, el cual se obtiene de la ecuación:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde R es la constante de los gases (8,314 kJ mol⁻¹), T es la temperatura absoluta (K).

Las constantes q_{DR} y β_{DR} se determinaron a partir de la representación lineal de $\ln(q_e)$ vs ε^2 . Las constantes q_{DR} y β_{DR} son calculadas respectivamente, a partir del intercepto y la pendiente de la recta que mejor se ajuste a los datos experimentales. (CCEBI, 2022)

1.4 Cinética de adsorción

En la adsorción, como proceso dependiente del tiempo, es necesario conocer su rapidez para el diseño y evaluación de adsorbentes. Para representar los modelos cinéticos de adsorción se emplean dos criterios: la concentración de la disolución o la carga en el adsorbente. Generalmente, los modelos de Lagergren de pseudo primer orden y Ho pseudo segundo orden, son utilizados para conocer la velocidad de reacción en procesos de adsorción. El modelo cinético de pseudo-primer-orden se expresa de la siguiente manera (Y. S. Ho 2004):

$$\log (q_e - q) = \text{Log } q_e - k_1 * (t / 2,303) \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde q_e y q_t corresponden a la capacidad de adsorción en mg g^{-1} en el equilibrio y al tiempo “t”, respectivamente. La constante k_1 corresponde a la constante de adsorción de primer orden en min^{-1} .

La ecuación de pseudo-segundo-orden se expresa según la ecuación 7: (Pérez-Marín et al. 2007):

$$t / q_t = 1 / k_2 * q_e^2 + t / q_e \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde k_2 corresponde a la constante de adsorción de segundo orden en $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$, q_e y q_t corresponden a la capacidad de adsorción en mg g^{-1} en el equilibrio y al tiempo “t”, respectivamente. (Dada A., 2012)

1.5 Parámetros termodinámicos

Para poder estudiar las características termodinámicas que presentan los procesos de adsorción, se deben calcular los parámetros termodinámicos. Estos parámetros son:

Entalpía de adsorción: Aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, se puede también estimar la energía de activación y además permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía adsorción física (valores bajos) o química (valores altos).

Entropía de adsorción: Permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos se afecta la reversibilidad. Por lo que se obtendría un valor negativo de la entropía de adsorción. El caso contrario, entropía positiva, es indicativo de una alta posibilidad de reversibilidad.

Los parámetros de entalpía y entropía se determinan a partir de la ecuación de Van't Hoff (Ecuación 8).

$$\ln K_L = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde R representa la constante de los gases ($8,314 \text{ kJ mol}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K).

A través de la correlación lineal de un gráfico de $\ln K_L$ versus T^{-1} , el intercepto corresponde a $\Delta S R^{-1}$, mientras que la pendiente es igual a $\Delta H R^{-1}$. Por su parte K_L se determina de la siguiente manera:

$$K_L = \frac{C_e}{q_e} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde, C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio contenido en la superficie del adsorbente y q_e es la concentración en solución en el equilibrio.

Existe otra forma de conocer el valor de K_L , que corresponde a graficar cada una de las isothermas de temperatura, utilizando el modelo de Langmuir, y obtener el valor de K_L de la ecuación de la recta de cada una de las isothermas, para luego realizar el grafico de $\ln K_L$ versus T^{-1} y obtener los valores de ΔH y ΔS .

Mientras que, para obtener el valor del parámetro termodinámico de energía libre de Gibbs, la cual es la que permite discernir si un proceso es espontáneo o no espontáneo (Ecuación10).

$$G^\circ = \Delta H^\circ - T * \Delta S^\circ \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde valores negativos de ΔG corresponden a un proceso espontáneo. Mientras que procesos no espontáneos corresponden a valores positivos de ΔG . (N. Pérez, 2011)

1.6 Estudios propuestos en este Seminario.

Respecto a todos los antecedentes mencionados anteriormente, es importante estudiar metodologías para remover iones CrO_4^{2-} y As(V) , debido a su toxicidad y daño que se genera al medio ambiente y en la salud de las personas. Por lo que en este seminario se buscará desarrollar un método para la remoción simultánea de iones CrO_4^{2-} y As(V) utilizando poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo, optimizando las condiciones experimentales para una alta remoción de estos contaminantes. Realizando además estudios de remoción de estos iones en muestras reales de agua, para poder conocer la efectividad en matrices que contengan aniones y cationes en disolución, como interferentes.

1.7 HIPÓTESIS

La poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo por su insolubilidad en agua y presencia de grupos catiónicos será un eficiente adsorbente de iones cromatos y arsenatos. Permitiendo la remoción simultánea y eficiente de aniones CrO_4^{2-} y AsO_4^{3-} desde muestras acuosas.

1.8 OBJETIVOS

1.8.1 Objetivo general

Desarrollar una metodología para la remoción de aniones CrO_4^{2-} y AsO_4^{3-} utilizando el polímero poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo en presencia de una matriz real no contaminada.

1.8.2 Objetivos específicos

1. Determinar las condiciones experimentales para alcanzar la máxima remoción de aniones CrO_4^{2-} y AsO_4^{3-} a través de estudios independientes.
2. Estudiar el proceso de remoción en forma simultánea de iones CrO_4^{2-} y AsO_4^{3-} .
3. Estudiar el proceso de adsorción para CrO_4^{2-} y AsO_4^{3-} sobre P4VP-oct y determinar el modelo de adsorción en el cual el comportamiento del sistema se ajuste correctamente.
4. Analizar el efecto de distintos cationes y aniones como posibles interferentes en el proceso de adsorción.

5. Desarrollar un procedimiento para la recuperación y limpieza de P4VP-oct para ser reutilizado en un nuevo proceso de remoción.
6. Estudiar la eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} y AsO_4^{3-} utilizando P4VP-oct en muestras reales de distintos orígenes, como agua potable, de río, de pozo, entre otras.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

- Cloroformo 99%, Merck
- Bromuro de octilo 99%, Sigma Aldrich
- Acetato de etilo, EMSURE. Merck
- Poly (4-vinilpiridina), Sigma Aldrich
- Nitrógeno líquido, Indura
- Estándar CrO_4^{2-} 1000 mg L⁻¹, Merck
- Estándar As (V) 1000 mg L⁻¹, Merck
- 1,5-Difenilcarbazona, Merck
- Ácido orto-fosfórico 85% , EMSURE, Merck
- Hidróxido de sodio, Suprapur, Merck
- Amonio heptamolibdato tetrahidrato, Merck
- Ácido ascórbico, EMSURE, Merck
- Potasio antimonio (III) óxido tartrato, EMPLURA, Merck
- Ácido sulfúrico, 95-97%, EMPARTA, Merck
- H₂O Milli Q
- Ácido nítrico 65%, Suprapur, Merck
- Estándar Pb(II), Certipur 1000 mg L⁻¹, Merck
- Estándar Cd(II), Certipur 1000 mg L⁻¹, Merck
- Estándar Hg(II), Certipur 1000 mg L⁻¹, Merck
- Estándar Sb(III), Certipur 1000 mg L⁻¹, Merck

- Estándar Al(III), Certipur 1000 mg L⁻¹, Merck
- Estándar Mo(VI), Certipur 1000 mg L⁻¹, Merck
- Estándar Cu(II), Certipur 1000 mg L⁻¹, Merck
- Estándar Zn(II), Certipur 1000 mg L⁻¹, Merck
- Estándar Ni(II), Certipur 1000 mg L⁻¹, Merck
- Estándar Co(III), Certipur 1000 mg L⁻¹, Merck
- Estándar Tl(III), Certipur 1000 mg L⁻¹, Merck
- Estándar V(V), Certipur 1000 mg L⁻¹, Merck
- Material de vidrio, Isolab
- Tubos de centrifuga, Citotest
- Cronometro digital, Isolab
- Filtros 0,22 uM,

2.2 Equipos

- Espectrofotómetro UV-1800 (Shimadzu, Kyoto, Japón)
- Centrifuga 5430 (Eppendorf, Alemania)
- Baño termorregulado (LabTech, Sorisole (BG) – Italia)
- Balanza analítica AS 220.R2 PLUS (Radwag, Radom, Polonia)
- Estufa BOV-T50F (BioBase, Jinan, Shandong, China)
- Desionizador, sistema de osmosis inversa, Vigaflow
- pH-metro Orion Star A111 (Thermo scientific, Waltham, Massachusetts, Estados Unidos)

- Espectrofotómetro de absorción atómica AA-6800 (Shimadzu) con auto sampler ASC-6100
- Espectrofotómetro IR, IRSpirit (Shimadzu)
- Sistema de filtrado por vacío (Glassco, India)

2.3 Preparación de material de laboratorio:

Antes de usar: El material de vidrio fue lavado con agua destilada dos veces y luego dos veces con agua Milli Q.

Después de usar: El material de vidrio fue lavado con agua potable, luego con agua destilada. Se dejó escurrir y fue sumergido en una disolución de ácido nítrico 2 mol L⁻¹. Luego de 12 a 24 horas, el material fue retirado de la disolución ácida para ser lavado tres veces con agua destilada y tres veces con agua Milli Q. Se dejó escurrir y se dejó secar a temperatura ambiente o en estufa dependiendo del tipo de material.

2.4 Metodología

2.4.1 Síntesis del polímero, poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo

Se masaron 2,0281 g de poli(4-vinilpiridina) (19,2 mmol) y luego fue transferida a un balón redondo de dos bocas de 100 mL. La poli(4-vinilpiridina) fue solubilizada en 50,0 mL de cloroformo anhidro. Luego, 2,7 mL de bromooctano fueron agregados a la disolución con agitación. Al balón fue conectado un sistema refrigerante, mientras que, la segunda boca fue sellada con un tapón de vidrio y parafilm. La reacción se mantiene con agitación y a 60 °C en un baño de aceite durante 350 horas. El término de la

reacción fue seguido midiendo un espectro IR, siguiendo la aparición de una banda a 1640 cm^{-1} correspondiente al grupo piridina cuaternizada y la desaparición de la banda a 1600 cm^{-1} que corresponde al grupo piridina no cuaternizada. (M. Toral, 2009)

La poli(4-vinilpiridina) cuaternizada fue precipitada agregando acetato de etilo frío. La mezcla es sumergida en nitrógeno líquido y posteriormente filtrada. El sólido obtenido fue secado en estufa a 25°C hasta masa constante, el sólido seco fue molido utilizando un mortero de agata y luego tamizado utilizando un tamiz de $75\text{ }\mu\text{m}$. Luego de finalizar el proceso de tamizado, el polímero es almacenado en un frasco de vidrio cerrado y dentro de una secadora.

2.4.2 Caracterización del agua del embalse El Yeso (matriz).

Los estudios fueron realizados utilizando una matriz de agua natural no contaminada. Para esto fue realizado un muestreo de agua del embalse El Yeso, camino embalse El Yeso - Mina de Yeso, Mina el Romeral, San José de Maipo, Provincia de Cordillera, Región Metropolitana de Santiago, Chile ($-33.65065\text{ }-70.08084$) (Topographic map), en botellas de 1 L (PET). Las muestras fueron trasladadas inmediatamente al laboratorio, se refrigeraron a 4°C por 24 h para llevar a cabo la filtración de estas utilizando un filtro de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ y un sistema de filtración por vacío. El agua filtrada fue almacenada en botellas 1 L (PET) a -20°C .

2.4.3 Preparación de disoluciones.

2.4.3.1 Disoluciones para determinación de CrO_4^{2-}

Difenilcarbazida: se masaron 250,0 mg de 1,5-difenilcarbazida, la cual se diluyó hasta 100,0 mL de acetona.

2. Ácido fosfórico: se preparó 1,0 litro de solución de ácido fosfórico, relación 1:1 con agua Milli Q. (ASTM, 2017)

2.4.3.2 Disoluciones para determinación de AsO_4^{3-}

- Disolución 1: Heptamolibdato: se masaron 3,0 g de amonio heptamolibdato tetrahidrato y se diluyeron hasta 100,0 mL de H_2O Milli Q.
- Disolución 2: Ácido ascórbico: se masaron 5,4 g de ácido ascórbico y se diluyeron hasta 100,0 mL con H_2O Milli Q.
- Disolución 3: Antimonio de potasio: se masaron 0,34 g de potasio antimonio (III) óxido tartrato y se diluyeron hasta 250 mL de H_2O Milli Q.
- Disolución 4: Ácido sulfúrico: se mezclaron 70 mL de ácido sulfúrico concentrado con H_2O Milli Q hasta 500,0 mL.

Reactivo mixto: se prepararon 20,0 mL de reactivo mixto, el cual contenía 4,0 mL de disolución 1, 10,0 mL de disolución 4, 4,0 mL de disolución 2 y 2,0 mL de disolución 3. (S. Hu, 2012)

2.4.4 Determinación de CrO_4^{2-} por espectrofotometría UV-Vis.

Para cuantificar CrO_4^{2-} en disolución mediante espectrofotometría UV-Vis, se utilizó una disolución de difenilcarbazida y una disolución de ácido fosfórico. En cada muestra utilizada para la determinación de CrO_4^{2-} se agregaron 400,0 μL de difenilcarbazida y

1,0 mL de ácido fosfórico, se dejaron reaccionar por 30 minutos hasta que la solución se torne de color rosado y asegurar que la absorbancia fuese estable. Luego de esto, fue medida la absorbancia de todas las soluciones en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 540 nm. (M. Toral, 2009)

2.4.5 Determinación de AsO_4^{3-} por espectrofotometría UV-Vis

Para cuantificar AsO_4^{3-} en disolución mediante espectrofotometría UV-Vis se utilizó una disolución denominada reactivo mixto descrita en el punto 2.4.3.2. Para cada muestra se agregaron 1,0 mL de reactivo mixto y se dejó reaccionar por un tiempo de 30 minutos hasta que la disolución pasara de incoloro a un color azul. Luego de esto, fue medida la absorbancia de todas las disoluciones en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 840 nm. (ASTM, 2017)

2.4.6 Determinación de CrO_4^{2-} por espectroscopia de absorción atómica.

Se utilizó espectroscopia de absorción atómica para la determinación de CrO_4^{2-} en disoluciones con distintos metales como interferentes, los cuales fueron Pb(II), Cd(II), Hg(II), As(V), Sb(III), Al(III), Mo(VI), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(III), Tl(III) y V(V), en relaciones de 1:1, 1:10 y 1:25 con una disolución de CrO_4^{2-} 10,0 mg L⁻¹ y pH 5,5.

Se masaron 12,5 mg de P4VP-oct, se transfirieron a un tubo de centrifuga de 15 mL y se adicionaron 10,0 mL de cada una de las disoluciones con distintos metales descritos anteriormente. Los tubos fueron colocados en un baño termorregulado con agitación durante 90 minutos a 20,0 °C y velocidad de agitación de 200 rpm. Posteriormente, los tubos fueron centrifugados por 5 minutos. Se utilizó una alícuota de 8 mL de muestra, a

la cual se le adicionaron 220 μL de HNO_3 65% y se aforó a 10 mL con agua Milli Q. La absorbancia de cada disolución fue medida utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica, el cual se configuró utilizando los siguientes parámetros: longitud de onda de 357,9 nm, intensidad de 10-600 mA, rendija de 0,5 mm, lámpara de cátodo hueco específicamente de Cr, llama de aire acetileno (Aire- C_2H_2) y un flujo de gas de 2,8 L min^{-1} . Para comenzar la medición, se realizó una curva de calibración de CrO_4^{2-} para concentraciones entre 0,1 - 0,5 mg L^{-1} , y se miden cada una de las disoluciones preparadas. (Shimadzu Corporation)

2.4.7 Procedimiento general para los estudios de remoción de CrO_4^{2-} .

Fueron masados 25,0 mg de P4VP-oct y transferidos a un tubo de centrifuga de 15 mL. Se adicionaron 10,0 mL de disolución estándar de CrO_4^{2-} . Previamente, el pH de cada disolución fue ajustado utilizando H_2SO_4 o NaOH 2,0 mol L^{-1} . Los tubos fueron colocados en posición horizontal en un baño termorregulado con agitación durante 90 minutos a 20,0 °C y una velocidad de agitación de 200 rpm. Posteriormente, los tubos fueron centrifugados por 5 minutos. Una alícuota de cada tubo fue utilizada para la preparación de una nueva disolución para determinar la concentración de CrO_4^{2-} en disolución siguiendo el procedimiento descrito en 2.4.4. Todos los estudios fueron realizados por triplicado.

Para el cálculo de la concentración de CrO_4^{2-} se utilizó la ecuación de la recta de la curva de calibración, siguiendo la siguiente ecuación:

$$\text{Concentración en disolución} = \frac{10}{v} \times \frac{(\text{Abs}+n)}{m} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde, V corresponde al volumen de la alícuota utilizada después de la agitación, n corresponde al intercepto y m a la pendiente de la curva de calibración.

Con lo obtenido en la ecuación 12 es posible calcular el porcentaje de remoción de CrO_4^{2-} .

$$\% \text{remoción} = \frac{(\text{mg CrO}_4^{2-}(\text{inicial}) - \text{mg CrO}_4^{2-}(\text{post adsorción}))}{\text{mg CrO}_4^{2-}(\text{inicial})} \times 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

2.4.8 Efecto del pH sobre la remoción de CrO_4^{2-} .

Este estudio fue realizado siguiendo el procedimiento 2.4.4 y fue utilizada una disolución estándar $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ de CrO_4^{2-} y una temperatura de $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Los pH utilizados fueron entre 1 y 10 con una diferencia de una unidad entre ellos.

2.4.9 Efecto del tiempo de contacto sobre la remoción de CrO_4^{2-} .

Utilizando una disolución de CrO_4^{2-} $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ con pH ajustado a 5,0 fueron variados los tiempos de contacto entre la P4VP-oct y la disolución de CrO_4^{2-} . Los tiempos de contacto aplicados fueron 5, 20, 45, 60, 90, 120 y 180 minutos. Este estudio fue realizado utilizando el procedimiento descrito en 2.4.7

2.4.10 Efecto de la temperatura sobre la remoción de CrO_4^{2-} .

El efecto de la temperatura sobre la remoción de CrO_4^{2-} fue estudiado modificando la temperatura desde $10,0$ hasta $50,0 \text{ }^\circ\text{C}$ con incrementos de $10,0 \text{ }^\circ\text{C}$. La concentración estándar de CrO_4^{2-} fue de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ con pH ajustado a 5,0. El procedimiento utilizado fue el descrito en 2.4.7

2.4.11 Construcción de isotermas de adsorción para CrO_4^{2-} .

Siguiendo el procedimiento 2.4.7, se construyeron isotermas de adsorción para CrO_4^{2-} . Fueron utilizadas disoluciones de CrO_4^{2-} a pH 5,0 y concentraciones variables desde 100,0 hasta 2500,0 mg L⁻¹. La temperatura a la cual fueron realizados los estudios fue de 20,0 ° C.

2.4.12 Estudio de la cinética de remoción de CrO_4^{2-} .

Utilizando una disolución de CrO_4^{2-} 100,0 mg L⁻¹ con pH ajustado a 5,0 fueron variados los tiempos de contacto entre la P4VP-oct y la disolución de CrO_4^{2-} . Los tiempos de contacto aplicados fueron 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos. Este estudio fue realizado utilizando el procedimiento descrito en 2.4.7.

2.4.13 Interferentes de aniones en remoción de CrO_4^{2-}

Se realizaron soluciones de 25,0 mg L⁻¹ de CrO_4^{2-} a pH 5,3, con distintas concentraciones de aniones cloruro, sulfato y nitrato, en relaciones 1:1, 1:100 y 1:500, utilizando el procedimiento descrito en el punto 2.4.7 y se midió cada una de las soluciones según el punto 2.4.4, para luego conocer el porcentaje de remoción de cada uno de ellos.

2.4.14 Remoción de CrO_4^{2-} en distintas matrices reales de agua

Se utilizaron cuatro muestras de distintas matrices de agua, las cuales fueron, agua potable, agua de pozo, agua de minera y agua del río Loa de Calama. Se le midió el pH a cada una de ellas para realizar el estudio de remoción a pH real de cada muestra. Estas muestras se doparon con CrO_4^{2-} para alcanzar una concentración de 100,0 mg L⁻¹ y se

ajustó el pH con H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ o NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ según corresponda, llegando al pH real de cada muestra. Luego de esto, en distintos tubos de centrifuga de 15 mL se masaron 25,0 mg de P4VP-oct y se agregó 10,0 mL de cada una de las matrices de agua dopadas y se agitaron durante 90 minutos a 200 rpm. Después se realizó el mismo procedimiento descrito en el punto 2.4.7 para la determinación de CrO_4^{2-} en cada una de las matrices estudiadas.

2.4.15 Recuperación de P4VP-oct después de remoción de CrO_4^{2-}

Se masaron 20,0 mg de P4VP-oct y se agregaron 8 mL de una solución de CrO_4^{2-} 100 mg L^{-1} a un tubo de centrifuga, se agito durante 90 minutos en baño termorregulado a 200 rpm, luego se centrifugaron y se sacó una alícuota de 6 mL para medir, siguiendo el procedimiento descrito en el punto 2.4.4. La disolución restante se desecha, y se agregó 1 mL de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ y 4 mL de agua MilliQ, se agito durante 5 minutos y luego se centrifugó, se realizaron 3 lavados con NaOH . Se desecha la disolución nuevamente y se lava la P4VP-oct con 1 mL de H_2SO_4 2 mol L^{-1} y 5 mL de agua MilliQ. Después de este lavado, se agregan nuevamente 8 mL de solución de CrO_4^{2-} 100 mg L^{-1} y se repite el procedimiento descrito anteriormente.

2.4.16 Procedimiento general para los estudios de remoción de AsO_4^{3-}

Fueron masados 25,0 mg de P4VP-oct y transferidos a un tubo de centrifuga de 15,0 mL. Se adicionaron 10,0 mL de disolución estándar de AsO_4^{3-} . Previamente, el pH de cada disolución fue ajustado utilizando HNO_3 o NaOH $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Los tubos fueron colocados en posición horizontal en un baño termorregulado con agitación durante 20 minutos a $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ y una velocidad de agitación de 200 rpm. Posteriormente, los tubos

fueron centrifugados por 5 minutos. Una alícuota de cada tubo fue utilizada para la preparación de una nueva disolución para determinar la concentración de AsO_4^{3-} en disolución siguiendo el procedimiento descrito en 2.4.5. Todos los estudios fueron realizados por triplicado.

Para la obtención de la concentración en disolución de AsO_4^{3-} , se realizó el procedimiento descrito en el punto 2.4.5, y se calcula cuantitativamente con la ecuación 11, presentada en el punto 2.4.7.

2.4.17 Efecto del pH sobre la remoción de AsO_4^{3-}

Para este estudio se utilizó una disolución de AsO_4^{3-} de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, siguiendo el procedimiento descrito en el punto 2.4.16. Los pH utilizados fueron entre 1,0 y 7,0 con diferencia de una unidad entre ellos aproximadamente.

2.4.18 Efecto del tiempo de contacto sobre la remoción de AsO_4^{3-}

Utilizando una disolución de AsO_4^{3-} $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ con pH ajustado a 3,5 fueron modificados los tiempos de contacto entre la P4VP-oct y la disolución de AsO_4^{3-} . Los tiempos de contacto aplicados fueron 1, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos. Este estudio fue realizado utilizando el procedimiento descrito en 2.4.16.

2.4.19 Efecto de temperatura sobre la remoción de AsO_4^{3-}

Se utilizó una disolución de AsO_4^{3-} $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ con un pH de 3,5. La temperatura se modificó dentro del rango de $10,0$ a $50,0 \text{ }^\circ\text{C}$ con un incremento de $10,0 \text{ }^\circ\text{C}$ entre ellos. Se siguió el procedimiento descrito en el punto 2.4.16.

2.4.20 Construcción de isotermas de adsorción para AsO_4^{3-}

Para este estudio se siguió el procedimiento descrito en el punto 2.4.16, se utilizaron disoluciones de AsO_4^{3-} concentraciones variables entre 0,5 y 10 mg L⁻¹. El pH fue ajustado a 3,5 para disolución y la temperatura fue de 20,0 °C.

2.4.21 Estudio cinético en remoción de AsO_4^{3-}

Siguiendo el procedimiento descrito en el punto 2.4.16, se realizó el estudio de cinética para la remoción de AsO_4^{3-} , utilizando una disolución de 2,0 mg L⁻¹ y ajustada a un pH de 3,5. Los tiempos de contacto aplicados fueron de 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de poly(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.

Reacción de síntesis de poly(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.

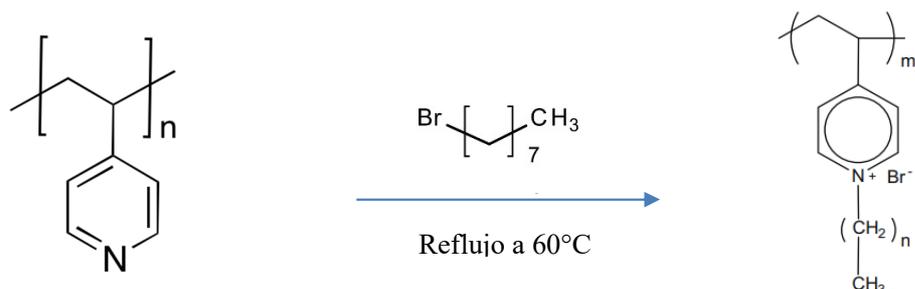


Figura 1: reacción de síntesis de poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.

Para verificar que la cuaternización haya sido completa, al sólido obtenido se le realiza un espectro infrarrojo midiendo la aparición de una banda a $1639,21 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al polímero cuaternizado, y desaparición de la banda a $1598,48 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde al grupo piridina no cuaternizado.

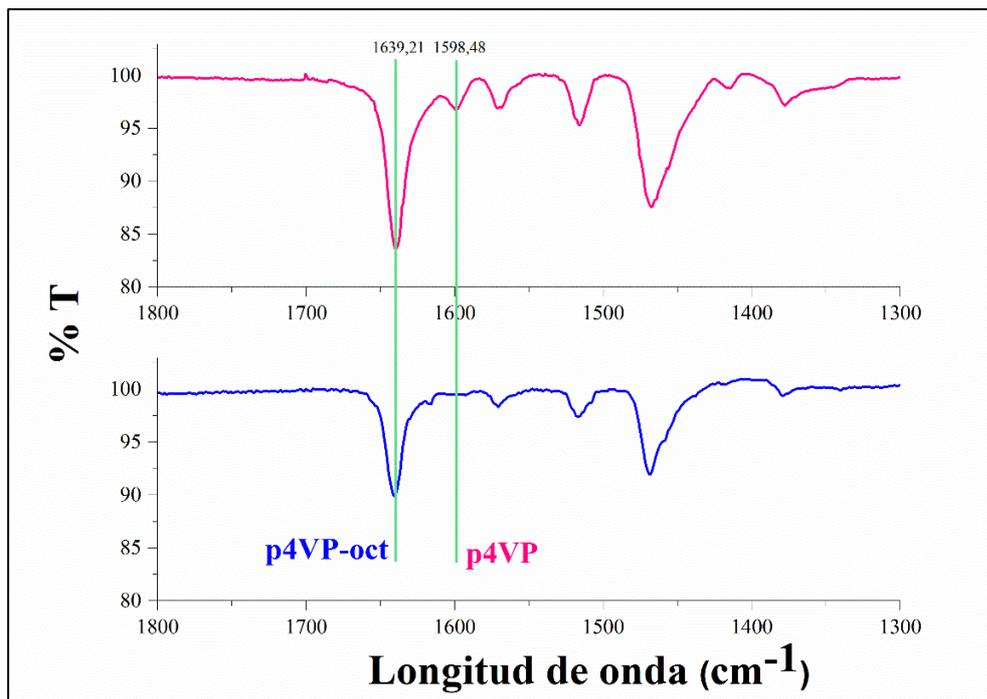


Figura 2: Espectros infrarrojos de poli (4-vinilpiridina) que corresponde a P4VP y poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo, que corresponde a P4VP-oct

3.2 Optimización de condiciones experimentales para la remoción de AsO_4^{3-} .

A través de la interacción entre una disolución de AsO_4^{3-} en contacto con P4VP-oct, fueron estudiadas las condiciones experimentales para la remoción de AsO_4^{3-} con agitación y temperatura constante. Se estudió la variación del porcentaje de remoción en función de las distintas condiciones experimentales.

Fue estudiado el efecto del pH, tiempo de contacto adsorbente-adsorbato y temperatura. Bajo las condiciones experimentales que permitieron remover un mayor porcentaje de AsO_4^{3-} fue estudiada la concentración de adsorbato para la construcción de isothermas de adsorción y cinética de remoción.

Para realizar los estudios se utilizó agua del embalse El Yeso, la cual no presenta AsO_4^{3-} en una concentración superior a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, concentración que corresponde al límite de detección del método espectrofotométrico utilizado para la cuantificación de AsO_4^{3-} .

3.2.1 Construcción de curva de calibrado para AsO_4^{3-} .

Se realizó una curva de calibración para AsO_4^{3-} , con un rango de concentraciones entre $0,001$ y $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, obteniendo la absorbancia para cada una de ellas. Con este gráfico (Figura 3), se obtiene la ecuación de la recta utilizada para los estudios de remoción de AsO_4^{3-} , y poder conocer las concentraciones después de la adsorción con P4VP-oct, y producto de esto los porcentajes de remoción en cada uno de los estudios.

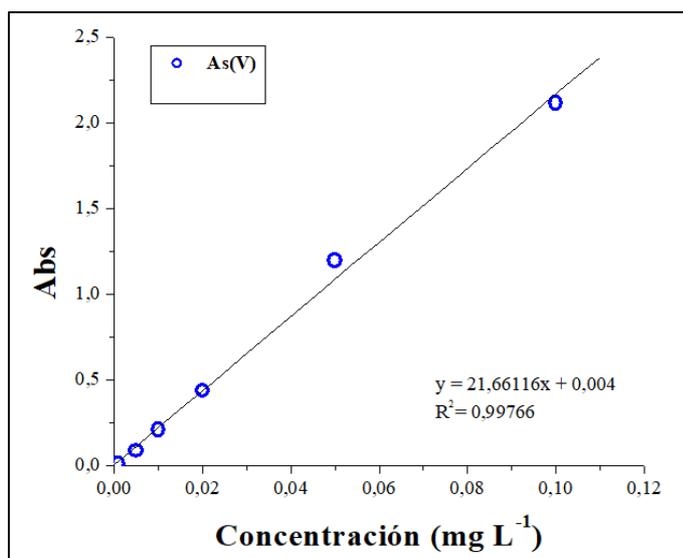


Figura 3: Curva de calibración de AsO_4^{3-}

3.2.2 Efecto del pH sobre la remoción de AsO_4^{3-} .

El pH es uno de los parámetros más importantes en los procesos de adsorción de AsO_4^{3-} , debido a que afecta en la solubilidad y predominancia de las especies de As tanto en sus estados de oxidación como en la carga de las especies predominantes.

El efecto de este parámetro sobre la eficiencia de remoción de AsO_4^{3-} fue estudiado utilizando 25,0 mg de P4VP-oct, la cual estuvo en contacto con disoluciones de AsO_4^{3-} 2,0 mg L⁻¹ en un rango de pH entre 1,0 y 7,1 durante 15 minutos. El pH de las disoluciones de agua del embalse El Yeso dopadas con AsO_4^{3-} fue ajustado adicionando alícuotas de HNO_3 o NaOH 2 mol L⁻¹.

Como se observa en la Figura 5, para un pH de 6,2, la remoción de AsO_4^{3-} es casi nula. Fueron estudiados valores de pH superiores a 6,2, observándose un comportamiento anómalo. El porcentaje de remoción para condiciones de pH 7,0 o superior fueron cercanas al 100%. Sin embargo, este aumento marcado no se ajusta a la tendencia observada para valores menores de pH. Por esta razón, se realizó la determinación de AsO_4^{3-} en disolución sin estar en contacto con P4VP-oct. Luego de una etapa de centrifugación, la concentración de AsO_4^{3-} en una alícuota de la disolución fue equivalente al 5% de la concentración inicial. Ante este resultado, una nueva disolución de AsO_4^{3-} con pH ajustado, fue homogenizada y tomada una alícuota para la determinación de este. La concentración determinada fue del 98% de la concentración inicial. Lo cual indicó que el aumento marcado en el porcentaje de remoción se debió a la precipitación de AsO_4^{3-} . Reportes previos describen el mismo efecto del pH sobre la solubilidad de especies de AsO_4^{3-} .

Bajo condiciones de acidez, la remoción de AsO_4^{3-} fue mayor. Alcanzando el máximo porcentaje de remoción a pH 3,5 (38 %). Mientras que, para un pH inferior a este valor, el porcentaje remoción disminuyó. A partir de los resultados obtenidos, un pH 3,5 fue elegido como óptimo para favorecer la remoción de AsO_4^{3-} . La predominancia de especies de AsO_4^{3-} en función del pH (Figura 4) indica que, bajo la condición de pH óptimo, la especie predominante es H_2AsO_4^- , la cual debe generar una interacción electrostática favorable con los grupos piridinio. Para un pH inferior a 3,5, la especie predominante es H_3AsO_4 , disminuyendo la posibilidad de generar una interacción electrostática favorable con la P4VP-oct. Esto se ve reflejado en la menor eficiencia de remoción.

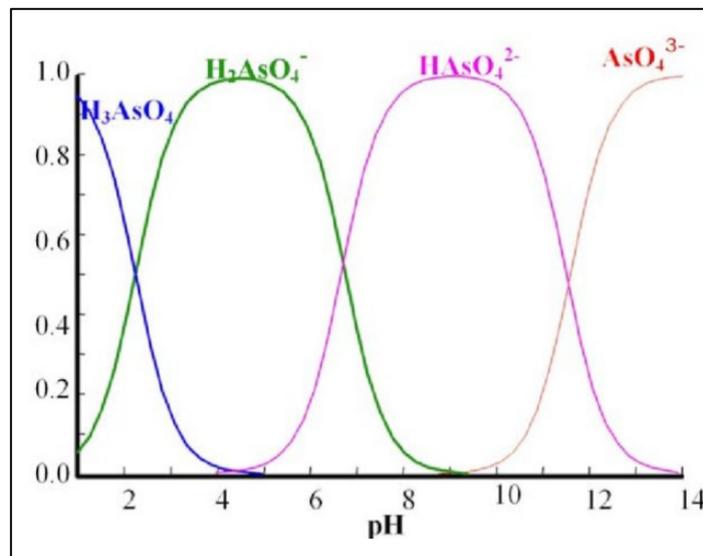


Figura 4: Predominancia de especies de AsO_4^{3-} en función del pH.

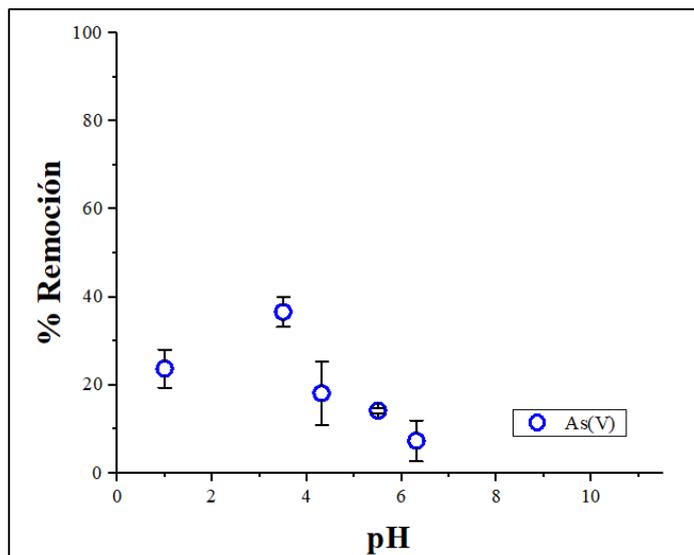


Figura 5: Efecto del pH sobre la eficiencia de remoción de AsO_4^{3-} .

3.2.3 Efecto del tiempo de contacto sobre la remoción de AsO_4^{3-} .

El tiempo de contacto entre el adsorbente y adsorbato es un parámetro experimental relevante, ya que es necesario para definir cuando el sistema en estudio alcanza el equilibrio. Utilizando disoluciones de AsO_4^{3-} 2,0 mg L⁻¹ a pH 3,5 en contacto con 25,0 mg de p-4VP-oct fue determinada la concentración de AsO_4^{3-} en disolución luego de distintos tiempos de contacto. En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos para este estudio utilizando un rango de tiempo de contacto entre 1 y 360 minutos. La variabilidad obtenida para un mismo sistema en estudio fue alta, lo cual se refleja en la desviación estándar de los resultados (barras de error). Este estudio en específico se realizó por triplicado y cada condición en estudio fue evaluada por triplicado. Los resultados de los estudios fueron similares, no observándose una tendencia clara del efecto del tiempo de contacto y con una variabilidad de los resultados alta para un

mismo sistema en estudio. Los mayores porcentajes de remoción de AsO_4^{3-} se alcanzaron cuando el tiempo de contacto fue menor a 40 min. A medida que el tiempo de contacto fue incrementado sobre 40 minutos, la remoción de AsO_4^{3-} fue disminuyendo. Esto puede indicar que existe la desorción de AsO_4^{3-} para largos tiempos de contacto.

Las mayores eficiencias de remoción fueron obtenidas para tiempos de contacto entre 15 y 40 min. Sin embargo, al comparar los resultados fue posible observar que en este rango de tiempo no existe una tendencia clara de los resultados. Para determinar el tiempo de contacto óptimo, se realizó una comparación entre el porcentaje de remoción utilizando un tiempo de contacto de 15 y 40 min. Para esto se utilizaron 5 tubos para cada tiempo. A través de este estudio se esperaba poder establecer con mayor certeza el tiempo de contacto que permitiese generar la mayor remoción de AsO_4^{3-} . Para un tiempo de 15 minutos, el porcentaje de remoción se encontró en el rango de 67,8-74,1 %. Por otra parte, para un tiempo de 40 min, la remoción de AsO_4^{3-} alcanzó un rango entre 39,5-48,2%. La mayor eficiencia de remoción fue alcanzada cuando se utilizó un tiempo de contacto de 15 minutos y se definió como tiempo óptimo para los estudios posteriores. Adicionalmente, una reducción del tiempo de contacto permite que la aplicación de las metodologías de adsorción para la remoción de contaminantes presente una mayor aplicabilidad si son más rápidas.

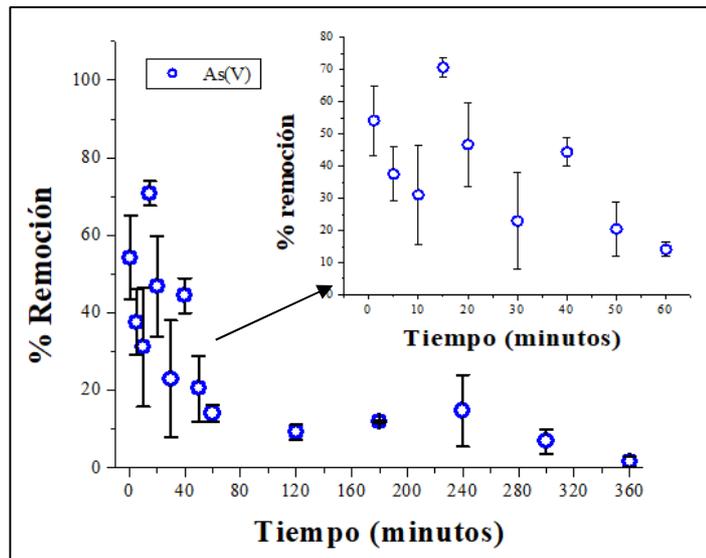


Figura 6: Porcentaje de remoción de AsO_4^{3-} a distintos tiempos de contacto.

3.2.4 Efecto de temperatura sobre la remoción de AsO_4^{3-} .

Para el estudio del efecto de la temperatura se utilizaron disoluciones de AsO_4^{3-} a distintas concentraciones, 1,0 3,5 y 5,0 $mg L^{-1}$ a pH 3,5. La temperatura se modificó en el rango de 10,0 a 50,0 °C con un incremento de 10 °C. Durante 15 minutos, las disoluciones se mantuvieron en contacto con 25,0 mg de p-4VP-oct y con agitación constante.

Como se observa en la Figura 7, el porcentaje de remoción de AsO_4^{3-} disminuye al incrementar la temperatura, el mayor porcentaje de remoción de AsO_4^{3-} se obtiene entre las temperaturas de 10,0 y 20,0 °C. Esta tendencia es indicativa de un proceso de adsorción exotérmico. Sin embargo, para determinar cuantitativamente la entalpía de adsorción se requiere la aplicación de la ecuación de Van't Hoff utilizando las constantes obtenidas de las isotermas de adsorción para cada temperatura. Por otra parte,

como ya se indicó anteriormente la variabilidad de los resultados fue alta. Lo cual se ve reflejado en la magnitud de las barras de error de la Figura 7.

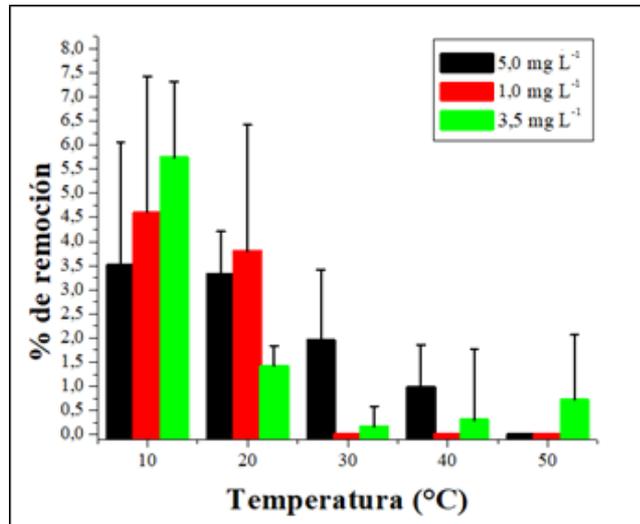


Figura 7: Porcentaje de remoción de AsO_4^{3-} a distintas temperaturas entre 10-50°C, a concentraciones de AsO_4^{3-} de 1,0, 3,5 y 5,0 mg L⁻¹

3.2.5 Construcción de isotermas de adsorción para AsO_4^{3-} .

Se realizó un estudio de adsorción de AsO_4^{3-} a distintas concentraciones en presencia de 25,0 mg de P4VP-oct, con agitación a 200 rpm durante 15 min. Al igual que en los experimentos anteriores, se observaron resultados sin tendencia definida y con valores con alta variabilidad para un mismo experimento o replicados del mismo. A partir de los resultados obtenidos, se puede observar en la Figura 8 que el mayor porcentaje de remoción se alcanzó para una concentración de AsO_4^{3-} de 1,0 mg L⁻¹, que correspondió a un porcentaje de remoción de 28,4%. Un aumento de concentración de AsO_4^{3-} , generó una disminución del porcentaje de remoción considerablemente. Para concentraciones

de AsO_4^{3-} en el rango de 3,5 y 10,0 mg L^{-1} , el porcentaje de remoción se encontró entre 1,8% y 4,1%.

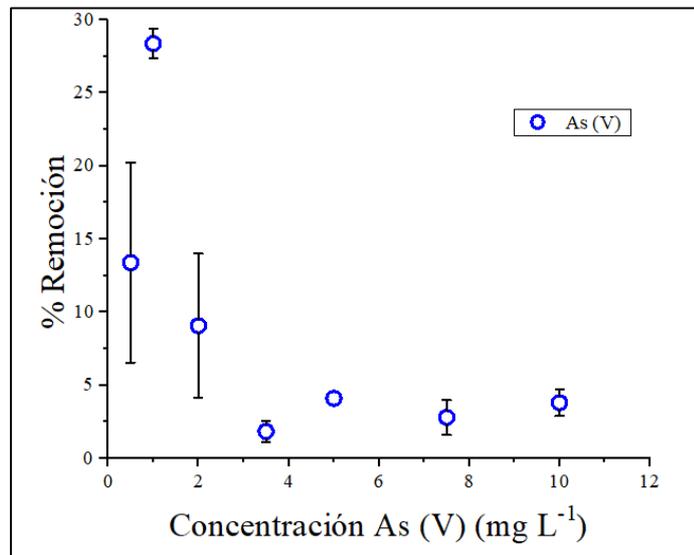


Figura 8: Porcentaje de remoción de AsO_4^{3-} a distintas concentraciones.

A partir de los datos obtenidos después de la etapa de adsorción para AsO_4^{3-} , fueron calculadas las concentraciones en disolución y en la superficie del adsorbente. Fueron construidas las isothermas de adsorción: Langmuir (A), Freundlich (B), Temkin (C) y Dubinin–Radushkevich (D). Como se observa en la Figura 9, los resultados obtenidos no se ajustan a ninguno de los modelos estudiados. Los coeficientes de regresión lineal para todos los gráficos son inferiores a 0,5, la distribución de datos no presentó una tendencia definida y observándose una distribución más bien aleatoria de los resultados.

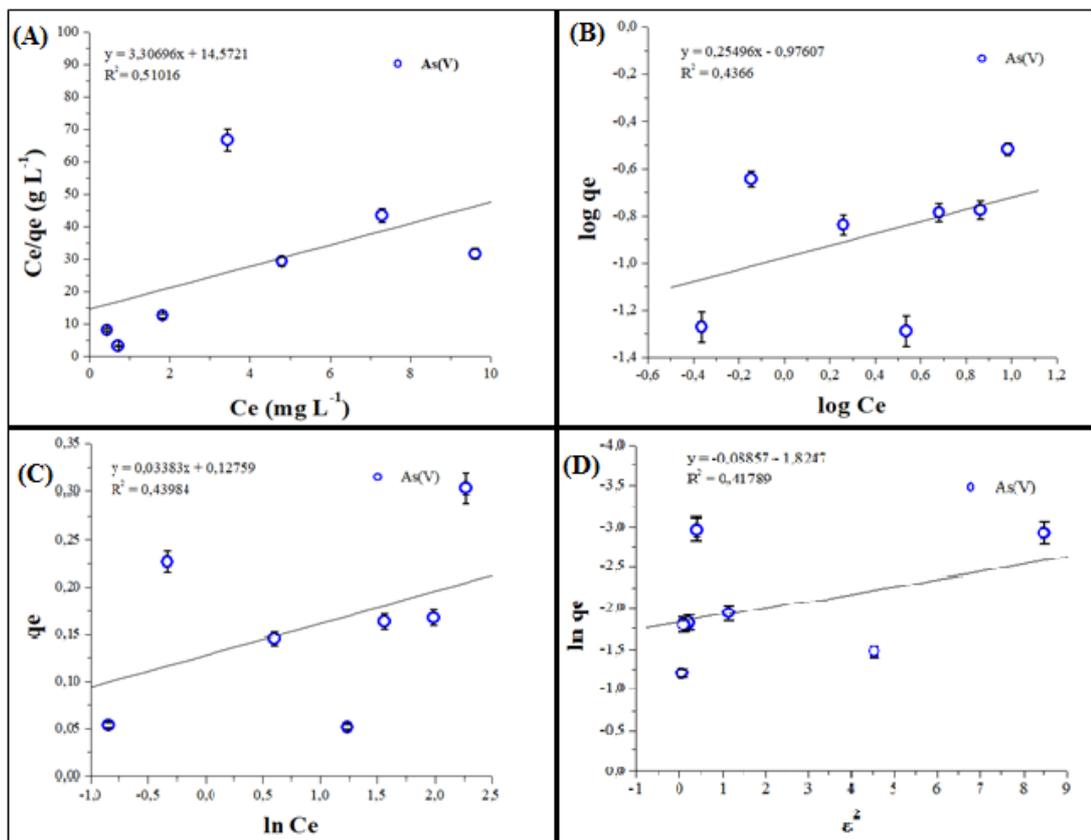


Figura 9: Isotermas de adsorción de A) Langmuir, B) Freundlich, C) Temkin y D) Dubinin–Radushkevich.

3.2.6 Cinética de remoción de AsO_4^{3-} .

En cuanto a la cinética de remoción de AsO_4^{3-} se puede observar en la Figura 10 que no se cumple con el pseudo primer orden y tampoco con el pseudo segundo orden, debido a que no se identifica una tendencia de los datos a lo largo del tiempo de remoción.

Respecto a los resultados obtenidos en los estudios de AsO_4^{3-} , se observa que existe una alta variabilidad en el estudio de tiempo, que no permite tener una clara tendencia del porcentaje de remoción de dicho anión. No cumple con ninguno de los dos modelos

cinéticos evaluados, por lo que no se tiene claridad de la velocidad de adsorción de AsO_4^{3-} sobre el adsorbente. Por todos estos factores mencionados anteriormente, este método de adsorción para AsO_4^{3-} presenta una baja reproducibilidad y efectividad.. En base a los resultados de los estudios realizados a lo largo de esta investigación, se pudo observar que la alta variabilidad y baja efectividad de estos resultados tuvo relación a una respuesta variable para un mismo tiempo de reacción entre la disolución de AsO_4^{3-} con el reactivo mixto.. Esto pudo ser producto del ácido nítrico utilizado para el ajuste de pH para cada estudio, cuya concentración era variable según el estudio realizado. Por otra parte, se observó que el ácido nítrico (ion nitrato) puede ser un interferente en la remoción de arsenato, y así generar diferencias en los porcentajes de remoción de este. Para esto es necesario realizar un estudio futuro para confirmar este posible efecto sobre la eficiencia de remoción y cuantificación de ion arsenato. Es por esto que no se continuo con la realización de estudios de interferencias y tampoco estudios de remoción de AsO_4^{3-} en aguas naturales.

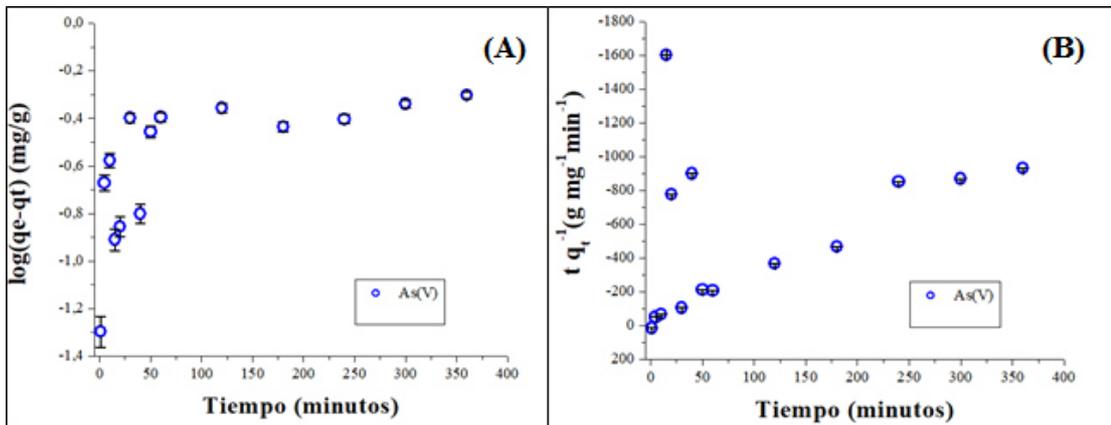


Figura 10: Gráficos de cinética de adsorción de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para AsO_4^{3-} .

3.3 Optimización de condiciones experimentales para la remoción de CrO_4^{2-}

Se estudio la variación de porcentaje de remoción de CrO_4^{2-} a través de la interacción de una disolución de CrO_4^{2-} en contacto con P4VP-oct, bajo condiciones de agitación y temperatura constante.

Se estudió el efecto de distintos parámetros sobre la eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} , el pH del medio, tiempo de contacto adsorbente-adsorbato y temperatura. Con las condiciones que permitieron obtener un mayor porcentaje de remoción de CrO_4^{2-} , se realizaron estudios a distintas concentraciones de adsorbato para construcción de isothermas de adsorción y cinética de remoción. Con los parámetros experimentales óptimos se realizó un estudio de interferencias para distintos iones metálicos, evaluando el efecto de la concentración de estos sobre la eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} .

Los estudios se realizaron con agua del embalse El Yeso, la cual presentó una concentración de CrO_4^{2-} menor a al límite de detección del método espectrofotométrico utilizado para la cuantificación de CrO_4^{2-} . Al utilizar el agua de una fuente natural, se buscó determinar las condiciones óptimas en presencia de una matriz más compleja y real. Se tomó en consideración que el efecto de la matriz genera importantes variaciones en la interacción de adsorbente-adsorbato, disminuyendo la capacidad de remoción del adsorbato por presencia de otras especies en disolución.

3.3.1 Curva de calibración CrO_4^{2-}

Se construyeron distintas curvas de calibración para CrO_4^{2-} durante el desarrollo de los estudios. Fueron utilizadas concentraciones entre 0,5-5,0 mg L^{-1} de CrO_4^{2-} , obteniendo la absorbancia para cada una de ellas. Un gráfico de absorbancia vs concentración de CrO_4^{2-} permitió realizar la regresión lineal de los datos y obtener la ecuación de la recta, la cual fue utilizada para determinar la concentración de CrO_4^{2-} a lo largo de los estudios después del proceso de adsorción en presencia de P4VP-oct. En la Figura 11 se presenta una de las curvas de calibrado construidas y utilizadas a lo largo de los estudios.

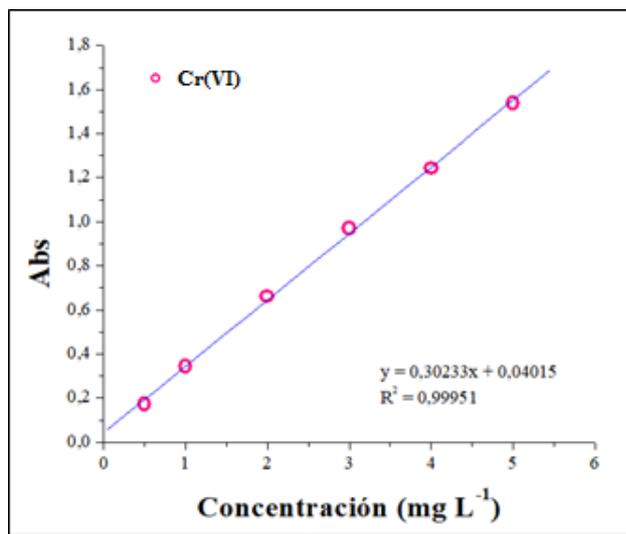


Figura 11: Curva de calibración para CrO_4^{2-}

3.3.2 Efecto del pH en remoción de CrO_4^{2-}

La variación del porcentaje de remoción de CrO_4^{2-} producto de la modificación del pH de a disolución, se llevó a cabo mediante el contacto de 25,0 mg de P4VP-oct con una disolución de CrO_4^{2-} a distintos pH en el rango de 1,0 y 11,0, manteniendo la agitación por 90 minutos a 200 rpm en un baño termorregulado a temperatura constante. El pH de las disoluciones de agua del embalse El Yeso dopadas con CrO_4^{2-} fue modificado con alícuotas de NaOH y H_2SO_4 2,0 mol L⁻¹.

Como se observa en la Figura 12 el porcentaje de remoción de CrO_4^{2-} es alto en todo el rango de pH estudiado. Sin embargo, el mayor porcentaje de remoción fue alcanzado a pH 5,3, equivalente a la remoción del 99,9% de los iones CrO_4^{2-} en disolución. Al aumentar el pH a 7,0, el porcentaje de remoción disminuye a un 95,6%. A medida que el pH de la disolución fue ajustado a valores más básicos, el porcentaje de remoción

continuó disminuyendo hasta un 94,2% para pH 11,0. Un valor de pH de 5,5 fue elegido como óptimo y utilizado en los estudios posteriores. Sin embargo, la eficiencia de remoción CrO_4^{2-} es alta en un rango de pH muy amplio. Lo cual permite que la metodología pueda ser aplicada en distintos tipos de aguas, tanto naturales (pH levemente básico) como residuales (pH ácido, generalmente).

Para condiciones de pH ácidos, las especies predominantes de Cr(VI) son HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ambas especies aniónicas pueden interactuar favorablemente con la superficie del adsorbente, la cual está cargada positivamente. A su vez, la especie predominante para condiciones alcalinas (pH > 8) es el anión CrO_4^{2-} , que al igual que las otras especies de Cr(VI) puede interactuar favorablemente con la P4VP-oct.

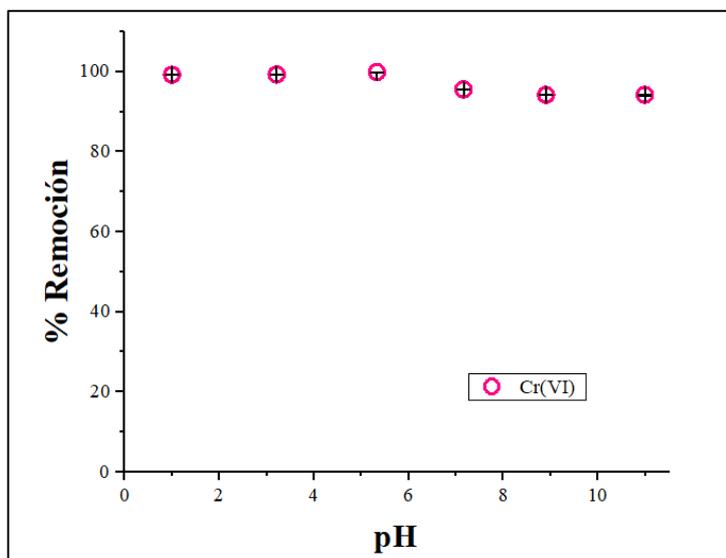


Figura 12: Efecto del pH sobre el porcentaje de remoción de CrO_4^{2-}

3.3.3 Efecto del tiempo de contacto sobre la remoción de CrO_4^{2-}

El efecto del tiempo de contacto sobre la eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} , fue estudiado utilizando una disolución de CrO_4^{2-} $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ en contacto con $25,0 \text{ mg}$ de P4VP-oct en un rango de tiempo entre 5 y 180 minutos.

Como se puede observar, en la figura 13, a todos los tiempos estudiados se obtiene un alto porcentaje de remoción de este anión, mayor al 97%. El mayor porcentaje de remoción se alcanzó a los 90 minutos y para tiempos superiores este permanece constante. Esto permitió establecer que el sistema requiere de a lo menos 90 minutos de interacción entre el adsorbente y el adsorbato para alcanzar el equilibrio. Por lo tanto, un tiempo de contacto de 90 minutos se utilizó para el resto de los estudios de remoción de CrO_4^{2-} .

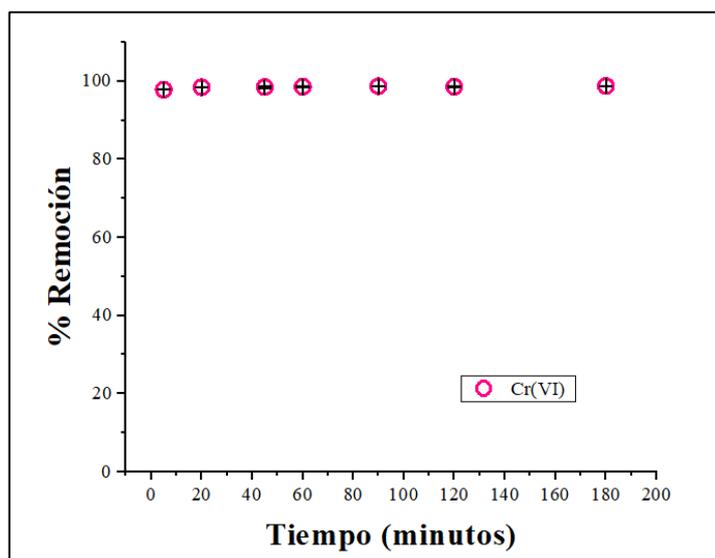


Figura 13: Porcentaje de remoción de CrO_4^{2-} en función del tiempo

3.3.4 Efecto de temperatura sobre la remoción de CrO_4^{2-}

Para este estudio se prepararon disoluciones de CrO_4^{2-} 100,0 mg L⁻¹, 75,0 mg L⁻¹ y 150,0 mg L⁻¹ a pH 5,3. Estas disoluciones se agitaron en presencia de 25,0 mg de P4VP-oct por 90 minutos y 200 rpm a distintas temperaturas. El rango de temperatura estudiado fue entre 10 y 50 °C. Como se puede observar en la Figura 14, el porcentaje de remoción es alto para las tres concentraciones y distintas temperaturas estudiadas. Sin embargo, se produce una leve disminución de porcentaje de remoción a medida que la temperatura aumenta, llegando a un porcentaje del 91,5%, 89,5% y 90,6%, para las concentraciones de 75,0 mg L⁻¹, 100,0 mg L⁻¹ y 150,0 mg L⁻¹, respectivamente a 50 °C. Los mayores porcentajes de remoción de CrO_4^{2-} fueron alcanzados a temperaturas de 10 y 20 °C. La disminución del porcentaje de remoción a medida que la temperatura fue incrementada, es indicativo de un proceso de adsorción exotérmico. Para corroborar esta afirmación se requiere determinar los parámetros termodinámicos que provienen de la ecuación de Van't Hoff, construyendo isotermas de adsorción a distintas temperaturas.

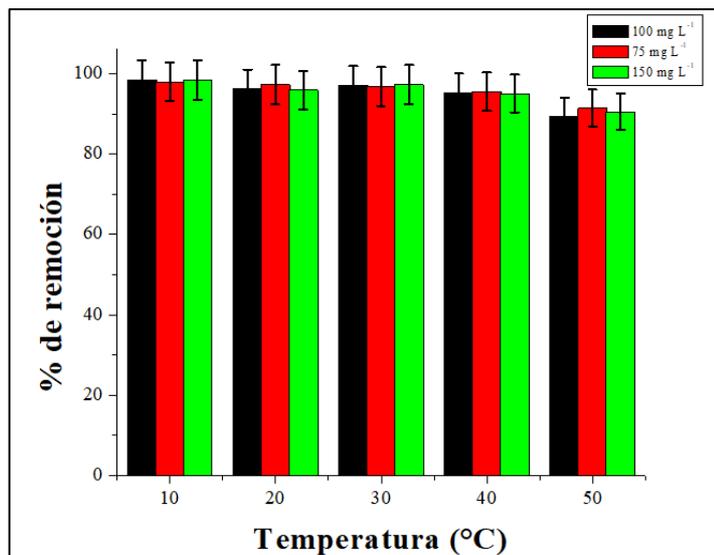


Figura 14: Variación del porcentaje de remoción de CrO_4^{2-} en función de la temperatura.

3.3.5 Construcción de isotermas de adsorción para el sistema CrO_4^{2-} y P4VP-oct

Utilizando disoluciones de CrO_4^{2-} en un rango de concentraciones entre 100,0 y 1780,0 mg L^{-1} con 25,0 mg de P4VP-oct, con soluciones de este ion a distintas concentraciones, utilizando agua de embalse El Yeso, por 90 minutos a 200 rpm, las concentraciones utilizadas fueron dentro de un rango entre 100,0 a 2500,0 mg L^{-1} . Al obtener los porcentajes de remoción de CrO_4^{2-} de cada una de ellas, se observa en la Figura 15 (A), que a medida que aumenta la concentración de este ión, el porcentaje de remoción disminuye notablemente, llegando a un porcentaje de remoción de 60,7%, a una concentración de 2500,0 mg L^{-1} . El mayor porcentaje de remoción es a una concentración de 100,0 mg L^{-1} , el cual es 98,7 %.

Se construyó una isoterma de concentración con agua desionizada, utilizando 25,0 mg de P4VP-oct con distintas concentraciones de CrO_4^{2-} a pH 5,3; estas concentraciones fueron entre 10 y 1075,7 mg L^{-1} , se agitaron durante 90 minutos a 200 rpm. Los resultados obtenidos de este estudio se observan en la Figura 15 (B), donde se tiene que a medida que aumenta la concentración de CrO_4^{2-} , el porcentaje de remoción disminuye, pero aun así no baja de un 82,2%. Esto se produce debido a que el agua desionizada no presenta interferentes que pueden bajar la eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} , a altas concentraciones, en cambio el agua del embalse El Yeso al ser una matriz real, presenta iones, los cuales afectan la remoción de CrO_4^{2-} a altas concentraciones.

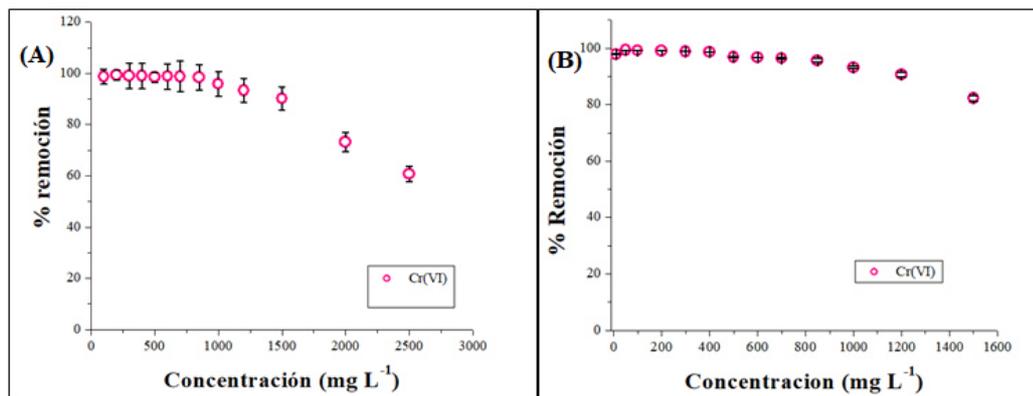


Figura 15: Porcentaje de remoción de CrO_4^{2-} a distintas concentraciones, (A) Isoterma agua embalse El Yeso, (B) Isoterma agua desionizada

Con los datos obtenidos en la isoterma de concentración (Figura 15), se realizó el cálculo de C_e y q_e , que corresponden a la concentración del adsorbato en equilibrio y la concentración en solución en el equilibrio respectivamente. Con estos datos se construyen las isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin- Radushkevich;

las cuales se observan en la Figura 16, con el ajuste lineal de cada una de ellas se escoge la que tiene un R^2 más cercano a 1. La isoterma de Langmuir tiene un R^2 de 0,99972, la isoterma de Freundlich de 0,88963, la isoterma de Temkin 0,98101 y la isoterma de Dubinin Radushkevich un valor de 0,9624, por lo tanto, respecto a estos valores, se tiene que el modelo que describe mejor la adsorción de CrO_4^{2-} por el adsorbente P4VP-oct es la de de Langmuir, lo que quiere decir que la superficie del adsorbente es uniforme, es decir, todos los sitios de adsorción son equivalentes y las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí.

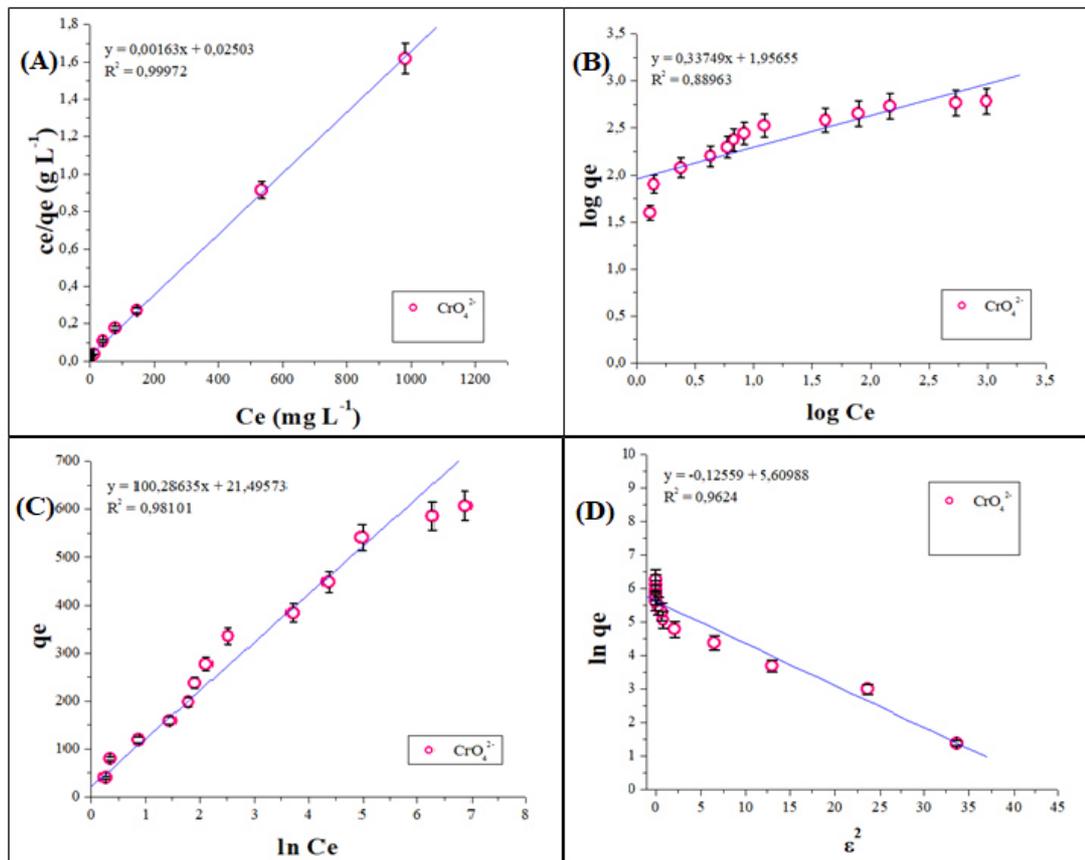


Figura 16: Isotermas de adsorción en agua del embalse El Yeso de A) Langmuir, B) Freundlich, C) Temkin y D) Dubinin–Radushkevich.

Con el objetivo de comparar el efecto de la matriz utilizada (agua del embalse El Yeso), fue construida una isoterma de adsorción con agua desionizada. Fueron evaluados los mismos modelos presentados anteriormente. Al igual que en el caso anterior, el modelo que mejor se ajusta a los resultados es el de Langmuir, obteniendo un valor de R^2 igual a 0,9983. Las otras isotermas estudiadas presentaron una regresión lineal con un R^2 menor. Las isotermas de adsorción para

los distintos modelos evaluados se observan en la Figura 17.

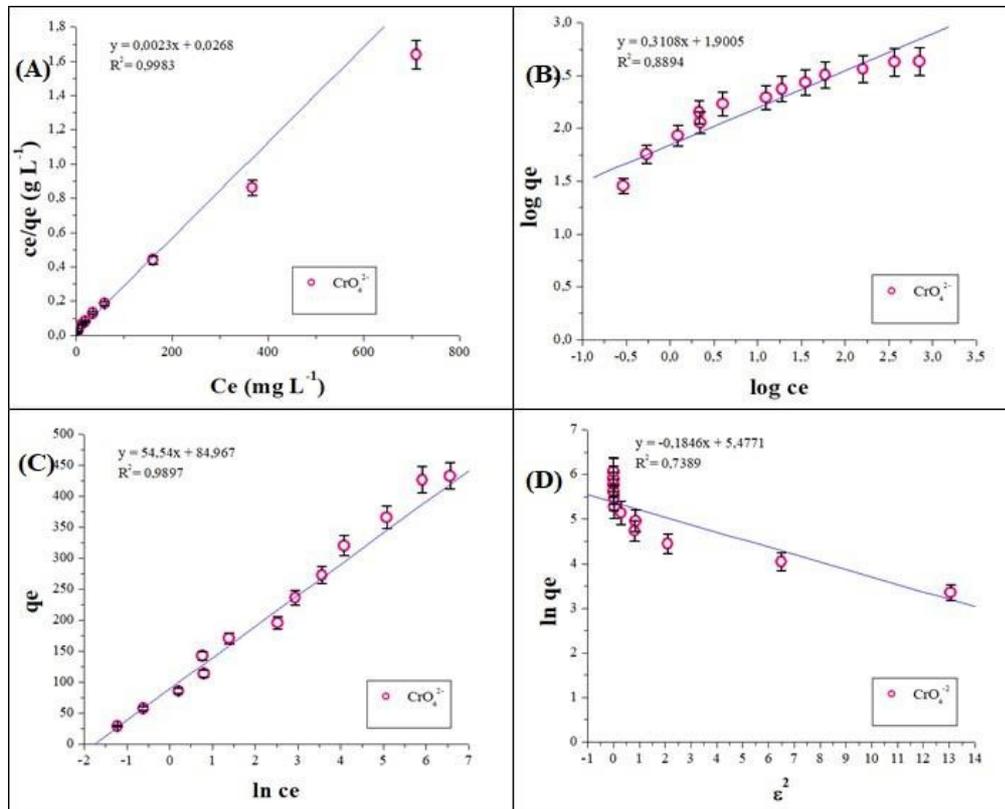


Figura 17: Isotermas de adsorción en agua desionizada (A) Langmuir, B) Freundlich, C) Temkin y D) Dubinin–Radushkevich

Con las ecuaciones obtenidas de las regresiones lineales de la isoterma Langmuir, se calcularon los valores de K_L y q_m . Las constantes de Langmuir (K_L) obtenidas fueron $8,05 \times 10^{-2}$ y $8,54 \times 10^{-2}$ para agua del embalse El Yeso y agua desionizada, respectivamente. El mayor valor obtenido para la constante en agua desionizada indica un mayor grado de interacción o intensidad de afinidad entre el cromato y el polímero en este medio. Esto se explica debido al efecto de otros iones en

disolución presentes en el agua del embalse El Yeso, los cuales compiten por los sitios de adsorción disponibles, disminuyendo la interacción entre el polímero y los iones cromato. En el caso de q_m (capacidad máxima de adsorción), los resultados demostraron que la cantidad de ion cromato que puede ser adsorbido por una misma cantidad de polímero en agua desionizada es mayor que en agua del embalse El Yeso. Los valores obtenidos fueron 406,8 y 437,4 mg g^{-1} para agua del embalse El Yeso y agua desionizada, respectivamente. Este comportamiento se puede explicar por el mismo efecto generado por otros iones en disolución, los cuales ocupan y compiten por los sitios de adsorción del polímero. Como consecuencia, la cantidad de cromato que puede ser adsorbida disminuye. La capacidad máxima de adsorción de cromato sobre P4VP-oct fue un valor alto, esto permitiría remover grandes cantidades de cromato utilizando pequeñas cantidades de polímero, siendo esta metodología altamente eficiente. En la Tabla 2 es posible comparar los valores de q_m respecto a otros reportes disponibles en literatura. La capacidad máxima de adsorción de P4VP-oct es muy superior a otros adsorbentes, incluso a un adsorbente ampliamente utilizado como el carbón activado.

Tabla 2: Comparación de capacidad máxima de adsorción de CrO_4^{2-} , con distintos adsorbentes.

Adsorbentes	pH	Capacidad máxima de adsorción q_m (mg g^{-1})	Referencias
P4VP-oct	5,3	437,4	Seminario actual
Carbón activado	2	16,5	D. Gomez, 2018
Cáscara de coco nucífera	3	0,52	P. Silva, 2014
Biomasa bacteriana	6	0,015	MSc. Dannis, 2014
Bioadsorbente <i>Asgaricus bisporus</i>	1	0,8	P. Cubides, 2014

3.1.1 Cinética de adsorción de CrO_4^{2-}

Este estudio se llevó a cabo mediante la adsorción de CrO_4^{2-} 100,0 mg L⁻¹ sobre el adsorbente a distintos tiempos de contacto. El rango estudiado fue entre 5 y 180 minutos. Los resultados obtenidos fueron evaluados para dos modelos cinéticos, de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. En la Figura 18 se observa que el mejor modelo que describe el proceso de adsorción es el de pseudo segundo orden, el coeficiente de correlación lineal (R^2) fue 0,999. Mientras que para el modelo de pseudo primer orden, los resultados no se ajustaron al modelo evidenciándose una correlación no lineal.

El modelo cinético de pseudo segundo orden se basa en la hipótesis de que el ion metálico puede ser adsorbido por dos sitios activos del adsorbente, en este caso la P4VP-oct; este modelo cinético sugiere que el mecanismo de quimisorción es probablemente el paso que controla la adsorción del adsorbato (Febrianto et al.;2009).

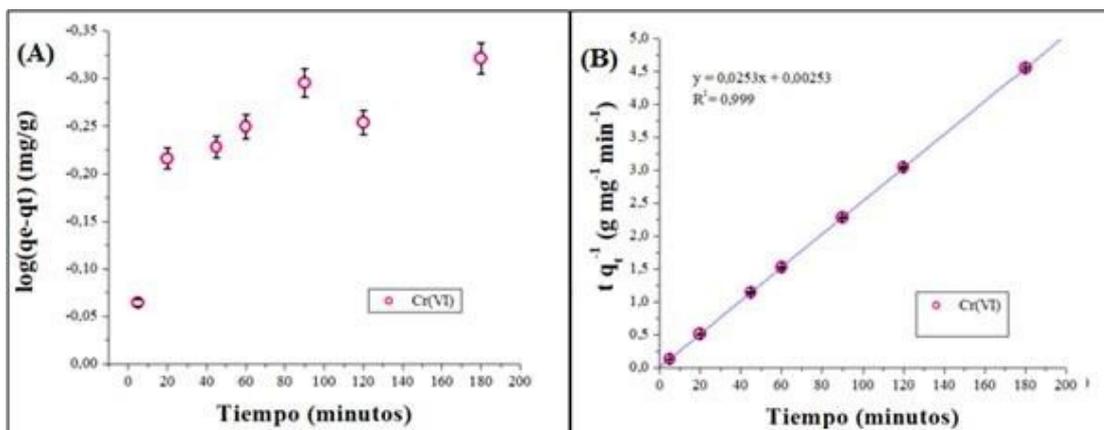


Figura 18: Cinética de adsorción para el sistema CrO_4^{2-} -P4VP-oct, (A) pseudo primerorden, (B) pseudo segundo orden

3.1.2 Determinación de parámetros termodinámicos para el sistema

CrO_4^{2-} - P4VP-oct

Utilizando el modelo de Langmuir, el cual se ajusta de mejor manera a los resultados obtenidos, se construyeron distintas isothermas de adsorción a diferentes temperaturas. A partir de las regresiones lineales de cada isoterma, se obtuvieron los valores de K_L para cada temperatura. Para obtener los parámetros termodinámicos, se utiliza la ecuación de Van't Hoff (Ecuación 8), de la cual es posible determinar los valores de entalpía y entropía. Se construye un gráfico de $\ln K_L$ versus T^{-1} (Figura 19) para cada temperatura y se obtiene K_L . Estos estudios fueron realizados en distintas oportunidades, y se obtuvieron gráficos con pendientes positivas, por lo que da un indicio de que este proceso de remoción es exotérmico, con un valor de entalpía positivo, debido a los puntos erróneos que se observan en la Figura 19, no se pudo llevar a cabo la cuantificación de ΔH y ΔS , en consecuencia tampoco el valor de ΔG , por lo que se espera que en estudios futuros se realice la cuantificación de estos parámetros termodinámicos obteniendo valores de k_L correctos.

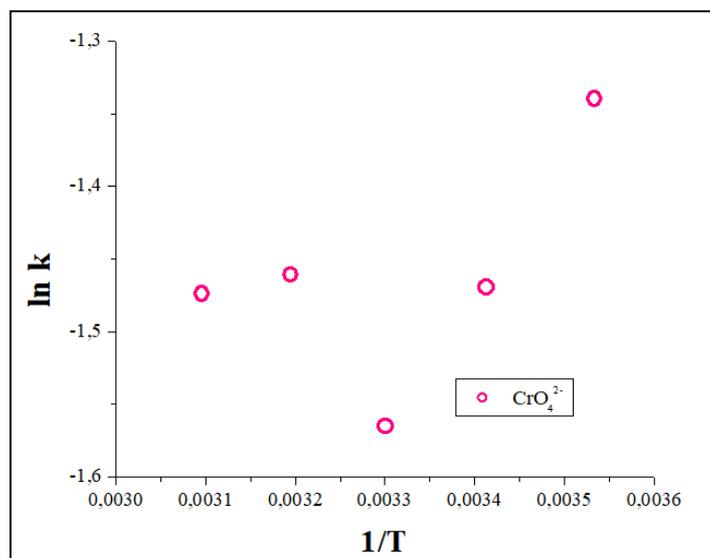


Figura 19: $\ln K_L$ versus el recíproco de la temperatura (T^{-1})

3.1.3 Estudio de interferencias y reutilización de P4VP-oct

Para evaluar el efecto de distintos iones metálicos como posibles interferentes en el proceso de adsorción de CrO_4^{2-} , fueron preparadas distintas disoluciones de CrO_4^{2-} $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ a pH 5,3. A cada disolución se le adicionó un interferente y se evaluaron tres relaciones de concentración CrO_4^{2-} : interferente; 1:1, 1:10 y 1:25. La concentración de CrO_4^{2-} en disolución, luego de estar en contacto con P4VP-oct por 90 minutos con agitación constante (200 rpm), fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica. Con los valores de absorbancia obtenidos, se determinó el porcentaje de remoción para mezcla CrO_4^{2-} - interferente. Los resultados de este estudio son presentados en la Tabla 3. El interferente más importante para una relación 1:1 es Sb(III), reduciendo el porcentaje de remoción a un 27,3%. Para una relación 1:10, Sb(III), Co(II) y Mo(VI) no fueron estudiados ya que se observó la precipitación de estos iones bajo las condiciones experimentales. Hg(II) y Zn(II) generaron la reducción mayor del porcentaje de remoción de CrO_4^{2-} (0,5 %), impidiendo casi completamente su adsorción. Ni(II) también generó una reducción importante del porcentaje de remoción, alcanzando solo 9,5%. Otros iones metálicos como V(V), Tl(I), As(V), Cd(II), Al(III) y Cu(II) afectaron el proceso de adsorción de CrO_4^{2-} , disminuyendo el porcentaje de remoción en un rango entre el 40 y 60%. El estudio realizado para una relación CrO_4^{2-} : interferente, 1 : 25, solo fue posible para V(V), As(V) y Cu(II). El resto de los iones generó la formación de un precipitado, lo cual no permitió realizar el proceso de adsorción. Para estos tres interferentes, el

porcentaje de remoción disminuyó a un 29,9, 26,2 y 17,9%. Debido a la gran eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} con P4VP-oct, fue necesario utilizar concentraciones altas del anión cromato para lograr determinar la concentración en disolución luego del proceso de adsorción y por ende la concentración de cada interferente también debió ser alta, lo cual explica la aparición de precipitado en muchas de las disoluciones preparadas. Por lo tanto, a pesar de existir importantes decrecimientos en la remoción de CrO_4^{2-} , se espera que cuando la metodología sea aplicada, el decrecimiento del porcentaje remoción no sea tan marcado como en alguno de los estudios realizados.

Tabla 3: Efecto de la presencia de iones metálicos a distintas relaciones CrO_4^{2-} : interferente sobre la eficiencia de remoción

Interferente	Porcentaje de remoción CrO_4^{2-}, relación 1:1	Porcentaje de remoción CrO_4^{2-}, relación 1:10	Porcentaje de remoción CrO_4^{2-}, relación 1:25
V(V)	87,7	60,0	29,9
Tl(I)	86,5	59,6	Precipita
Ni(II)	85,0	9,5	Precipita
As(V)	92,3	60,8	26,2
Sb(III)	27,3	Precipita	Precipita
Hg(II)	87,6	0,5	Precipita
Cd(II)	93,4	64,3	Precipita
Zn(II)	83,7	0,5	Precipita
Cu(II)	86,5	43,6	17,9

Al(III)	92,8	68,9	Precipita
Mo(VI)	91,1	Precipita	Precipita
Co(II)	82,57	Precipita	Precipita
Pb(II)	94,76	92,74	Precipita

Por otra parte, se realizó un estudio del efecto de los tres aniones más comunes: cloruro, sulfato y nitrato sobre la eficiencia de remoción de CrO_4^{2-} . Bajo las mismas condiciones experimentales que el estudio anterior, fueron evaluadas distintas relaciones cromato:anión, 1:1, 1:100 y 1:500. Como se observa en la Tabla 4, el anión nitrato es aquel que generó la mayor disminución del porcentaje remoción, alcanzó un valor del 55,5%. El ion sulfato fue el anión que generó el menor cambio en la eficiencia de remoción, manteniendo un porcentaje remoción superior al 90% incluso a una relación 1:500.

Tabla 4: Interferencia de aniones en la remoción de CrO_4^{2-} a distintas concentraciones

Interferente	Porcentaje de Remoción CrO_4^{2-}, relación 1:1	Porcentaje de Remoción CrO_4^{2-}, relación 1:100	Porcentaje de Remoción CrO_4^{2-}, relación 1:500
Cl⁻	99,4	93,4	73,8
SO₄²⁻	99,2	95,5	91,5
NO₃⁻	99,0	89,0	55,5

Otro estudio muy relevante para la aplicación de nuevos materiales como

adsorbentes es su reutilización en varios procesos. Para lograr este objetivo se requiere un proceso de limpieza eficiente que permita dejar la superficie del material libre del adsorbato y disponible para un nuevo proceso de remoción. Para desplazar el ion cromato adsorbido, se realizaron tres lavados sucesivos con agitación durante 10 minutos con NaOH 0,1 mol L⁻¹. Entre cada lavado, el tubo fue centrifugado y descartado el sobrenadante. Al finalizar los lavados con NaOH, el polímero fue lavado con H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ tres veces y luego con agua desionizada tres veces, al igual que en la etapa anterior, el tubo fue centrifugado entre lavados y descartado el sobrenadante. Con el polímero lavado, se procedió a realizar un nuevo proceso de remoción de CrO₄²⁻ utilizando una disolución de concentración 100,0 mgL⁻¹ a pH 5,3. Se evaluó la reutilización del polímero en tres procesos consecutivos, los porcentajes de remoción obtenidos para cada proceso son incluidos en la Tabla 5. Es posible observar que el porcentaje de remoción disminuye levemente a medida que el material es reutilizado. Sin embargo, mantiene una alta eficiencia de remoción. Se espera poder realizar prontamente un estudio que permita determinar el número de lavados máximos que se pueden realizar sin generar una disminución del porcentaje de remoción superior al 5%.

Tabla 5: Porcentajes de remoción, luego de la reutilización de P4VP-oct

	Proceso 1	Proceso 2	Proceso 3
Porcentaje de remoción	99,8	99,7	98,2

3.1.4 Remoción de CrO_4^{2-} en distintas matrices de agua

Para este estudio se utilizaron aguas reales de distintas matrices, agua potable, agua de pozo, agua de minera, agua de río Loa, Calama y agua de embalse El Yeso. Cada una de estas matrices se somparon con $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ de CrO_4^{2-} y se agitaron por 90 minutos con P4VP-oct. Estas muestras se realizaron a pH inicial de cada una de ellas, los cuales se observan en la Figura 20.

Se obtuvo que la remoción en el agua del río Loa, el porcentaje de remoción fue bajo en comparación a las otras matrices (46,7 %), lo cual se puede relacionar en que esta matriz debe tener un anión o catión que interfiere la remoción de CrO_4^{2-} , lo cual se puede conocer realizando una caracterización más específica de esta matriz de agua. Además de esto la P4VP-oct luego del proceso de agitación se puso de un color verde, cosa que no sucedió con las otras matrices de agua analizadas.

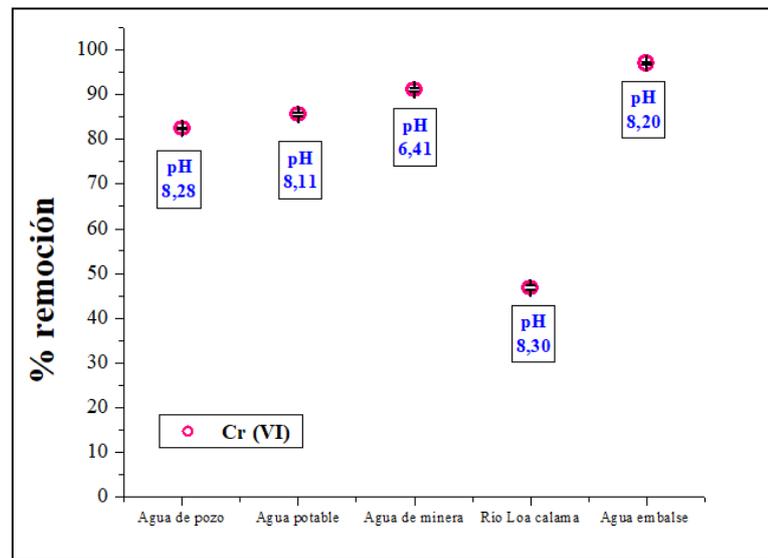


Figura 20: % de remoción de CrO_4^{2-} en distintas matrices de agua

IV. CONCLUSIONES

La investigación llevada a cabo en este seminario de título tenía por objetivo desarrollar una metodología que permitiera remover eficientemente iones cromato y arsenato en medio acuoso utilizando poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo como adsorbente.

La remoción de arsenatos es posible con el adsorbente, sin embargo, su eficiencia fue muy baja. Por otra parte, no fue posible obtener resultados reproducibles, impidiendo la selección fundada de los parámetros óptimos para ser utilizados.

Por su parte, la remoción de ion cromato fue posible en forma altamente eficiente, con porcentajes de remoción cercano al 100%. Es por esto que, para realizar los estudios de optimización de parámetros experimentales, fue necesario utilizar una concentración de CrO_4^{2-} de $100,0 \text{ mg L}^{-1}$, de tal manera que la concentración de cromato en disolución pudiese ser cuantificada con el método espectrofotométrico utilizado.

La remoción simultánea de cromato y arsenato no fue posible, ya que en primer lugar las condiciones de pH óptimas para cada anión distan en 1,8 unidades. La eficiencia de remoción para ambos aniones fue muy dispar, para el caso de arsenato los porcentajes de remoción máximos no superaron un 28,4%, mientras que para cromato la remoción fue posible casi en su totalidad.

Fue posible estudiar y caracterizar mayormente el proceso de adsorción de ion cromato, La remoción de CrO_4^{2-} , se ajusta de mejor manera al modelo de isoterma de Langmuir y

modelo cinético de pseudo segundo orden. Los resultados indicaron que el proceso de adsorción sería exotérmico, pero se requieren estudios adicionales para lograr determinar cuantitativamente los parámetros termodinámicos. Para el ion arsenato, producto de la alta variabilidad de los resultados y no se lograron obtener tendencias claras respecto al proceso de adsorción, no fue posible ajustar el sistema en estudio a ningún modelo de adsorción y tampoco a los modelos cinéticos.

La remoción de CrO_4^{2-} en presencia de aniones, se ve interferida mayormente por el anión nitrato, y con una interferencia muy baja por el anión sulfato. La presencia de otros iones metálicos, generan una reducción del porcentaje de remoción de cromato, siendo los interferentes más importantes Sb(III), Hg(II) y Zn(II).

La aplicación de la metodología estudiada para la remoción de CrO_4^{2-} fue posible en distintos tipos de aguas dopadas. La eficiencia del proceso de remoción se mantiene alta para la mayoría de las aguas, con porcentajes de remoción superiores al 80%. Un resultado disímil se observó para el agua dopada proveniente del río Loa, se alcanzó un porcentaje de remoción del 46,7%. Dentro de los estudios que se plantean más allá de este seminario de título se encuentra el caracterizar la composición de las aguas utilizadas como matrices de evaluación de la metodología. Con esto se espera poder correlacionar la variación en los porcentajes de remoción y la presencia tanto de aniones como cationes que pudiesen interferir en el proceso de adsorción.

Finalmente, producto de alta variabilidad de los resultados, baja eficiencia de adsorción y la imposibilidad de definir con claridad el proceso de adsorción de iones arsenatos

sobre P4VP-oct, no fue estudiado el efecto de posibles iones interferentes y tampoco la aplicación de la metodología en distintos tipos de aguas.

V. REFERENCIAS

Agrafioti, E. Kalderis, D. Diamadopoulos, E.2014.Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge. J. Environ. Manage.. Rev: **133**: 309-314

Andrés Morales. 2010. Estudio e implementación de un sistema de extracción de Cr (VI) en continuo en columnas empacadas con microcápsulas con Aliquat 336.Universidad de Chile.

Anderson, R. 1981. Nutritional role of chromium. Sci. Total Environ. Rev:**17** 13-29

Arrate, C. 2007. Universidad Austral de Chile.

ASTM International. 2017

Azario, R., Salvarezza, S., Ibarra A.y García, M. 2010. Efecto del Cromo Hexavalente y Trivalente sobre el Crecimiento de Escherichia coli ATCC 35218.Información Tecnológica. Rev: **21** 51-56

CCEBI 2011. 2022. Chromium (VI) and lead (II) adsorption about biomass of Kluyveromyces. Rev Cub Quim vol.**34** no.1

Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M. and Dada, O. 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. IOSR J. Appl. Chem. Rev: **3** 38-45.

Esma, C., Zoulikha, D., Ismet B.K., Ali M. 2014. Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions using N-octyl Quaternized Poly(4-vinylpyridine): Kinetic and Equilibrium Studies. *J. Macromol. Sci. Rev:* **50(7):**679-684

Figuerola, D., Moreno, A., Hormaza, A. 2014. Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín.*

Gautam S., Susmita S., Krishna G. 2019. Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water. *Environ. Sci. Pollut. Res. Rev:* **26** 6245-6278

González-Navarrete, J. Toral, M.I. Leiva, A, Yazdani-Pedram, M., Ríos, H.E. Briones-Olarán, X., Urzúa. M.D. 2016. Adsorption of As (V) by poly (N-octyl-4-vinylpyridinium) bromide: Determination of As (V) by direct measurement of fluorescence on the solid phase. *React. Funct. Polym. Rev:* **109** 112- 119

Hange, K. Awofolu. O.R. 2017. Assessment of anthropogenic influence on the level of selected heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in soil. *Sci. Environ. Manag. Rev:* **8 (6)** 113-121.

Hughes, M.F. 2002. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters. Rev:* **133** 1-16

Hu, S. Lu, J. Jing, Ch.. 2012. A novel colorimetric method for field arsenic speciation analysis *J. Environ. Sci.. Rev:* **24** 1341-1346

Jain, C.K., Ali, I. 2000. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research. Rev.* **34** 4304-4302

Karimi-Maleh, H., Ayati, A., Ghanbari, S., Orooji, Y., Tanhaei, B., Karimi, F., Alizadeh, M., Rouhi, J., Fu, L., Sillanpää, M. 2021. Recent advances in removal techniques of Cr(VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review *J. Mol. Liq.*

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. *React. Funct. Polym. Rev.* **51** 117-120.

M. Ferrer. Universidad de Chile. 2018

Norma Chilena Oficial. NCh409/1. Agua potable. 2005

Pérez, N., González, J., Delgado, L. 2011. Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por parte de ligninas precipitadas del licor negro Kraft. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Rev.* **31**

Ravindra K. Gautam, Sanjay K. Sharma, Suresh Mahiya and Mahesh C. Chattopadhyaya. 2014. Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation. *Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety* 1-24

Rivas, B.L., Maturana, H.A., Luna M. 1999. Selective binding of mercury ions by poly(4-vinylpyridine) hydrochloride resin. *J. Appl. Polym. Sci.. Rev.* **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). *J. Appl. Polym. Sci.*: **92** 2908-2916.

Shakoor, M., Nawaz, R., Hussain, F. Raza, M. Ali, S.Rizwan, M. Oh, S.Ahmad, S. 2017. Human health implications, risk assessment and remediation of As-contaminated water: A critical review. *Sci. Total Environ.*. Rev: **601-602** 756-769.

S.R. Chowdhury, E.K. Yanful. 2010. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite–maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *J. Environ. Manage.*. Rev: **91** 2238-2247.

Shimadzu Corporation, Atomic Absorption Spectrophotometry Cookbook.

Shun-hong Huang, Bing PENG, Zhi-hui Yang, Li-yuan Chai, You-ze XU, Chang-qing SU. 2009. Spatial distribution of chromium in soils contaminated by chromium-containing slag. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. Rev: **19** 756-764

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). *Eur. Polym. J.*. Rev: **45** 730-737.

Tchounwou , P.Yedjou , C., Patlolla, A. y Sutton, D. 2012. Heavy metal toxicity and the environment. Rev: **101**: 133–164

T.O'Brien,S.Ceryak,S.Patierno. 2003. Complexities of chromium carcinogenesis: role of cellular response, repair and recovery mechanisms. *Mutat Res*. Rev: **533(1-2)** 3-36.

Topographic Map. Mapa topográfico del mundo

United States Environmental Protection Agency. 2009

Wang S, Shi X. 2001. Molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis. *Mol Cell Biochem. Rev*: **222**:3–9

Wang S, Mulligan CN. 2006. Synthesis, characterization of a multi-component metal oxide ($\text{Al}_{0.88}\text{Fe}_{0.67}\text{Zn}_{0.28}\text{O}_3$) and elimination of As (III) from aqueous solution. *Sci. Total Environ. Rev*: **366(2-3)**:701-721

WHO/FAO/IAEA. World Health Organization. Switzerland: Geneva; 1996.

WHO. Organización Mundial de la Salud. 2018. Arsénico. <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>.

Yuan X., Jingxia L., Iin I., Zhenyu Z., Xiande X. 2022. Advances in the removal by sorption of hexavalent chromium (Cr(VI)) in aqueous solutions using polymeric materials. *Polymers Rev*: **15(2)**: 388