



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

FUNCIONALIZACIÓN DE RESINAS COPOLIMÉRICAS DE 4-  
VINILPIRIDINA-DIVINILBENCENO CON GRUPOS  
SULFOBETAÍNICOS Y METÁLICOS PARA SU EVALUACIÓN EN  
LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

DE LA CRUZ MORALES MARCOS FERNANDO



DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. CARDOSO MARTÍNEZ JUDITH

ASESORA:  
DRA. ELOISA ANLEU AVILA

MAYO 2016

Ciudad de México



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Dedicatoria**

A mis padres:

Gracias a Dios por su vida, por haberme dado la vida y luego esforzarse con todo el corazón para cuidarme y hacer de mí una persona con principios y valores que me acompañarán toda la vida, jamás podré pagar de algún modo todo lo que hacen por mí todos los días.

## **Agradecimientos**

A mi Dra. Judith Cardoso:

Gracias por creer en mí y apoyarme durante todo este proceso, por su paciencia, consejos y esa manera de alentarme para ser mejor.

A mi asesora Dra. Eloisa Anleu:

Gracias por toda su paciencia, disciplina, dedicación, tiempo y aún a pesar de los enojos siempre tener un consejo para mi formación.

# Índice

Resumen.....	6
Introducción .....	7
Capítulo 1. Marco teórico.....	9
1.1 Generalidades de Polímeros .....	10
1.1.1 Estructura de los polímeros.....	10
1.1.2 Síntesis de polímeros.....	12
1.1.3 Copolímeros .....	18
1.2 Técnicas de caracterización.....	22
1.2.1 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	22
1.2.2 Análisis Elemental.....	24
1.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	24
1.2.4 Espectroscopía UV-Vis.....	25
1.3 El fenómeno de adsorción.....	26
1.3.1 Condiciones de equilibrio.....	27
1.3.2 Cinética de adsorción .....	31
1.3.3 El intercambio iónico.....	33
1.4 El problema del cromo (VI).....	36
1.4.1 Marco Regulatorio.....	37
1.4.2 La remoción del cromo (VI) .....	40
1.5 Diseño experimental .....	41
Capítulo 2. Objetivos e hipótesis.....	43
2.1 Objetivo general .....	44
2.2 Objetivos particulares .....	44
2.3 Hipótesis .....	44
Capítulo 3. Parte experimental .....	45
3.1 Síntesis de la resina precursora R1 UAM .....	456
3.2 Funcionalización de la resina R1 UAM .....	46
3.2.1 Funcionalización con 1,3-propanosultona .....	46
3.2.2 Funcionalización con yoduro de metilo .....	47
3.3 Caracterización de resinas.....	48
3.3.1 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	48

3.3.2	Análisis Elemental.....	48
3.3.3	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	50
3.4	Pruebas de adsorción .....	50
3.4.1	Curva de calibración de cromo (VI) .....	51
3.4.2	Pruebas cinéticas a pH de 4.5.....	53
3.4.3	Pruebas cinéticas a un pH de 2.....	54
3.4.4	Isotermas de adsorción .....	55
3.4.5	Regeneración de la resina R1 UAM Sb .....	56
Capítulo 4.	Presentación y análisis de resultados .....	58
4.1	Síntesis de la resina precursora R1 UAM .....	59
4.2	Funcionalización de la resina R1 UAM .....	59
4.2.1	Funcionalización con 1,3-propanosultona .....	59
4.2.2	Funcionalización con yoduro de metilo .....	60
4.3	Caracterización de resinas.....	61
4.3.1	Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).....	61
4.3.2	Análisis Elemental.....	65
4.3.3	Análisis termogravimétrico .....	69
4.4	Pruebas de adsorción .....	71
4.4.1	Pruebas cinéticas.....	72
4.4.2	Pruebas cinéticas a un pH de 2.....	78
4.4.3	Isotermas de adsorción .....	82
4.4.4	Regeneración de la resina R1 UAM Sb .....	88
Conclusiones.....		91
Perspectivas.....		92
Anexo I.	Complejo formado entre la difenilcarbazida y el cromo (VI) .....	93
Anexo II.	Reacciones de funcionalización: sustitución nucleofílica.....	94
Anexo III.	Estabilización y disposición de residuos peligrosos. ....	95
Anexo IV.	Estabilización del agente regenerante.....	96
Bibliografía.....		97

## Resumen

En este proyecto se sintetizó un copolímero, por medio de polimerización en suspensión, a partir de los monómeros 4-vinilpiridina (4-VP) y divinilbenceno (DVB), al que se llamó R1 UAM. Posteriormente este copolímero precursor, R1 UAM, se funcionalizó en presencia de 1,3-propanosultona, obteniendo así la resina R1 UAM Sb. Otro lote del mismo material, R1 UAM, fue funcionalizado en presencia de yoduro de metilo, para la obtención de la resina R1 UAM Met.

Luego cada material se caracterizó por medio de espectroscopía infrarroja (FT-IR), análisis elemental y análisis termogravimétrico (TGA). Los resultados de la caracterización confirmaron la presencia de los monómeros 4-VP y DVB en las resinas, así como su funcionalización, para el caso de R1 UAM Sb y R1 UAM Met. Además los materiales mostraron alta estabilidad térmica, atribuida a la presencia del divinilbenceno que provocó entrecruzamiento en el copolímero.

Las resinas se utilizaron para la remoción de cromo (VI) disuelto en agua, encontrando que la funcionalización del material precursor, R1 UAM, aumentó su capacidad y velocidad de adsorción. El comportamiento en el equilibrio de adsorción de cromo (VI), fue bien descrito por el modelo de Langmuir, con el que se determinó para la resina R1 UAM Sb, una capacidad de adsorción máxima de 73 mg de cromo (VI) por gramo de material y para R1 UAM Met una capacidad máxima de 56 mg de cromo (VI) por gramo de material.

## Introducción

El uso extensivo de metales pesados ha provocado un incremento de la contaminación del ambiente con compuestos metálicos. Algunos de ellos se encuentran en forma de iones cuya composición química causa que sean de gran potencial tóxico para el ser humano [3].

El cromo es una de estas sustancias, puede tener estados de oxidación 0, +3, +6, siendo la forma más tóxica la hexavalente, cromo (VI), porque puede absorberse con mayor facilidad que las otras, afectar el metabolismo de las células y ocasionar alteraciones dermatológicas (dermatitis), en los ojos (conjuntivitis), en cavidad oral y en vías aéreas (inflamación e irritación de la mucosa nasal), además es considerado un cancerígeno [5].

En la actualidad se han desarrollado diversas tecnologías para remover el cromo (VI) de aguas residuales: el intercambio iónico y la adsorción, que muestran ser de las técnicas más prometedoras y efectivas. Una variedad de adsorbentes poliméricos han sido reportados recientemente, debido a que logran reducir la concentración de iones metálicos de cromo (VI) en el agua [3].

En este trabajo se presentan los resultados de una investigación en la que se sintetizó un copolímero llamado R1 UAM, a partir de los monómeros 4-vinilpiridina (4-VP) y divinilbenceno (DVB), en una proporción molar de 0.54:0.46. El material precursor, R1 UAM, se funcionalizó con 1,3-propanosulfona, para obtener la resina R1 UAM Sb; otro lote del material R1 UAM, fue funcionalizado con yoduro de metilo para obtener la resina R1 UAM Met. Cada material sintetizado fue caracterizado por las técnicas de espectroscopía infrarroja (FT-IR), análisis elemental y análisis termogravimétrico (TGA). Por último se realizaron pruebas de adsorción, poniendo en contacto las resinas R1 UAM, R1 UAM Sb y R1 UAM Met con disoluciones de cromo (VI), preparadas con dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ), para conocer su capacidad de adsorción así como el tiempo requerido para alcanzar la máxima remoción del ión metálico.

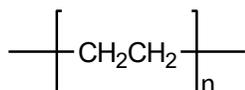
El trabajo se encuentra dividido en cinco capítulos; en el primer capítulo se presenta el marco teórico del proyecto, incluyendo temas como polímeros, técnicas de caracterización, adsorción y remoción de cromo (VI) por medio de resinas que incluyen 4-vinilpiridina en su estructura; en el segundo capítulo se especifican los objetivos e hipótesis del proyecto; en el tercer capítulo se menciona la metodología de la fase de experimentación de la investigación; en el capítulo cuatro se presentan y analizan los resultados obtenidos; por último en capítulo cinco se incluyen las conclusiones y bibliografía del trabajo.

Además, se presenta una sección de anexos en donde se explican los mecanismos de las reacciones químicas que se llevaron a cabo en la investigación y la química del complejo formado entre la 1,5-difenilcarbida y el cromo (VI), compuesto necesario para conocer la concentración de disoluciones del metal.

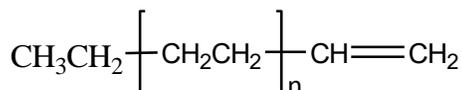
## **Capítulo 1. Marco teórico**

## 1.1 Generalidades de Polímeros

El término “polímero” es utilizado para definir a las moléculas grandes (macromoléculas) cuya estructura depende del monómero o monómeros usados en su preparación. La unidad estructural de un polímero se denota entre corchetes o paréntesis, y es llamada unidad repetitiva (o unidad monomérica), ya que ésta se repite a lo largo de toda la molécula. Convencionalmente para definir la unidad repetitiva se utiliza la estructura del monómero. Por ejemplo para el polietileno, se coloca la estructura del etileno (figura 1.1), monómero a partir del cual se obtiene este polímero [17]. Los grupos finales son las unidades estructurales en las que las cadenas poliméricas terminan y son especificados colocándolos afuera de los corchetes de la unidad repetitiva (figura 1.2).



**Figura 1.1** Polietileno representado con el monómero etileno



**Figura 1.2** Representación de los grupos terminales del polietileno

Los polímeros formados por reacciones de adición de alquenos (compuestos de carbono con dobles enlaces) son llamados polímeros de homocadena, porque la cadena polimérica o cadena principal, como es llamada comúnmente, está formada por un solo tipo de átomos (carbono) con otros átomos o grupos de átomos unidos. Un polímero de heterocadena, como los poliéteres o poliésteres, tiene más de un tipo de átomos en la cadena principal.

### 1.1.2 Estructura de los polímeros

Un polímero puede ser clasificado de acuerdo a la forma de su estructura, pudiendo ser lineal, ramificado y tipo red (figura 1.3). Un polímero lineal no tiene ramificación alguna. En cuanto a los polímeros ramificados, un ejemplo común es el polietileno de baja densidad (figura 1.4), en el que las ramificaciones de la cadena son resultado de algunas reacciones que ocurren durante el proceso de polimerización. Otro ejemplo de polímeros ramificados son los copolímeros injertados [17].



### 1.1.3 Síntesis de polímeros

Las reacciones de polimerización son muy variadas y obedecen a la estructura química de los monómeros que les dan origen.

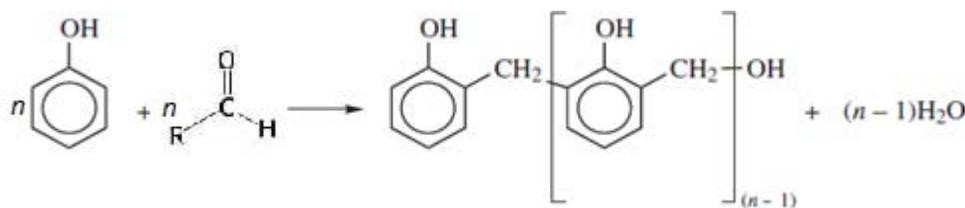
La primera clasificación de los procesos de polimerización la realizó Carothers en 1929, estableciendo dos tipos de polimerizaciones: por condensación y adición; esto lo hizo comparando la fórmula química de los productos con la de los monómeros de partida. Después Flory, en 1953, propuso una clasificación diferente, basado en los mecanismos de polimerización, agrupando estas reacciones en polimerizaciones por etapas y polimerizaciones en cadena [19].

Actualmente los términos “condensación” y “por etapas”, son sinónimos así como “adición” y “en cadena”, ya que ambas palabras se utilizan para describir el mismo mecanismo de reacción.

A continuación se explican brevemente las características de cada una de las polimerizaciones, haciendo énfasis en la polimerización por adición (en cadena).

#### 1.1.3.1 Polimerización por etapas

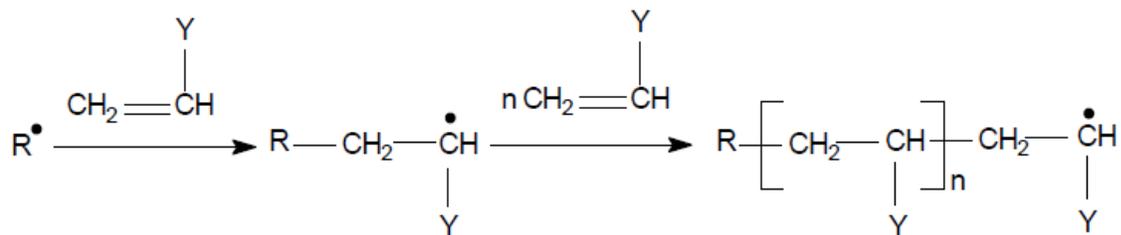
La polimerización por etapas (condensación), de manera general, presenta las siguientes características: es una reacción entre dos grupos funcionales diferentes como hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH), amina (NH<sub>2</sub>), etc.; se elimina una molécula pequeña como subproducto, por la formación de un nuevo grupo funcional que se repite a lo largo de toda la cadena principal del polímero; en cualquier instante del proceso, la mezcla reaccionante se encuentra formada por cadenas de polímero de diferente peso molecular [19]. En la figura 1.5, se muestra la reacción de fenol-formaldehído, ejemplo de una polimerización por etapas, ya que se elimina agua durante el proceso de síntesis [18].



**Figura 1.5** Ejemplo de polimerización por etapas de fenol-formaldehído [18].

### 1.1.3.2 Polimerización por adición

La polimerización por adición (en cadena) se caracteriza por la unión continua de monómero a una cadena en crecimiento, debido a la activación de uno de sus extremos (centro activo); no hay pérdida de materia y por lo tanto la estructura de la unidad repetitiva es idéntica a la del monómero; en cualquier momento la mezcla reaccionante se encuentra compuesta por cadenas de alto peso molecular, cadenas en crecimiento y monómero. Un ejemplo de esto es la polimerización vinílica (figura 1.6), donde la cadena en crecimiento se representa por  $R^\bullet$  y se observa la unión continua de los monómeros [19].

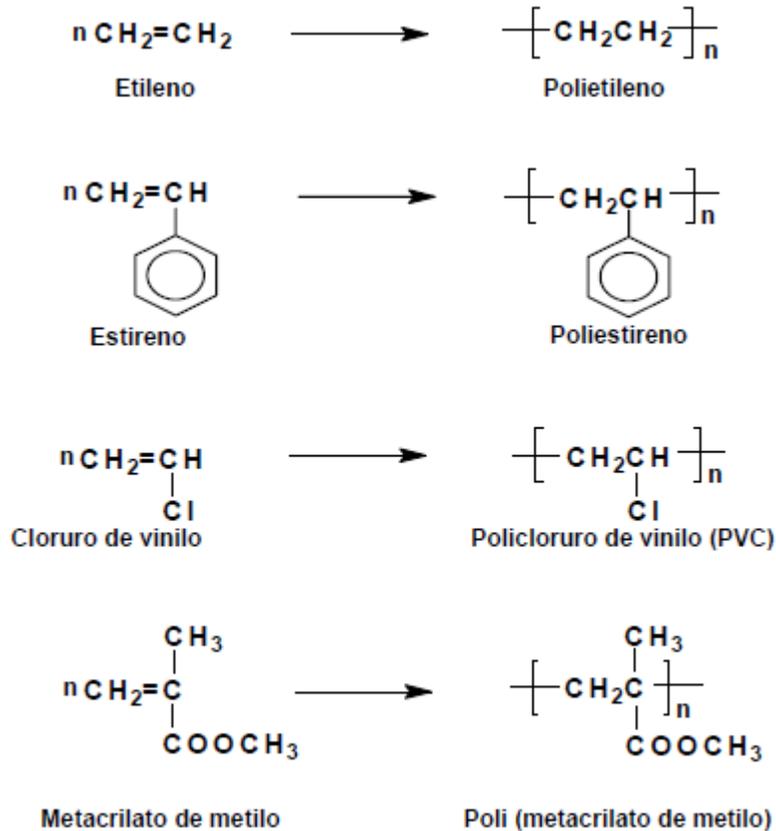


**Figura 1.6** Ejemplo de polimerización por adición (en cadena): polimerización vinílica.

La polimerización en cadena se puede agrupar en reacciones de radicales libres y iónicas, a su vez estas últimas pueden ser catiónicas o aniónicas.

#### 1.1.3.2.1 Polimerización de radicales libres

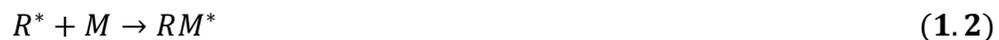
Esta reacción se lleva a cabo con monómeros vinílicos (figura 1.7), ya que poseen dobles enlaces que pueden generar radicales libres en presencia de sustancias llamadas iniciadores como pueden ser peróxidos, perácidos, compuestos azo, entre otros [19].



**Figura 1.7** Ejemplos de monómeros vinílicos

Esta polimerización se puede estudiar en tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

- a) **Iniciación:** en esta etapa se genera el radical libre a partir de sustancias llamadas iniciadores. Posteriormente, el radical formado se agrega a una molécula de monómero, que a su vez forma un monómero radical, como se observa en las ecuaciones 1.1 y 1.2.



Donde  $I$  es el iniciador,  $R^*$  es el radical libre que se forma,  $M$  el monómero y  $RM^*$  el monómero radical formado.

b) En la segunda etapa, llamada propagación, se forma una cadena de polímero a partir del monómero radical formado en la primera etapa, como se observa en las ecuaciones, 1.3 a 1.6, en las que la adición de monómero incrementan la longitud del polímero.



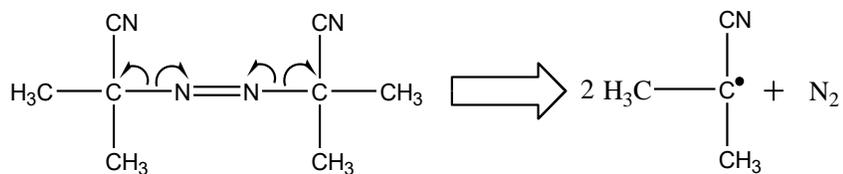
Donde  $M_1^*$  representa al monómero radical formado en la primera etapa y  $M_{n+1}^*$  representa la cadena formada, con un centro activo.

c) En la última etapa de la polimerización, conocida como terminación, se detiene el crecimiento de la cadena de polímero, con la destrucción del centro activo. Esto puede suceder porque dos cadenas en crecimiento reaccionen para formar una sola macromolécula (ecuación 1.7) o por una reacción de desproporción, en la que una molécula en crecimiento se une a un átomo de hidrógeno de otra molécula similar para formar así dos tipos de moléculas, una con un extremo saturado y otra con un extremo insaturado (ecuación 1.8).

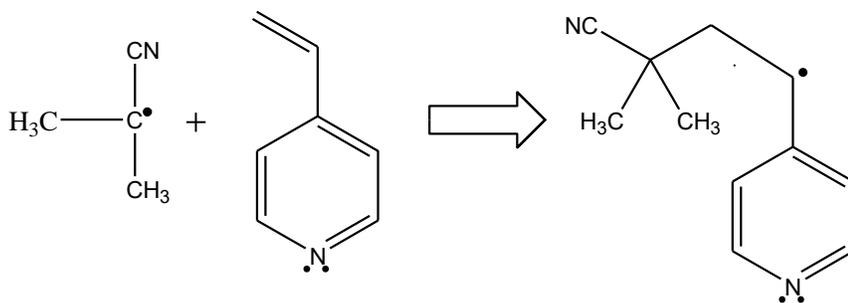


De forma general ocurren ambas reacciones de terminación, en mayor o menor magnitud dependiendo de la estructura del monómero y de las condiciones de la polimerización.

A continuación se presenta un ejemplo de polimerización radicalica a partir del monómero 4-vinilpiridina, utilizando como iniciador al 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN). En la etapa de iniciación el AIBN forma radicales y se une al monómero para formar monómeros radicales, como se observa en las figuras 1.8 y 1.9.

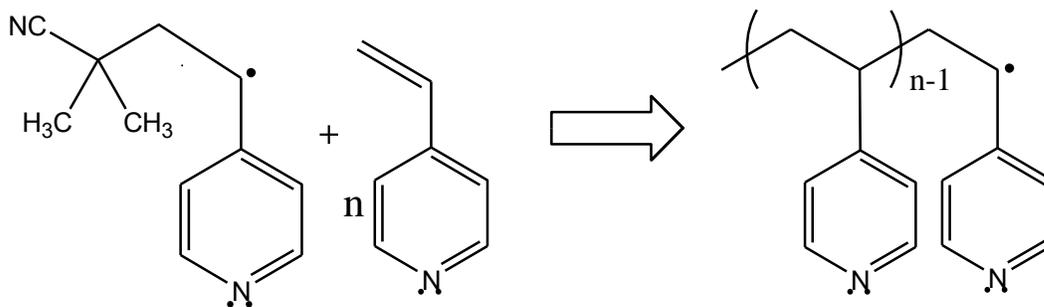


**Figura 1.8** Formación de radicales libres a partir de AIBN [19].



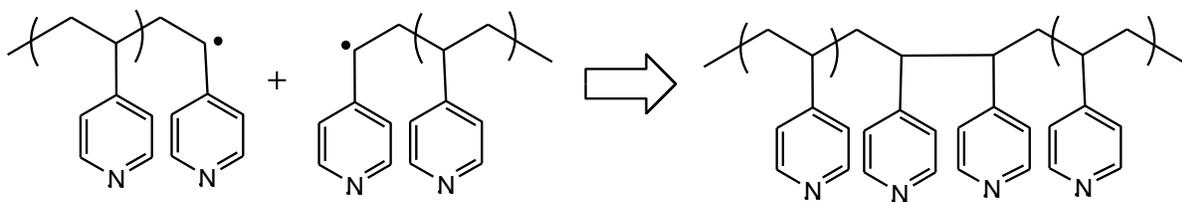
**Figura 1.9** Formación del monómero radical.

En la etapa de propagación se forma el polímero por la adición de monómero a la cadena en crecimiento, como se puede observar en la figura 1.10.

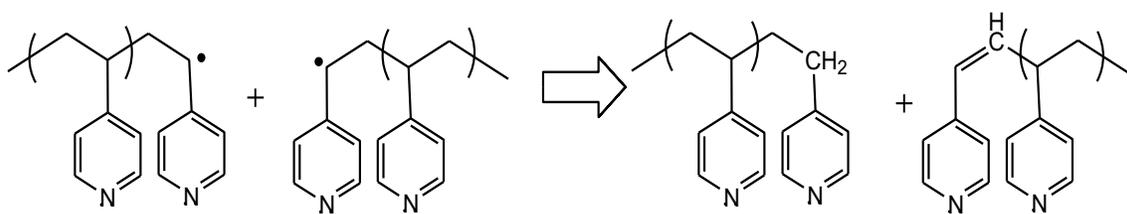


**Figura 1.10** Etapa de propagación a partir de 4-VP

La etapa de terminación como se mencionó se puede dar por medio de una reacción en la que dos cadenas en crecimiento se unan como en la figura 1.11, o por medio de una reacción de desproporción como se muestra en la figura 1.12.



**Figura 1.11** Terminación por unión de dos cadenas



**Figura 1.12** Terminación por reacción de desproporción

### 1.1.3.2.2 Técnicas de polimerización

Las polimerizaciones de radicales libres pueden ser homogéneas y heterogéneas. Esta clasificación se basa usualmente en el estado de la mezcla reaccionante inicial. Algunos sistemas homogéneos pueden convertirse en heterogéneos conforme la polimerización avanza, resultado de la insolubilidad del polímero en el medio de reacción. Las polimerizaciones en masa y disolución son procesos homogéneos; las polimerizaciones de suspensión y emulsión son procesos heterogéneos [18].

#### 1.1.3.2.2.1 Polimerización en suspensión

La polimerización en suspensión también llamada polimerización en gota o perla, se lleva a cabo suspendiendo al monómero en forma de gotitas, denominada fase discontinua, en agua que es conocida como fase continua.

La relación en peso de agua monómero en algunos casos varía desde 1:1 hasta 4:1, respectivamente. Los iniciadores empleados en esta técnica son solubles en el monómero. Cada gotita con monómero es considerada como un pequeño reactor de polimerización. Las gotitas de monómero, subsecuentemente convertidas en partículas poliméricas, no se juntan debido a la agitación y a la presencia de agentes de

suspensión, también conocidos como dispersantes o surfactantes. El alcohol polivinílico (PVA) es un ejemplo de un surfactante y es soluble en el agua. Las cantidades de dispersante, suelen ser inferiores a 0.1 % el peso de la fase acuosa. Esta concentración de surfactante es mucho más baja que la usada en polimerizaciones en emulsión y contribuye para tamaños de gotitas de monómero más altos (50-500  $\mu\text{m}$ ) [18]. Al final de la reacción el polímero se obtiene como gránulos esféricos que se pueden separar con filtración o centrifugación [14].

Para lograr porosidad en los materiales obtenidos por esta técnica, se requiere el uso de un agente porógeno que se adiciona al comienzo de la reacción. El agente porógeno suele ser un disolvente orgánico soluble en el monómero e insoluble en el polímero. La presencia de este agente va generando los poros en medio de la estructura polimérica. Algunos ejemplo de agentes porógenos son el tolueno, acetonitrilo, hexano, heptano, metanol o mezclas de estos.

### 1.1.4 Copolímeros

Cuando en una polimerización en cadena se usa un solo tipo de monómero se produce un homopolímero. Sin embargo, es posible realizar polimerizaciones en cadena con la mezcla de dos monómeros para formar un producto polimérico con dos estructuras diferentes en la cadena del polímero. Este tipo de proceso en el que dos monómeros diferentes son mezclados y polimerizados simultáneamente es llamado copolimerización y el producto es un copolímero. Es importante enfatizar que ambos monómeros se incorporan en toda la molécula del copolímero en cantidades diferentes, determinadas por su concentración relativa y su reactividad. En la figura 1.13 se presenta una copolimerización de monómeros diferentes, representados por  $M_1$  y  $M_2$  [18].

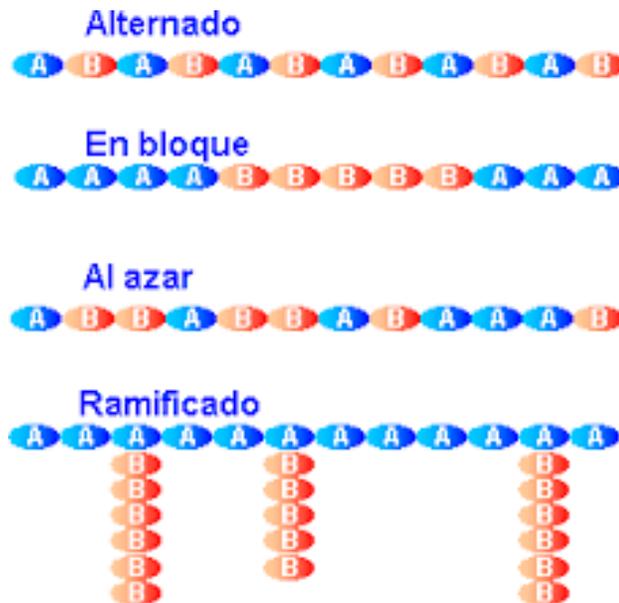


**Figura 1.13** Representación de una copolimerización al azar de dos monómeros

La copolimerización es muy importante desde el punto de vista tecnológico, ya que incrementa grandemente la habilidad de los científicos de polímeros para diseñar productos con propiedades requeridas y específicas.

#### 1.1.4.1 Tipos de copolímeros

En los copolímeros, las diferentes unidades monoméricas pueden encontrarse distribuidas aleatoriamente (copolímero al azar), en forma alternada (copolímero alternado) o en bloques (copolímero en bloque). También existen unos copolímeros llamados injertados que son polímeros ramificados hechos a partir de la cadena principal de otro. Estas múltiples posibilidades son ilustradas en la figura 1.8 para monómeros hipotéticos A y B [19].



**Figura 1.14** Tipos de copolímeros de acuerdo a la distribución de los monómeros

El copolímero alternado contiene dos unidades monoméricas en cantidades equimolares en una distribución alterna regular. Los copolímeros ramificados y en bloque difieren de otros copolímeros en que hay secuencias prolongadas de cada monómero en la cadena polimérica.

### 1.1.4.2 Cinética de copolimerización

En esta sección se discute la polimerización simultánea de dos monómeros diferentes, para obtener copolímeros aleatorios, alternados y en bloque. Estos monómeros compiten entre sí para unirse a los centros activos, que pueden ser radicales libres, cationes o aniones [18].

#### 1.1.4.2.1 Modelo terminal

La determinación de la composición de los copolímeros, ha sido estudiada, suponiendo que la reactividad de la cadena propagante en una copolimerización, depende solamente de la identidad del monómero que se encuentra al final de la cadena en crecimiento, y es independiente de la precedente composición de la cadena. El modelo es conocido como el modelo de Markov o modelo de copolimerización terminal [18].

Si se considera una copolimerización de dos monómeros  $M_1$  y  $M_2$ , la incorporación de los dos monómeros será dirigida por dos tipos de propagación, una con  $M_1$  al final de la cadena y otra con  $M_2$ . Esto puede ser representado por  $M_1^*$  y  $M_2^*$ , respectivamente, donde los asteriscos representan un radical, un carbocación o un carbanión, dependiendo del caso particular. De acuerdo al modelo de Markov la reactividad de las especies propagantes depende solo del monómero unido al final de la cadena, llamado también unidad final o terminal, por lo que son posibles cuatro reacciones. Los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  pueden unirse cada uno a una cadena en propagación, ya sea que termine en  $M_1^*$  o que termine en  $M_2^*$ .



Donde  $k_{11}$  es la constante de velocidad para la propagación de la cadena que termina en  $M_1^*$  uniéndose el monómero  $M_1$ ,  $k_{12}$  para la propagación de la cadena que termina en  $M_1^*$  añadiéndose monómero  $M_2$ , y así para las demás.

Con estas consideraciones se obtienen los parámetros  $r_1$  y  $r_2$  llamados relaciones de reactividad del monómero o reactividades de los monómeros que se muestran en las ecuaciones 1.13 y 1.14.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (1.13)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (1.14)$$

Cada  $r$  es la relación de la constante de velocidad para la adición de especies del mismo tipo, con la constante de velocidad para la adición de un monómero diferente. Por ejemplo, un valor de  $r_1$  mayor a uno significa que  $M_1^*$  se une preferentemente a  $M_1$ , mientras que un valor de  $r_1$  menor a la unidad significa que  $M_1^*$  se une preferentemente a  $M_2$ .

Las copolimerizaciones pueden ser clasificadas en tres grupos, basados en si el producto de las reactividades de los monómeros es igual a uno, menor que uno o mayor que uno [18]:

- a) Copolimerización ideal ( $r_1 r_2 = 1$ ): una copolimerización es ideal cuando  $r_1 = r_2 = 1$ . Ocurre cuando los dos tipos de especies en propagación,  $M_1^*$  y  $M_2^*$ , muestran preferencia semejante para unirse a uno u otro de los monómeros,  $M_1$  y  $M_2$ . Bajo estas condiciones las velocidades relativas de incorporación de los dos monómeros al copolímero son independientes de la identidad de la unidad final de la especie propagante. Por esto la composición del copolímero resulta semejante a la alimentada en la reacción, con una colocación aleatoria de los monómeros a lo largo de la cadena del copolímero. Conforme el producto  $r_1 r_2$  decrece de uno a cero, hay un incremento en la tendencia hacia la alternancia de los monómeros en el copolímero.
- b) Copolimerización alternada ( $r_1 r_2 = 0$ ): la copolimerización alternada se caracteriza porque  $r_1 r_2 = 0$ , donde ninguno  $r_1$  ni  $r_2$  es mayor que uno. Cuando ambos  $r_1$  y  $r_2$  son cero el comportamiento alterno es extremo, y los dos monómeros se incorporan al copolímero en cantidades equimolares en un arreglo alterno a lo largo de la cadena polimérica.

- c) Copolimerización en bloques ( $r_1 > 1$ ,  $r_2 > 1$ ): Si ambos  $r_1$  y  $r_2$  son mayores que la unidad (y por lo tanto  $r_1 r_2 > 1$ ) hay una tendencia a la formación de un copolímero en bloque en el cual hay bloques de ambos monómeros en la cadena.

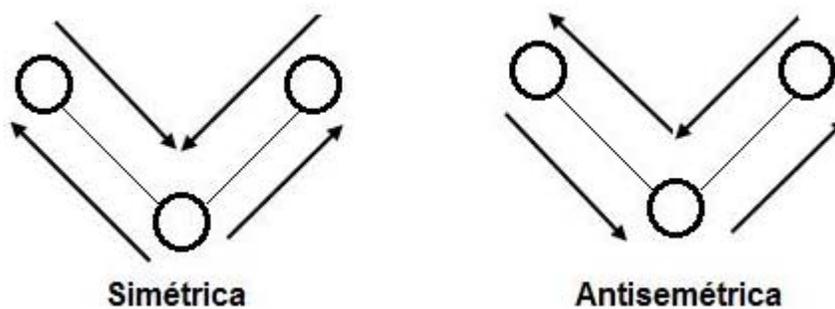
## 1.2 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización permiten identificar la estructura de un compuesto, sus propiedades térmicas, mecánicas o químicas. A continuación se presenta una breve descripción de algunas de estas técnicas: espectroscopia infrarroja (FT-IR), análisis elemental y análisis termogravimétrico (TGA). Además se incluye la espectroscopía UV-Vis por su utilidad en la cuantificación de cromo (VI) disuelto en agua.

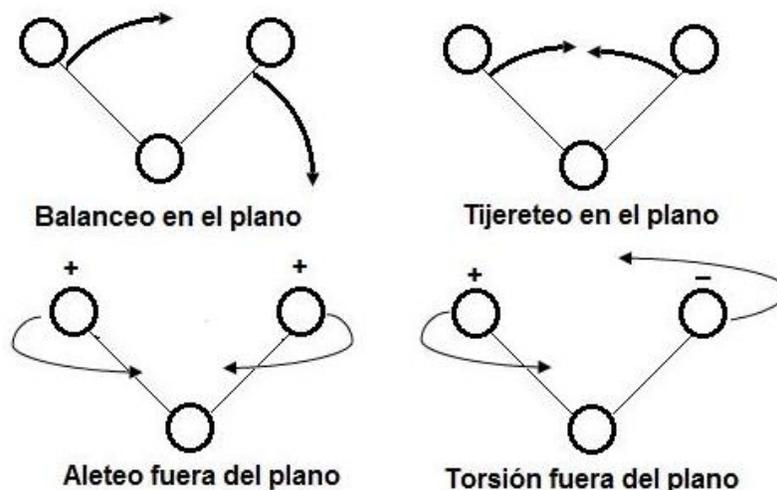
### 1.2.1 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica no destructiva muy importante que permite obtener información estructural e identificar enlaces químicos de compuestos desconocidos. Implica la absorción de radiación electromagnética por parte de los enlaces químicos de una muestra, principalmente en la región del infrarrojo medio que va de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  [22].

Debido a la absorción de luz, la muestra puede sufrir cambios en el momento dipolar de los enlaces químicos de las moléculas que la conformen, que a su vez resultan en vibraciones moleculares. Las vibraciones más comunes de los enlaces se presentan en las figuras 1.15 y 1.16.

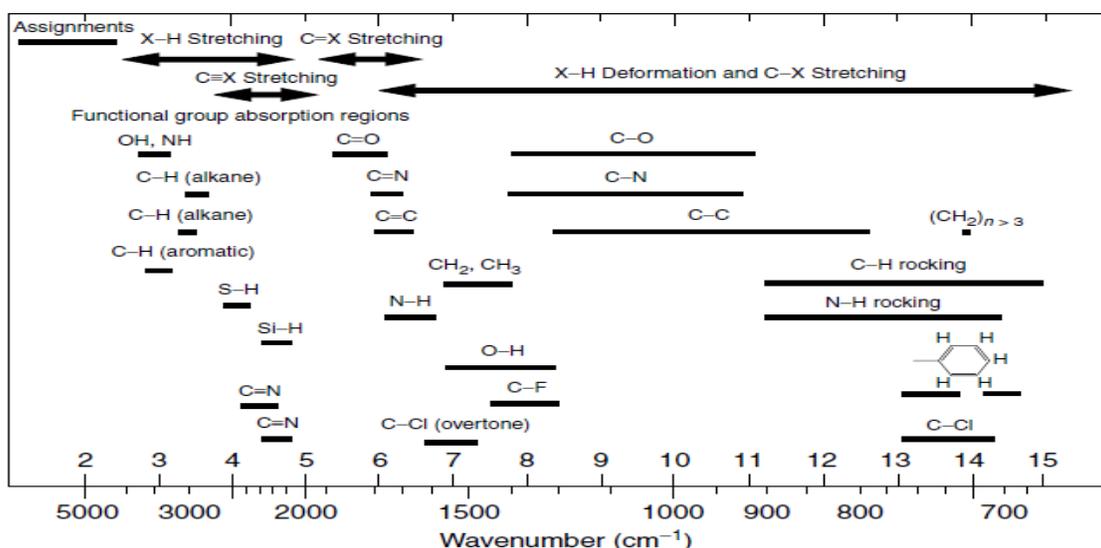


**Figura 1.15** Movimientos vibratorios de tensión en una molécula.



**Figura 1.16** Movimientos vibracionales de flexión en las moléculas.

Los resultados de esta técnica se presentan en gráficos conocidos como espectros, en los que en el eje de las abscisas se ubica el número de onda y en el eje de las ordenadas la cantidad de luz absorbida, en transmitancia o absorbancia. Esto permite identificar enlaces y grupos funcionales, ya que cada uno, dependiendo de su composición, absorbe radiación en regiones específicas del infrarrojo; por ejemplo, en la figura 1.17 se presentan frecuencias características de vibraciones de algunos grupos funcionales de compuestos orgánicos.



**Figura 1.17** Frecuencias características de vibración de algunos grupos funcionales

### **1.2.2 Análisis Elemental**

Esta técnica permite determinar el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en muestras sólidas o líquidas, orgánicas o inorgánicas. Es complementaria con algunas otras técnicas de análisis estructural para la confirmación de fórmulas moleculares de compuestos provenientes de síntesis orgánica o inorgánica. Puede aplicarse en materiales del área farmacéutica, agrícolas, productos naturales, polímeros, industria alimenticia, aceites, entre otros.

Esta técnica se basa en la oxidación completa de la muestra, que tiene lugar a 1000 °C en presencia de oxígeno puro, para convertir los elementos mencionados en gases simples ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$ ). Los productos que resultan de la combustión son transportados mediante un gas portador (helio), separados y analizados por dos técnicas diferentes. La primera técnica funciona mediante el uso de una columna cromatográfica, donde se separan los elementos, concluyendo su paso por un detector de conductividad térmica que origina una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes. La segunda técnica consiste en ir detectando por técnica IR los diferentes productos de la combustión.

Los resultados de contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno, son presentados como porcentaje en peso.

### **1.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica en la que se registra de manera continua la variación de masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, en función del tiempo o la temperatura. Puede operarse en modo dinámico o isotérmico. En el modo dinámico la temperatura de la muestra va aumentando, mientras que en el modo isotérmico la temperatura se mantiene constante durante el experimento.

Los científicos han desarrollado una multitud de configuraciones termogravimétricas, por ejemplo termobalanzas horizontal y vertical, microbalanzas de cristal de cuarzo y balanzas de suspensión magnética. Todas estas cuentan con una balanza analítica sensible, un horno con un sistema de gas de purga y un microprocesador para el control y adquisición de datos.

Los resultados obtenidos desde tales configuraciones termogravimétricas dependen de varios parámetros; el programa de temperatura-tiempo, la masa inicial de muestra, la atmósfera de gas (nitrógeno, aire, argón, dióxido de carbono, etc.), la naturaleza de la muestra, la geometría del soporte de la muestra, la forma de la pérdida de masa y la velocidad de calentamiento (1-20 °C/min), entre otros.

Los resultados de esta técnica se presentan en gráficos llamados termogramas en los que en el eje de las ordenadas se encuentra el peso en valor absoluto o en porcentaje y en el eje de las abscisas se encuentra el tiempo o la temperatura. El termograma permite visualizar las etapas de descomposición de una muestra así como el porcentaje de pérdida de peso que corresponde.

#### **1.2.4 Espectroscopía UV-Vis**

La espectroscopía UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber o transmitir una muestra durante una transición electrónica, en la región ultravioleta-visible, que abarca longitudes de onda ( $\lambda$ ) de 10 a 780 nm, en función de la concentración de una sustancia, llamada analito. Esta cantidad de radiación absorbida puede generar transiciones electrónicas en las moléculas del analito que se traducen en cambios energéticos. Cada uno de estos cambios es característico de cada sustancia y la energía absorbida es proporcional a su concentración.

La proporcionalidad entre la intensidad de luz absorbida por una sustancia y su concentración, la describe la ley de Lambert-Beer [22], modelo mostrado en la ecuación 1.15.

$$A = \epsilon cl \quad (1.15)$$

Siendo  $A$  absorbancia (adimensional);  $c$  concentración del analito en la muestra;  $l$  distancia recorrida por la luz a través de la muestra y  $\epsilon$  absorptividad (en unidades de concentración por longitud recorrida). La absorptividad  $\epsilon$  es una propiedad física fundamental de la molécula en estudio, varía con el número de onda y está relacionada con la probabilidad de que el analito absorba radiación.

La ley de Lambert-Beer permite conocer concentraciones desconocidas, de algunas sustancias, a partir de una recta de calibrado, construida midiendo la absorbancia de

disoluciones de concentración conocida llamadas patrones, a una longitud de onda en la que el analito muestre un máximo de absorbancia. Si se cumple la ley de Lambert-Beer entonces se encontrará una relación lineal que pase por el origen.

Algunas de las sustancias que presentan transiciones electrónicas en el intervalo UV-Vis, son compuestos inorgánicos como nitritos, en 360 y 280 nm, o nitratos en 313 nm; compuestos orgánicos llamados cromóforos que presentan máximos de absorción en la región de 200 a 700 nm; iones de metales de transición que absorben en toda la región UV-Vis y complejos inorgánicos llamados de transferencia de carga, en los que una especie conocida como ligando da electrones a otra que los recibe. Los iones de metales de transición suelen formar este tipo de compuestos, por su capacidad de recibir electrones en orbitales d (anexo I) [23].

### **1.3 El fenómeno de adsorción**

La adsorción es un fenómeno por el cual las moléculas desde una mezcla, en fase gas o líquida, son fijadas sobre una superficie sólida. Las fuerzas responsables de la adsorción pueden ser de London y Van der Waals de atracción intermolecular (adsorción física), de atracción electrostática (por ejemplo intercambio iónico) o por afinidad química (adsorción química o quimisorción). La adsorción física es reversible, de selectividad baja y requiere bajos niveles de energía de adsorción. La adsorción química no es reversible y puede ser de selectividad alta. La fijación de las moléculas sobre la superficie libera calor, como resultado de la reducción de la energía cinética de las partículas adsorbidas. Entre más alta es la energía de adsorción más fuerte es la unión entre las moléculas adsorbidas (adsorbato) y el adsorbente [12].

En aplicaciones tecnológicas los adsorbentes más utilizados son los sólidos porosos con una gran superficie específica, resultando en una gran capacidad de adsorción.

En la práctica, la adsorción puede ser realizada en régimen batch, semi-continuo o continuo. En un proceso batch normalmente una disolución líquida se mezcla con una porción del adsorbente durante un tiempo determinado, después de esto son separadas ambas fases. En un proceso semi-continuo, el gas o la disolución son pasadas continuamente a través de una cama estática de adsorbente en una columna. En un

proceso continuo, ambos, el adsorbente y el gas (o disolución líquida) son alimentados continuamente a un sistema (usualmente a contracorriente) donde ocurre el contacto entre las dos fases.

### **1.3.1 Condiciones de equilibrio**

El equilibrio en la adsorción se alcanza cuando la disolución o gas, y el adsorbente han estado en contacto suficiente tiempo. Se define como un estado dinámico en el cual las velocidades de adsorción y desorción del adsorbato son iguales. La correlación matemática de este fenómeno es importante por su papel en el diseño, análisis y operación de sistemas de adsorción; se determina gráficamente, siendo el eje de las abscisas “x”, la concentración del adsorbato en el adsorbente (expresada usualmente en peso/peso o fracción mol), y el eje de las ordenadas y la concentración del adsorbato en la disolución o gas (expresada usualmente en peso/volumen o para gases como presión parcial), ambas en el equilibrio. La representación gráfica de la forma  $y=f(x)$  a temperatura constante es llamada isoterma de adsorción [12, 13].

Por tanto una isoterma de adsorción es una curva que describe el fenómeno que gobierna la retención o movilidad (en el equilibrio) de una sustancia desde un medio acuoso o gas, a una fase sólida, a temperatura y pH constantes. Varios modelos teóricos y semi-empíricos han sido propuestos para explicar y predecir las condiciones de equilibrio, entre ellos el de Langmuir y Freundlich [13].

#### **1.3.1.1 Isoterma de Langmuir**

Este modelo de adsorción asume que la superficie del sólido es uniforme, es decir, la afinidad de cada sitio de adsorción por el adsorbato es igual. El adsorbato es fijado en el adsorbente como una mono-capa (el espesor de la capa adsorbida es de una molécula). Las moléculas no son adsorbidas después de que esta capa se llena. No considera la interacción entre las moléculas de adsorbato. La velocidad de adsorción en algún momento es proporcional a la concentración de las moléculas de adsorbato en la disolución o en el gas, y a la fracción de sitios libres en la superficie del sólido. Simultáneamente, las moléculas son desorbidas desde el sólido y la velocidad de desorción es proporcional a la fracción de sitios ocupados. En el equilibrio, la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción [12].

La ecuación de Langmuir en su forma no lineal es la siguiente:

$$q_e = \frac{bC_e}{1 + bC_e} * Q_o \quad (1.16)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido en el adsorbente cuando se llega al equilibrio (mg/g),  $C_e$  es la concentración de soluto en la disolución al llegar al equilibrio (mg/L o ppm),  $Q_o$  es la capacidad máxima promedio de la monocapa de adsorción (mg/g) y  $b$  es la constante de la isoterma de Langmuir que depende de la interacción adsorbato-adsorbente (L/mg) [13].

La capacidad de retención del adsorbente al llegar al equilibrio  $q_e$  se puede calcular con la ecuación 1.17.

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{w} * V \quad (1.17)$$

Siendo  $C_o$  y  $C_e$  la concentración inicial y en el equilibrio, del adsorbato en la disolución (ppm), respectivamente;  $w$  la masa de adsorbente (g) y  $V$  el volumen de disolución (L).

Al linearizar el modelo de Langmuir se obtiene la ecuación 1.18 que se muestra a continuación.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_o} + \frac{1}{b * Q_o} \quad (1.18)$$

De donde se pueden determinar las expresiones 1.19, 1.20, 1.21 y 1.22.

$$y = \frac{C_e}{q_e} \quad (1.19)$$

$$x = C_e \quad (1.20)$$

$$m = \frac{1}{Q_o} \quad (1.21)$$

$$b' = \frac{1}{b * Q_o} \quad (1.22)$$

A partir de la pendiente  $m$  y la ordenada al origen  $b'$ , se pueden encontrar  $Q_0$  y  $b$ , parámetros del modelo de Langmuir, como muestran las ecuaciones 1.23 y 1.24.

$$Q_0 = \frac{1}{m} \quad (1.23)$$

$$b = \frac{1}{b' * Q_0} \quad (1.24)$$

En este contexto, cabe definir una constante adimensional conocida comúnmente como factor de separación ( $R_L$ ) definida por Webber y Chakkravorti que puede calcularse con la ecuación 1.25.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (1.25)$$

Donde  $b$  refiere la constante de Langmuir y  $C_0$  denota la concentración inicial (ppm). El valor de  $R_L$  indica la naturaleza de la adsorción, ya sea desfavorable ( $R_L > 1$ ), lineal ( $R_L = 1$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ) o irreversible ( $R_L = 0$ ).

### 1.3.1.2 Isoterma de Freundlich

Este es el primer modelo conocido que describe un sistema de adsorción no ideal, históricamente se desarrolló para la adsorción del carbón animal, demostrando que la relación de soluto retenido en una cantidad determinada de adsorbente no es constante a diferentes concentraciones iniciales. No se restringe por la formación de una monocapa sino que puede ser aplicado a una adsorción en multicapas, con una distribución no uniforme, es decir una superficie heterogénea, con diferentes afinidades y energías de adsorción. Considerando esto, la cantidad adsorbida es la suma de adsorbato de todos los sitios activos. En este caso el soluto es adsorbido de forma que los sitios con mayor afinidad se ocupan primero y después disminuye la energía de asociación exponencialmente. Este modelo supone como el de Langmuir, que las moléculas después de ser adsorbidas no se asocian. Actualmente la isoterma de Freundlich es ampliamente aplicada a sistemas heterogéneos, especialmente a compuestos orgánicos o tamices moleculares. La ecuación 1.26 es el modelo de Freundlich en su forma no lineal, mientras que la forma lineal es la ecuación 1.27 [13].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.26)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (1.27)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad de adsorbato en el adsorbente al llegar al equilibrio (mg/g),  $C_e$  es la cantidad de adsorbente residual en la disolución al equilibrio (mg/L o ppm),  $K_F$  es la constante de Freundlich y  $n$  es una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato.

De la misma manera que con la ecuación de Langmuir, del modelo de Freundlich en la forma lineal, se pueden determinar las siguientes expresiones.

$$y = \log q_e \quad (1.28)$$

$$x = \log C_e \quad (1.29)$$

$$m = \frac{1}{n} \quad (1.30)$$

$$b = \log K_F \quad (1.31)$$

A partir de la pendiente y la ordenada al origen se pueden determinar los parámetros  $n$  y  $K_F$  del modelo de Freundlich.

$$n = \frac{1}{m} \quad (1.32)$$

$$K_F = 10^b \quad (1.33)$$

Una pendiente  $1/n$  del modelo que se encuentra en el intervalo de 0 a 1, es una medida de la intensidad de la adsorción y de la heterogeneidad de la superficie. Mientras más heterogénea es la superficie y aumenta la intensidad de la adsorción, el valor de la pendiente se acerca más a cero. Cuando se encuentra este valor por arriba de uno es un indicativo de adsorción cooperativa, es decir, existe mayor afinidad entre las moléculas de adsorbato que entre las de adsorbato y adsorbente).

### 1.3.2 Cinética de adsorción

Para el diseño de un equipo de adsorción es importante conocer el equilibrio, así como el tiempo y el mecanismo con los que se alcanzan este equilibrio, es decir la cinética de adsorción. Este proceso comienza cuando al adsorbato se desplaza de la disolución líquida hacia la película que rodea el adsorbente; posteriormente atraviesa dicha película para llegar a la superficie del sólido, una vez en el sólido se transporta hacia su interior para al fin ser adsorbido sobre alguno de los centros activos de la superficie. Cuando se tiene una agitación adecuada en el sistema de adsorción la segunda etapa del proceso puede ser despreciable [15].

Varios modelos han sido propuestos para describir la cinética de adsorción en un sólido poroso. Algunos sólo reproducen datos experimentales como concentración en fase líquida y sólida, frente al tiempo. Otros, más complejos, con base física, representan todas las etapas del proceso de adsorción, diferenciándose principalmente en la forma en que describen la etapa de difusión en el adsorbente.

Danijela, et. a. [11] analizó con los modelos de primer orden (ecuación de Lagergren), de segundo orden y con un modelo basado en la difusión de las partículas, un proceso de adsorción de metales pesados sobre una resina de 4-vinilpiridina-divinilbenceno; en este trabajo se analizará la cinética de adsorción con los primeros dos modelos.

#### 1.3.2.1 Modelo de primer orden

Este modelo probablemente fue el primero de las ecuaciones cinéticas y ha sido muy utilizado para describir la adsorción de un soluto desde una disolución en sistemas sólido-líquido y se basa en la capacidad del sólido [16]. También es conocido como la ecuación de Lagergren o ecuación de pseudo-primer orden y se muestra en la ecuación 1.34 [15].

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 \frac{t}{2.303} \quad (1.34)$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  son la concentración de adsorbato en el adsorbente, en el equilibrio y al tiempo  $t$  respectivamente (mg/g),  $k_1$  es la constante de velocidad de adsorción de primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo de contacto entre la resina y la disolución (min). Si

los datos experimentales  $\log(q_e - q_t)$  contra  $t$  se alinean en una línea recta, entonces se confirma la aplicabilidad del modelo cinético [11]. Las constantes de la ecuación se calculan considerando que el modelo se encuentra en su forma lineal a partir de las siguientes ecuaciones.

$$m = -\frac{k_1}{2.303} \quad (1.35)$$

$$b = \log(q_e) \quad (1.36)$$

Despejando las constantes  $k_1$  y  $q_e$  de las ecuaciones (1.35) y (1.36) se determinan las ecuaciones (1.37) y (1.38) que permiten conocer los parámetros del modelo de primer orden.

$$q_e = 10^b \quad (1.37)$$

$$k_1 = -2.303m \quad (1.38)$$

La constante  $k_1$  indica que tan rápido se alcanza el equilibrio en un sistema. Cuando  $k_1$  incrementa, disminuye el tiempo requerido por un sistema para alcanzar el equilibrio. Estudios experimentales han demostrado que esta constante puede ser dependiente de la concentración inicial de adsorbato. Teóricamente la constante  $k_1$  es una función muy simple de la difusión y del radio de las partículas adsorbentes [27].

### 1.3.2.2 Modelo de segundo orden

La expresión de velocidad de segundo orden (también conocida como de pseudo-segundo orden) es usada para describir la adsorción química, que involucra la formación de enlaces, intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato o e intercambio iónico. La ecuación de segundo orden es la 1.37.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.39)$$

Siendo  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) la constante de velocidad de adsorción de segundo orden. Una gráfica de los datos experimentales  $\frac{t}{q_t}$  contra  $t$  debe mostrar una relación lineal para la cinética de segundo orden. Considerando que el modelo se encuentra en su forma lineal, se pueden plantear las ecuaciones (1.40) y (1.41).

$$m = \frac{1}{q_e} \quad (1.40)$$

$$b = \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (1.41)$$

A partir de estas últimas ecuaciones se pueden determinar las expresiones que permiten determinar las constantes del modelo cinético de segundo orden.

$$q_e = \frac{1}{m} \quad (1.42)$$

$$k_2 = \frac{1}{b q_e^2} \quad (1.43)$$

La constante  $k_2$  indica que tanto tiempo le lleva a un sistema de adsorción llegar al equilibrio; cuando su valor es alto el tiempo requerido por el sistema es relativamente menor y viceversa, cuando el valor de  $k_2$  es bajo, el tiempo requerido por el sistema es mayor. Estudios experimentales y el uso amplio del modelo de segundo orden, han revelado que el valor de  $k_2$  es fuertemente dependiente de la concentración del soluto (decrece cuando la concentración inicial incrementa) y de los cambios de algunos otros parámetros del sistema (como pH o temperatura) que resultan en cambios en el estado de equilibrio, es decir, en un incremento o decremento de  $q_e$  [27]. Un ejemplo de esta situación ocurre cuando el valor de  $q_e$  es alto, por lo que el sistema requiere un tiempo largo para alcanzar el equilibrio y por consecuencia el valor de  $k_2$  decrece.

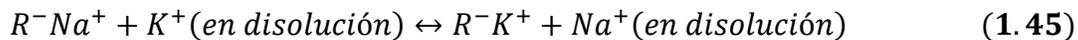
Otro parámetro de este modelo es la velocidad inicial de adsorción  $h$  ( $\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$ ), que es un indicativo de la afinidad entre el soluto y el adsorbente.

$$h = k_2 q_e^2 \quad (1.44)$$

### 1.3.3 El intercambio iónico

El intercambio iónico es un tipo de adsorción reversible de iones sobre un adsorbente especial llamado "intercambiador iónico". Los intercambiadores iónicos son minerales o polímeros sintéticos, insolubles y cargados. Los grupos funcionales con carga, como  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$  o  $-\text{NH}_3^+$  están unidos a una matriz polimérica insoluble. Estas cargas fijas

(grupos funcionales o contra-iones) son neutralizadas por cargas móviles: iones intercambiables de signo opuesto. La ecuación 1.45 muestra como ejemplo un intercambio entre cationes de sodio y potasio, cuando una resina cargada de cationes de sodio móviles, es puesta en contacto con una disolución que contiene sal de potasio. En esta ecuación,  $R$  representa a la matriz polimérica insoluble con cargas negativas fijas [12].



Mientras los intercambiadores iónicos minerales del suelo son de suma importancia en la naturaleza, los intercambiadores industriales son casi exclusivamente polímeros orgánicos sintéticos llamados resinas de intercambio iónico. Para el intercambio de iones pequeños, la matriz polimérica más comúnmente usada es poliestireno con divinilbenceno (DVB) como entrecruzante. Para iones grandes, son usadas las matrices más porosas, conocidas como resinas macroreticulares (macroporosas). La matriz puede ser un polianión (con cargas fijas negativas), un policatió (con cargas fijas positivas) o polizwitteriónica (con cargas positivas y negativas fijas). La primera es neutralizada por cationes intercambiables y por lo tanto funciona como un intercambiador catiónico, mientras la segunda es un intercambiador aniónico. La última a pH bajo será un intercambiador aniónico y a pH alto un intercambiador catiónico [12, 14].

La aplicación industrial más amplia del intercambio iónico es el área de tratamiento de agua. También tienen aplicación en la industria alimenticia, en la decoloración de jugos de azúcar, en la remoción de acidez excesiva de los jugos de frutas, desmineralización de sueros, entre otras.

### 1.3.3.1 Propiedades de intercambiadores iónicos

El desempeño de los intercambiadores iónicos depende de algunas características que se discuten a continuación [12]:

1. Capacidad de intercambio: La capacidad total de un intercambiador iónico refleja la cantidad de sitios de intercambio por unidad de masa o volumen de la resina. En el caso de la adsorción de iones grandes, la capacidad real puede ser

pequeña debido a impedimentos estéricos en el acomodamiento de los iones en la matriz polimérica.

2. Propiedades electrolíticas. El sistema ión contra-ión de los intercambiadores iónicos, se comporta como un electrolito dadas sus características de disociación. Por ejemplo, los intercambiadores catiónicos pueden calificarse como “ácidos fuertes”, cuando tienen unidos grupos funcionales aniónicos de ácidos fuertes (como el ácido sulfónico), mientras que aquellos que llevan iones carboxilo como grupos funcionales fijos son ácidos débiles. Los intercambiadores aniónicos son clasificados de manera semejante como bases fuertes o bases débiles, dependiendo de la constante de disociación de su grupo funcional. La capacidad de intercambio óptima de una resina puede ser alcanzada solo si los grupos funcionales son disociados totalmente.
3. Entrecruzamiento. Las cadenas de polímero de resinas de intercambio iónico son entrecruzadas a diferentes grados. Las resinas basadas en poliestireno son entrecruzadas usualmente con divinilbenceno (DVB) durante la polimerización. El grado de entrecruzamiento afecta algunas de las propiedades de la resina, como son:
  - a. Hinchamiento. Las resinas secas se hinchan considerablemente cuando son humedecidas. Resinas con un grado alto de entrecruzamiento se hinchan poco y son más rígidas. Resinas con entrecruzamiento bajo son más suaves, tipo gel e hinchan más. Un hinchamiento alto resulta en una transferencia de masa acelerada y en una velocidad de equilibrio rápido.
  - b. El entrecruzamiento reduce la flexibilidad de las cadenas de polímero y por lo tanto aumenta la selectividad para iones pequeños ya que son fáciles de acomodar dentro de la red del polímero.
4. Características de la partícula. Las resinas de intercambio iónico son producidas usualmente como esferas pequeñas (perlas), aunque son posibles otras formas (como cilindros pequeños). El tamaño, la forma y la porosidad interna de las partículas son importantes porque afectan la cinética de transferencia de masa y el rendimiento en columna.

### 1.3.3.2 Síntesis de intercambiadores iónicos

En general, los polímeros entrecruzados con grupos iónicos (intercambiadores iónicos) pueden ser obtenidos por dos vías: por tratamiento de un polímero pre-sintetizado, llamado precursor, con un reactivo apropiado para introducir los grupos deseados o por polimerización de un monómero que tenga los grupos funcionales requeridos. La ruta de formación predominante en la práctica, es la funcionalización de copolímeros precursores para su posterior aplicación. Sin embargo, la funcionalización adicional de copolímeros porosos no es recomendable en todos los casos. Pueden presentarse algunos problemas, como reacciones secundarias no deseadas, cambios en la estructura porosa como consecuencia de modificaciones químicas, etc. [11].

## 1.4 El problema del cromo (VI)

En la actualidad se ha incrementado el uso de metales pesados provocando la contaminación del ambiente con compuestos metálicos. Algunos de estos metales se pueden encontrar disueltos en el agua en forma de iones y por su composición química resultan altamente tóxicos para el ser humano; uno de estos elementos es el cromo [3].

Este elemento se puede encontrar como cromo metálico o en diversos estados de oxidación, principalmente trivalente, cromo (III) y hexavalente, cromo (VI). En la forma de cromo metálico se trata de un metal de transición con número atómico de 24, peso atómico de 52 g/mol, que pertenece a la familia VIB de la tabla periódica, es resistente a la corrosión, duro, quebradizo, de color blanco, es producido por el ser humano y no representa riesgos para la salud. El cromo (III) o trivalente es un nutriente esencial para organismos vivos, 100 veces menos tóxico que el cromo (VI), mientras que esta última es la forma más tóxica del metal [2].

El cromo hexavalente está presente en aguas residuales en forma de oxianiones como el dicromato  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{-2}$ , dicromato monoácido  $(\text{HCr}_2\text{O}_7)^{-1}$ , cromato  $(\text{CrO}_4)^{-2}$  y cromato monoácido  $(\text{HCrO}_4)^{-1}$ ; a un pH alto o neutral predomina los iones cromato y cromato monoácido, mientras que en medio ácido lo hacen el dicromato y dicromato monoácido [5]. Los estudios han comprobado que industrias como la del curtido del cuero, la fotográfica, la galvánica, las actividades mineras, de trituración, de soldado, la

fabricación de cemento y de acero inoxidable, se corre un alto riesgo de contraer enfermedades debido a la presencia de cromo (VI); ésto se debe a que se absorbe fácilmente por medio de la piel, los ojos y vías respiratorias; luego de que el cromo (VI) se encuentra en el cuerpo, es tomado por los eritrocitos e integrado a otras células, ya que puede atravesar las membranas celulares. Dentro de la célula es reducido a cromo (V), (IV), (III) y también forma radicales libres de hidroxilo u oxígeno. Todas estas sustancias pueden alterar el ADN y los cromosomas del organismo [6].

Las consecuencias de lo anterior se encuentran reportadas en trabajos que asocian la inhalación de este elemento con la afectación e irritación de las vías aéreas superiores, insuficiencia respiratoria, efectos renales y perforaciones en el tabique nasal. Respecto a los efectos por la ingestión de cromo (VI) disuelto en agua, residentes de una ciudad de China comentan haber padecido úlceras orales, diarrea, dolor abdominal, indigestión y vómito. Estudios en animales han reportado una variedad de efectos por exposición a esta sustancia, incluyendo perforación del tabique nasal, muerte celular (necrosis), daños a los bronquios, cambios en el peso de los pulmones, en tráquea, en ganglios, daño al bazo e hígado, ulceraciones en estómago y mucosa intestinal. Además de todos esto, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC del inglés International Agency to Search on Cancer), ha clasificado al cromo (VI) como un cancerígeno [5].

#### **1.4.1 Marco Regulatorio**

En México las descargas de aguas residuales se encuentran reguladas por la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), por medio de la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. De acuerdo a esta norma las aguas residuales se definen como “aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos,... y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas”. En este documento el cromo se incluye dentro de los metales pesados y cianuros, los cuales “en concentraciones por encima de determinados límites pueden producir efectos negativos en la salud humana, flora o fauna”. La concentración

de algunos contaminantes, entre ellos el cromo, para las descargas de aguas residuales a aguas y bienes nacionales, no debe exceder el valor indicado como límite máximo permisible en la tabla 1.1 [34].

**Tabla 1.1** Límites máximos permisibles para metales pesados y cianuros.

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA METALES PESADOS Y CIANUROS																				
PARÁMETROS (*)  (miligramos por litro)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO		HUMEDALES NATURALES (B)	
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)			
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.05	0.1	0.1	0.2
Cianuros	1.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0
<b>Cromo</b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>1</b>	<b>1.5</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>	<b>0.5</b>	<b>1.0</b>
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Plomo	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1	0.2	0.4	5	10	0.2	0.4
Zinc	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20	10	20

En la primera columna de esta tabla se establece el contaminante así como las unidades de concentración que son miligramos por litro (mg/L) equivalentes a partes por millón (ppm). En la parte superior de las filas se establece el cuerpo receptor al que corresponde el límite máximo permisible así como su uso. Se diferencia en cada columna el promedio mensual (P.M.) del promedio diario (P.D.). El promedio mensual se obtiene a partir del análisis de dos mezclas compuestas tomadas en un período de un mes, que se ponderan con el caudal correspondiente, mientras el promedio diario se define como el valor que resulta del análisis de una muestra compuesta, que es la mezcla de muestras que se toman en diferentes momentos de un día normal de operación. Por ejemplo las aguas residuales vertidas en ríos que se usan para riego

agrícola deben presentar una concentración máxima de 1.0 ppm de cromo de promedio mensual y 1.5 ppm de promedio diario.

Por otra parte la norma NOM-002-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal que aplica para descargas domésticas, pluviales y generadas por la industria. Esta norma define las aguas residuales de manera similar a la anterior e incluye la definición de aguas residuales de proceso que son las “resultantes de la producción de un bien o servicio”. En la tabla 1.2 que se muestra en la siguiente página se observan los límites máximos permisibles establecidos por la norma mencionada para algunas sustancias, entre ellas el cromo [7].

En la primera columna se indican las unidades de los valores, es decir miligramos por litro (mg/L) equivalentes a partes por millón (ppm) y se presentan diversos compuestos, entre ellos al cromo (VI). En la tercera y cuarta columna se especifican los límites máximos permisibles de “Promedio Mensual” y “Promedio diario”, cuya definición ya ha sido mencionada. Por último la cuarta columna denominada “Instantáneo”, se refiere a valores que resultan de un análisis realizado a una muestra de agua residual, tomada de manera aleatoria o al azar.

**Tabla 1.2** Límites máximos permisibles para aguas residuales establecidos por la norma NOM-002-SEMARNAT-1996 [7]

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES			
PARÁMETROS (miligramos por litro, excepto cuando se especifique otra)	Promedio Mensual	Promedio Diario	Instantáneo
Grasas y Aceites	50	75	100
Sólidos Sedimentables (mililitros por litro)	5	7.5	10
Arsénico total	0.5	0.75	1
Cadmio total	0.5	0.75	1
Cianuro total	1	1.5	2
Cobre total	10	15	20
Cromo hexavalente	0.5	0.75	1
Mercurio total	0.01	0.015	0.02
Níquel total	4	6	8
Plomo total	1	1.5	2
Zinc total	6	9	12

Es importante denotar que esta última norma se refiere exclusivamente al vertido de aguas residuales en sistemas de alcantarillado y municipales, mientras que la primera norma mencionada es para el vertido de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, tales como corrientes, depósitos naturales de agua (lagos, lagunas, etc.), presas, causes, zonas marinas entre otros.

El análisis de contenido de cromo (VI) para aguas residuales, debe realizarse de acuerdo a lo establecido por la Secretaría de Economía (SE) en la norma NMX-AA-044-SCFI-2014; aplica para aguas naturales, salinas, potables, residuales y residuales tratadas, en México. De acuerdo a este documento, el cromo hexavalente reacciona con la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido para formar un complejo de color rojo violeta, cuya concentración puede medirse espectrofotométricamente a 540 nm [8] (Ver anexo 1). El método se precisa en la parte experimental de la tesis.

#### **1.4.2 La remoción del cromo (VI)**

Se han desarrollado diversas tecnologías para llevar a cabo la remoción de los oxianiones de cromo (VI) de aguas residuales. La adsorción ha resultado ser de las técnicas más efectivas y prometedoras. Una variedad de adsorbentes poliméricos han sido sintetizados con este fin. Esto se debe a que son materiales que pueden adaptarse a procesos continuos, además de ser insolubles y regenerables, lo que implica poder usarlos durante varios años.

Por ejemplo, recientemente Muniyapan, et. al. [3] reportó la síntesis de un copolímero basado en acrilonitrilo (AN), divinilbenceno (DVB) y cloruro de vinilbenzoilo (VBC), al cual adicionó etilendiamina (ED) y protonó con ácido clorhídrico. La capacidad de adsorción del material fue de 125.51 mg de cromo (VI) por g de resina, valor comparable con el de resinas comerciales; además demostró que el polímero adsorbe mejor en medio ácido (pH de 2 y 4).

Pakade, et. al. [4] también realizó estudios con un polímero iónico funcionalizado, específico para la adsorción de cromo (VI). Primero preparó un copolímero lineal de 4-vinilpiridina (4-VP) y estireno, que cuaternizó (protonó) con 1,4-clorobutano. Luego hizo reaccionar el copolímero lineal con 2-vinilpiridina utilizando como agente entrecruzante

al dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA). Por último, el producto fue lixiviado con dicromato de amonio y lavado con ácido nítrico. Este material resultó tener una alta selectividad por los iones de cromo (VI) y una capacidad de remoción de 38 mg/g. El pH óptimo para la adsorción fue de 3, una vez más en medio ácido.

Por otra parte Ortiz, J. et. al. [2] sintetizó un copolímero poroso de 4-vinilpiridina (4-VP) y divinilbenceno (DVB), mediante polimerización en suspensión. Probó diferentes proporciones molares de ambos monómeros, encontrando una mayor capacidad de adsorción (10.33 mg de cromo (VI) por g de resina) para el material preparado con 0.90 mol de 4-VP y 0.10 mol de DVB, a un pH de 6.5. Posteriormente el mismo autor probó esta resina funcionalizada con grupos N-óxido, lo cual incrementó su capacidad de adsorción a 26.9 mg de cromo (VI) por g de resina. Además logró la regeneración del material utilizando cloruro de sodio como agente regenerante, esto durante diez ciclos de adsorción y desorción [10].

Danijela, et. al [11] reportó un estudio de una resina porosa comercial (“Reillex-425”) con un contenido de 0.75 mol en 4-vinilpiridina y 0.25 mol en divinilbenceno. El material mostró una capacidad de remoción de 26.52 mg de cromo (VI) por g de resina, además cabe mencionar que el autor realizó estos estudios de esta forma ya que la funcionalización del material puede provocar cambios en la estructura y área superficial del adsorbente.

Arslan, et.al. [9] por su parte, reportó la capacidad de adsorción de un polímero de 4-vinilpiridina (86.7 mg de cromo (VI) por g de resina). Además encontró que a un pH de 3 se tiene una mejor adsorción del cromo (VI).

## **1.5 Diseño experimental**

Muniyapan, et. al. [3] y Ortiz, et. al. [2] reportan la técnica de polimerización en suspensión para sintetizar resinas copoliméricas por lo que se propuso utilizar la técnica mencionada para la síntesis de resinas de este proyecto, ocupando alcohol polivinílico (PVA) como agente de suspensión [2] y AIBN como iniciador [2, 4]. Los monómeros que se eligieron para formar la matriz copolimérica fueron la 4-vinilpiridina (4-VP), ya que ha

sido reportada como componente de diversos adsorbentes de cromo (VI) [4, 10, 29] y el divinilbenceno (DVB), monómero adecuado para lograr el entrecruzamiento del material [2, 25], utilizando como porógenos la mezcla de tolueno heptano [2].

La relación monomérica de 4-VP y del DVB para su funcionalización y alto grado de entrecruzamiento para optimizar las propiedades mecánicas de la resina resultante [17]. La relación de fase orgánica a fase acuosa es una característica importante para la polimerización en suspensión, de acuerdo a [18] puede variar de 1:4 a 1:10. Se eligió la última para lograr un mejor mezclado a baja agitación y lograr un tamaño de partículas deseado (aproximadamente de entre 0.4 y 0.8 mm) para evitar una alta caída de presión cuando se empaque el material de la columna.

La resina precursora se funcionalizará con diferentes reactivos, 1,3-propanosultona y yoduro de metilo, con el objetivo de cuaternizar el nitrógeno de la 4-VP y mejorar la capacidad de remoción de oxianiones de cromo (VI), como reportan Pakade, et. al. [4], Cardoso, et. al. [10] y Neagu, et. al. [28, 29]. Posteriormente se realizará la caracterización de los materiales precursor y funcionalizados.

## **Capítulo 2. Objetivos e hipótesis**

## 2.1 Objetivo general

Sintetizar resinas copoliméricas de 4-vinilpiridina con divinilbenceno para funcionalizarlas con 1,3-propanosultona y con yoduro de metilo y probar su capacidad de remoción en disoluciones de cromo (VI).

## 2.2 Objetivos particulares

- Sintetizar una resina precursora copolimérica porosa a partir de los monómeros 4-vinilpiridina y divinilbenceno, con una proporción molar de 60:40.
- Funcionalizar un lote de la resina sintetizada con 1,3-propanosultona y otro lote de la misma con yoduro de metilo.
- Caracterizar la resina precursora y funcionalizadas por medio de Espectroscopía Infrarroja (FT-IR), Análisis elemental y Análisis termogravimétrico (TGA).
- Determinar la cinética de adsorción del cromo (VI) por parte de las resinas sintetizadas.
- Determinar la capacidad de adsorción de cromo (VI) de las resinas sintetizadas.
- Analizar por medio de los modelos cinéticos de primer y segundo orden la adsorción del cromo (VI) por parte de las resinas sintetizadas.
- Analizar con las isotermas de Langmuir y Freundlich el equilibrio de adsorción del cromo (VI) por parte de las resinas sintetizadas.

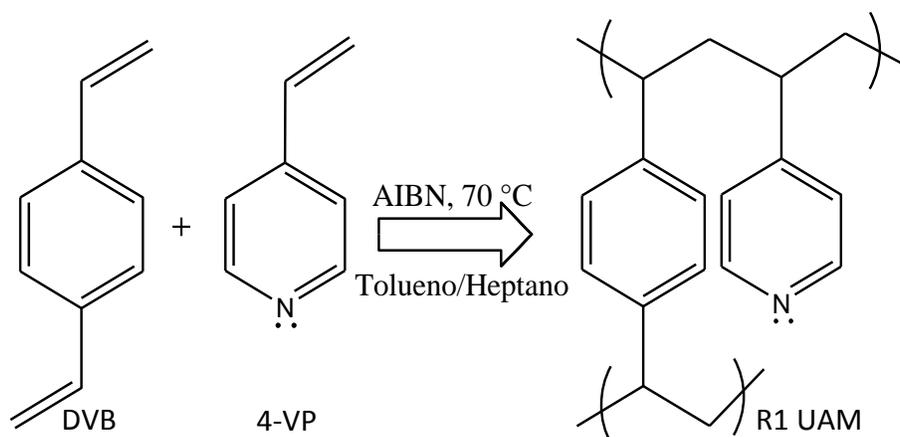
## 2.3 Hipótesis

Al funcionalizar una resina precursora de 4-vinilpiridina (4-VP) y divinilbenceno (DVB) con 1,3-propanosultona y con yoduro de metilo se logrará mejorar la capacidad de remoción del cromo (VI) de disoluciones acuosas por medio de un proceso de adsorción.

## **Capítulo 3. Parte experimental**

### 3.1 Síntesis de la resina precursora R1 UAM

A un reactor de 1L provisto de un agitador mecánico, de un refrigerante y una entrada para el gas nitrógeno, se adicionó 120 mL de agua desionizada, 12 mL de porógenos (heptano:tolueno 1:1), 1 % de AIBN, 1 % de PVA y una relación de 60:40 mol de 4-vinilpiridina (4-VP) y divinilbenceno (DVB). Se calentó a 70 °C a 120 rpm durante 18 horas. Una vez concluido ese tiempo, se decantó la fase líquida y las perlas formadas se lavaron varias veces con metanol, hasta que los lavados fueron transparentes. Se secaron en una estufa de vacío por 48 horas. Al producto se llamó R1 UAM. Ver figura 3.1.



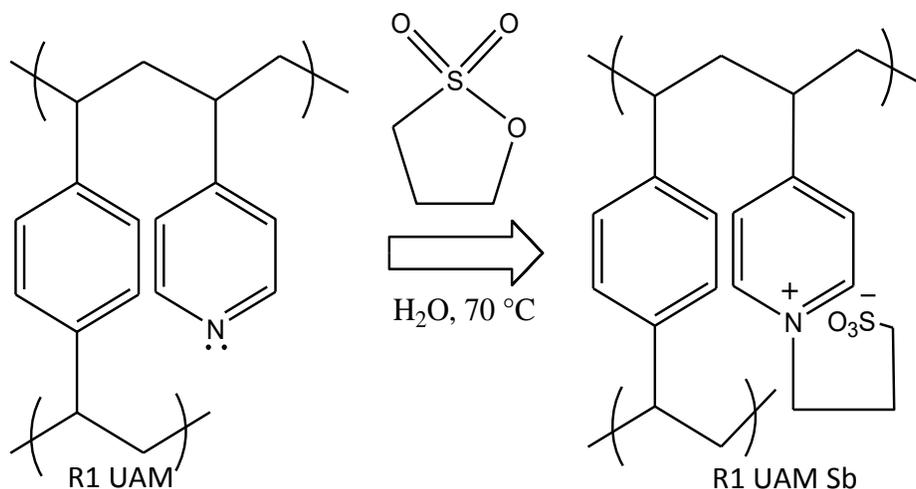
**Figura 3.1.** Síntesis de la resina R1 UAM: copolimerización de divinilbenceno (DVB) y 4-vinilpiridina (4-VP) en una relación molar 40:60.

### 3.2 Funcionalización de la resina R1 UAM

La resina precursora R1 UAM se trató con 1,3-propanosultona para introducir un grupo zwitteriónico en la matriz copolimérica. Ver figura 3.2. Otro lote de R1 UAM se trató con yoduro de metilo para lograr cuaternizar al nitrógeno de la 4-VP. Ver figura 3.3.

#### 3.2.1 Funcionalización con 1,3-propanosultona

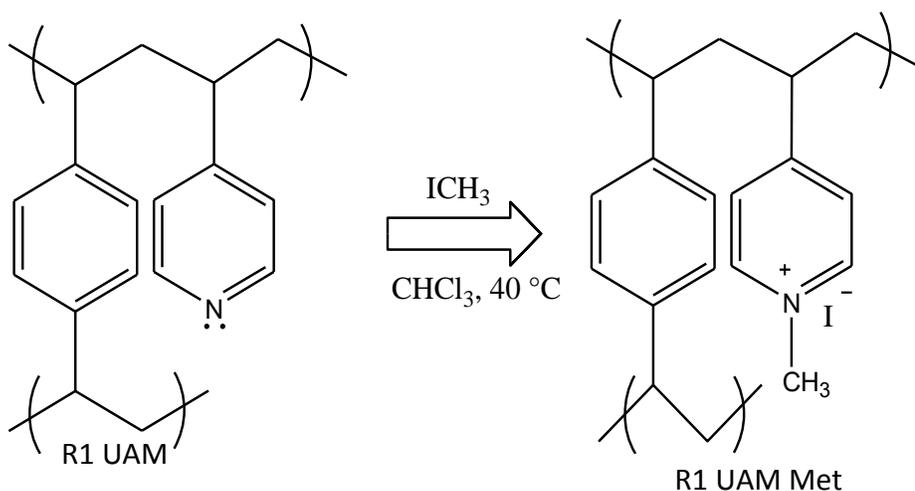
Se colocaron 25 g. de resina precursora R1 UAM con 21 g de 1,3-propanosultona en 500 mL de agua durante 72 horas a 70 °C, con reflujo y agitación constante. El producto se filtró y lavó con acetona 5 veces. Por último, se secó el producto a 60 °C por tres días en un horno con extracción. Las partículas obtenidas se denominaron R1 UAM Sb. En la figura 3.2 se muestra el esquema de la funcionalización.



**Figura 3.2.** Funcionalización de la resina precursora R1 UAM con 1,3-propanosulfona.

### 3.2.2 Funcionalización con yoduro de metilo

Se puso a hinchar 5 g de resina R1 UAM a reflujo con 100 mL de cloroformo durante 24 horas a 40 °C con agitación constante, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. Posteriormente se agregaron 2.3 mL de yoduro de metilo para la funcionalización de la resina, que se llevó a cabo a reflujo, a una temperatura de 40 °C, bajo agitación constante y una atmósfera inerte de nitrógeno por 24 horas. El producto se filtró y lavó con cinco porciones de etanol. Por último, se secó a 60 °C por tres días en un horno con extracción. La resina funcionalizada con el yoduro de metilo se llamó R1 UAM Met. En la figura 3.3 se muestra el esquema de la reacción.



**Figura 3.3.** Funcionalización de la resina precursora R1 UAM con yoduro de metilo

### 3.3 Caracterización de resinas

Las resinas se caracterizaron por tres métodos: espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FT-IR), análisis elemental y análisis termogravimétrico. Además se midió el tamaño de las resinas con un microscopio óptico.

#### 3.3.1 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

Esta caracterización se realizó en el equipo “Perkin Elmer Spectrum 6X FT-IR System” considerando un intervalo de 4000 a 580  $\text{cm}^{-1}$ , escaneo de 16 veces, con una resolución de 5  $\text{cm}^{-1}$  y en unidades de transmitancia (%T).

#### 3.3.2 Análisis Elemental

El análisis elemental se realizó en el equipo “Series II CHNS/O Analyser 2400” de la marca “Perkin Elmer”. Se pesaron entre 2 y 3 mg de cada resina en pequeñas charolitas de aluminio, que fueron colocadas en el equipo, para determinar así el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en los materiales sintetizados.

Previo al análisis, fueron calculados los contenidos teóricos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de las resinas. Las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3 fueron planteadas para la resina R1 UAM suponiendo que es un copolímero formado por dos monómeros.

$$\%C = \frac{(x_1 n_{C,1} + x_2 n_{C,2}) M_C}{x_1 M_1 + x_2 M_2} * 100 \quad (3.1)$$

$$\%N = \frac{(x_1 n_{N,1} + x_2 n_{N,2}) M_N}{x_1 M_1 + x_2 M_2} * 100 \quad (3.2)$$

$$\%H = \frac{(x_1 n_{H,1} + x_2 n_{H,2}) M_H}{x_1 M_1 + x_2 M_2} * 100 \quad (3.3)$$

Donde los subíndices 1 y 2 se refieren al DVB y a la 4-VP, respectivamente, %C, %N y %H es el porcentaje en peso del elemento correspondiente,  $x$  es la fracción mol del monómero indicado por el subíndice,  $M$  es la masa atómica o molecular, del átomo o monómero indicado por el subíndice y  $n_{i,j}$  es el número de átomos del elemento  $i$  presentes en el monómero  $j$ . Todos estos parámetros se presentan en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Características de los monómeros presentes en la resina R1 UAM

Monómero	M (g/mol)	x	No de átomos		
			C	H	N
DVB	130.19	0.4	10	10	0
4-VP	105.14	0.6	7	7	1

Si el número de átomos de nitrógeno presentes en el DVB es igual a cero ( $n_{N,1}=0$ ), la ecuación 3.2 se reduce como se indica.

$$\%N = \frac{x_2 n_{N,2} M_N}{x_1 M_1 + x_2 M_2} * 100 \quad (3.4)$$

Para las resinas funcionalizadas se consideró que toda la 4-VP de la resina precursora, reaccionó con la 1,3-propanosultona y con el yoduro de metilo. Las ecuaciones 3.5, 3.6 y 3.7 permitieron determinar el contenido teórico de carbono, hidrógeno y nitrógeno de R1 UAM Met y R1 UAM Sb, mientras que la ecuación 3.8 el contenido de azufre de la R1 UAM Sb, ya que sólo esta contiene azufre.

$$\%C = \frac{(x_1 n_{C,1} + x_3 n_{C,3}) M_C}{x_1 M_1 + x_3 M_3} * 100 \quad (3.5)$$

$$\%N = \frac{(x_1 n_{N,1} + x_3 n_{N,3}) M_N}{x_1 M_1 + x_3 M_3} * 100 \quad (3.6)$$

$$\%H = \frac{(x_1 n_{H,1} + x_3 n_{H,3}) M_H}{x_1 M_1 + x_3 M_3} * 100 \quad (3.7)$$

$$\%S = \frac{(x_1 n_{S,1} + x_3 n_{S,3}) M_S}{x_1 M_1 + x_3 M_3} * 100 \quad (3.8)$$

En donde el subíndice 3 se refiere a 4-VP unida a 1,3-propanosultona (4-VP-Sb) o a yoduro de metilo (4-VP-Met), para las resinas R1 UAM Sb y R1 UAM Met, respectivamente y  $\%S$  al contenido de azufre de la resina R1 UAM Sb. Las demás variables se definieron anteriormente. Los parámetros de estas ecuaciones se presentan en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Características teóricas de las resinas R1 UAM Sb y R1 UAM Met

Componente	M (g/mol)	x	No de átomos			
			C	H	N	S
DVB	130.19	0.4	10	10	0	0
4-VP-Sb	227.28	0.6	10	13	1	1
4-VP-Met	247.14	0.6	8	11	1	0

El número de átomos de nitrógeno presentes en el divinilbenceno es igual a cero ( $n_{N,1}=0$ ). También el número de átomos de azufre presentes en el divinilbenceno es cero ( $n_{S,1}=0$ ), por lo que las ecuaciones 3.6 y 3.8 se reducen como sigue.

$$\%N = \frac{x_3 n_{N,3} M_N}{x_1 M_1 + x_3 M_3} * 100 \quad (3.9)$$

$$\%S = \frac{x_3 n_{S,3} M_S}{x_1 M_1 + x_3 M_3} * 100 \quad (3.10)$$

De esta manera se pudo conocer el contenido teórico de los elementos mencionados en los materiales sintetizados, que se presentan en la sección de análisis de resultados.

### 3.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en el equipo “Perkin Elmer Analyzer Pyris 1 TGA”, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en el intervalo de 20 a 790°C, con una atmósfera inerte de nitrógeno.

### 3.4 Pruebas de adsorción

En estas pruebas se pusieron en contacto cada una de las resinas sintetizadas con disoluciones de cromo (VI), preparadas con dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) a diferentes concentraciones. Luego de un tiempo, se separaron las fases por medio de filtración y se determinó la cantidad de cromo (VI) remanente en la fase líquida por medio de espectroscopía UV-Vis y una curva de calibración.

### 3.4.1 Curva de calibración de cromo (VI)

La construcción de la curva de calibración se realizó de acuerdo a la norma NMX-AA-044-SCFI-2014 [8].

Se preparó una disolución madre a 500 ppm de cromo (VI), aforando con agua desionizada 0.1414 g de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) a 100 mL. De la disolución madre se tomó 1 mL que fue aforado con agua a 100 mL, para obtener la *disolución de trabajo* a 5 ppm de cromo (VI). También se preparó una disolución de 25 mL de difenilcarbazida con 0.1250 g de 1,5-difenilcarbazida y acetona, además una disolución de ácido sulfúrico 3 M de un litro que se preparó con 160 mL de ácido sulfúrico al 98 %.

Con la disolución de trabajo se prepararon las disoluciones de calibración (patrones), aforando con agua desionizada los volúmenes indicados por la tabla 3.3. De cada estándar se tomaron 50 mL a los que se agregaron 0.5 mL de ácido sulfúrico 3 M, respectivamente, para lograr el pH establecido por la norma:  $2.0 \pm 0.5$  [8]. A estas últimas disoluciones se les agregó 1 mL de la disolución de difenilcarbazida (previamente preparada), dejando reposar por 5 minutos y midiendo enseguida la absorbancia en el equipo Cary 8454 UV-Vis de la marca Agilent Technologies a una longitud de onda de 540 nm.

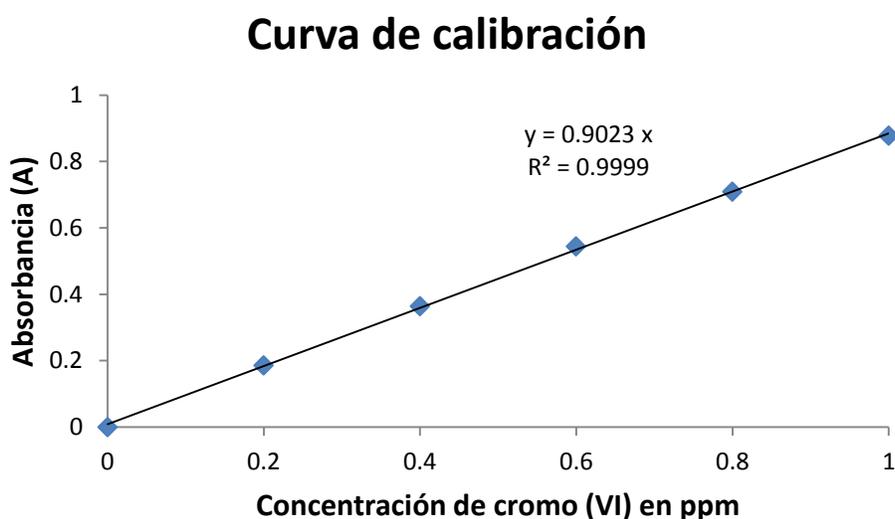
**Tabla 3.3.** Preparación de patrones para la curva de calibración

Concentración de patrón (ppm de Cr VI)	Volumen requerido de disolución de trabajo (mL)	Volumen de aforo (mL)	pH sin $H_2SO_4$ 3 M	pH con $H_2SO_4$ 3 M
1	20	100	6.04	1.78
0.8	16	100	6.09	2.42
0.6	12	100	6.19	2.23
0.4	8	100	6.00	1.74
0.2	4	100	5.40	1.79

La curva de calibración se construyó graficando la concentración de las disoluciones de cromo (VI), contra su absorbancia; los datos se muestran en la tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Absorbancia de patrones preparados para la curva de calibración

Concentración de patrones (ppm de Cr VI)	Absorbancia (A)
1	0.8776
0.8	0.7085
0.6	0.544
0.4	0.3643
0.2	0.1858



**Figura 3.4.** Curva de calibración para la determinación de cromo (VI) a 580 nm

A partir de la curva de calibración de la figura 3.4, se determinó por regresión lineal la ecuación 3.11, considerando que debe pasar por el origen.

$$A = 0.9023 C \quad (3.11)$$

Donde  $C$  es la concentración de cromo (VI) en ppm y  $A$  la absorbancia determinada por espectrofotometría UV-Vis. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de la curva patrón fue de 0.9999. A partir de la expresión 3.11 se puede despejar a la concentración  $C$ , para poder determinar el contenido de cromo (VI) de una disolución a partir de su absorbancia leída en el espectrofotómetro UV-Vis.

$$C = 1.1083 A \quad (3.12)$$

Con la curva de calibración se pudo conocer el contenido de cromo (VI) de disoluciones de concentración desconocida, siguiendo una metodología de preparación de muestras similar a la establecida en la norma NMX-AA-044-SCFI-2014 [8].

Se aforó con agua desionizada una alícuota (de volumen conveniente) de la disolución problema a 100 mL; se ajustó el pH de la dilución preparada al intervalo de entre 1.5 y 2.5 utilizando ácido sulfúrico 3 M (1 mL por 100 mL de dilución); se agregó difenilcarbazida (2 mL por 100 mL de dilución) a la dilución, se mezcló y dejó reposar durante 5 minutos. Se fijó la longitud de onda del espectrofotómetro a 540 nm y se realizó la lectura de absorbancia correspondiente. La absorbancia leída debió sustituirse en la ecuación 3.12 para obtener la concentración de la dilución realizada. Finalmente para determinar la concentración de la disolución problema se debió considerar la dilución realizada por medio de la ecuación 3.13.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (3.13)$$

Donde  $C_1$  es la concentración de la disolución problema en ppm,  $V_1$  el volumen de la alícuota en mL,  $C_2$  la concentración determinada con la ecuación 3.23 y  $V_2$  el volumen de aforo (100 mL). Al despejar  $C_1$  de la ecuación 3.13 se obtuvo la ecuación 3.14, la cual permitió determinar la concentración de la disolución problema.

$$C_1 = C_2 * \frac{V_2}{V_1} \quad (3.14)$$

De esta manera se determinó el contenido de cromo (VI) de las disoluciones empleadas en las pruebas de adsorción de las resinas.

### 3.4.2 Pruebas cinéticas a pH de 4.5

En este experimento se pusieron en contacto disoluciones de 100 ppm de cromo (VI) con las resinas sintetizadas (R1 UAM, R1 UAM Sb y R1 UAM Met), durante tiempos determinados y a un pH de 4.5. Luego fueron separadas las fases por filtración y determinada la cantidad remanente de cromo (VI) de la fase líquida por medio de espectrofotometría UV-Vis. En las tablas 3.5, 3.6 y 3.7, se observan las condiciones del experimento para cada resina sintetizada.

**Tabla 3.5.** Cinética de adsorción para la resina R1 UAM

Muestra	Tiempo de contacto (min)	Concentración inicial de Cr VI (ppm)	Volumen de disolución de Cr VI (mL)	Masa de resina R1 UAM (g)
1	1	100	10	0.1003
5	5	100	10	0.0996
10	10	100	10	0.0998
20	20	100	10	0.1002
60	60	100	10	0.1007

**Tabla 3.6.** Cinética de adsorción para la resina R1 UAM Sb

Muestra	Tiempo de contacto (min)	Concentración inicial de Cr VI (ppm)	Volumen de disolución de Cr VI (mL)	Masa de resina R1 UAM Sb (g)
1	1	99.71	10	0.1009
5	5	99.71	10	0.1057
10	10	99.71	10	0.0999
20	20	99.71	10	0.0997
60	60	99.71	10	0.1003

**Tabla 3.7.** Cinética de adsorción para la resina R1 UAM Met

Muestra	Tiempo de contacto (min)	Concentración inicial de Cr VI (ppm)	Volumen de disolución de Cr VI (mL)	Masa de resina R1 UAM Met (g)
1	1	99.9	10	0.1040
5	5	99.9	10	0.1023
10	10	99.9	10	0.1008
20	20	99.9	10	0.1007
60	60	99.9	10	0.0990

### 3.4.3 Pruebas cinéticas a un pH de 2

En estos experimentos se pusieron en contacto disoluciones de cromo (VI), con las resinas funcionalizadas (R1 UAM Sb y R1 UAM Met) durante diferentes tiempos y a un

pH de 2. Luego fueron separadas las fases por filtración y medida la cantidad remanente de cromo (VI) de la fase líquida. En las tablas 3.8 y 3.9, se observan las condiciones del experimento.

**Tabla 3.8.** Cinética a un pH de 2 para la resina R1 UAM Sb

Muestra	Tiempo de contacto (min)	Concentración inicial de Cr VI (ppm)	Volumen de disolución de Cr VI (mL)	Masa de resina R1 UAM Sb (g)
5	5	84.84	10	0.0993
10	10	84.84	10	0.0994
15	15	84.84	10	0.1018
20	20	84.84	10	0.1003
60	60	84.84	10	0.0998

**Tabla 3.9.** Cinética a un pH de 2 para la resina R1 UAM Met

Muestra	Tiempo de contacto (min)	Concentración inicial de Cr VI (ppm)	Volumen de disolución de Cr VI (mL)	Masa de Resina R1 UAM Met (g)
5	5	84.52	10	0.1025
10	10	84.52	10	0.1001
15	15	84.52	10	0.1001
20	20	84.52	10	0.1010
60	60	84.52	10	0.1059

### 3.4.4 Isotermas de adsorción

Para la determinación de las isotermas de adsorción, se pusieron en contacto las resinas R1 UAM Sb y R1 UAM Met, respectivamente, con disoluciones de cromo (VI) de diferentes concentraciones durante 72 horas, tiempo en el cual se consideró logrado el equilibrio de adsorción. Luego de ese tiempo se separaron las fases por filtración y se determinó la cantidad de cromo (VI) remanente en la fase líquida con espectrofotometría UV-Vis. En las tablas 3.10 y 3.11 se observan las condiciones de estos experimentos.

**Tabla 3.10.** Experimento de equilibrio de adsorción para la resina R1 UAM Sb

Muestra	Concentración inicial de Cr VI (ppm)	Volumen de disolución (mL)	Masa de resina R1 UAM Sb (g)
1	100	10	0.1003
2	200	10	0.1002
3	300	10	0.1002
4	400	10	0.1046
5	500	10	0.1007
6	600	10	0.1004
8	800	10	0.1002
10	1000	10	0.1008

**Tabla 3.11.** Experimento de equilibrio de adsorción para la resina R1 UAM Met

Muestra	Concentración inicial de Cr VI (ppm)	Volumen de disolución (mL)	Masa de resina R1 UAM Met (g)
1	100	10	0.1017
2	200	10	0.1043
3	300	10	0.1038
4	400	10	0.0998
5	500	10	0.1035
6	600	10	0.0998
8	800	10	0.1040
10	1000	10	0.0984

### 3.4.5 Regeneración de la resina R1 UAM Sb

Un gramo de la resina R1 UAM Sb se empacó en una columna utilizando como soporte algodón. Luego se agregó agua para el hinchamiento del material empacado. La resina se activó haciendo pasar a través de la columna 50 mL de ácido clorhídrico 1M. En seguida se retiró el exceso de ácido, de la resina, haciendo pasar a través de ella 10 mL de agua desionizada. Posteriormente se hicieron pasar 40 mL de cromo (VI) a 500 ppm, lo cual equivale a 20 mg del metal, a través del sistema descrito, todo esto en base a lo realizado por Cardoso, et. al. [10]. Para comprobar la adsorción del cromo (VI)

sobre el material empacado, se tomaron muestras del eluyente y se cuantificó su contenido de cromo (VI) por medio de espectrofotometría UV-Vis.

Luego de pasar la disolución de cromo (VI) a través de la columna empacada, se adicionaron 40 mL de cloruro de sodio al 5 % para comprobar la capacidad de regeneración de la resina R1 UAM Sb, tomando alícuotas de 10 mL del eluyente para determinar el porcentaje de recuperación de cromo (VI) por espectrofotometría UV-Vis. Después se retiró el exceso del cloruro de sodio haciendo pasar 50 mL de agua desionizada a través del sistema. Debido a la baja recuperación de cromo (VI) luego de pasar cloruro de sodio por la columna, se probó un volumen de 40 mL de hidróxido de sodio al 5 % como agente regenerante, midiendo por espectrofotometría UV-Vis la recuperación del cromo (VI) y lavando el exceso de hidróxido con 50 mL de agua desionizada. Nuevamente se determinó una baja recuperación del metal por lo que se hizo pasar a través de la columna empacada de resina R1 UAM Sb 40 mL de ácido sulfúrico 3 M. Al eluyente se le determinó la recuperación del cromo (VI) por espectrofotometría UV-Vis. Se probaron estos agentes regenerantes ya que diversos autores reportan el cloruro de sodio, hidróxido de sodio y algunos ácidos como el ácido corhídrico y nítrico [4, 10].

Otra prueba de regeneración se relizó a la resina R1 UAM Sb que se utilizó en una de las pruebas cinéticas en la que se adsorbió cromo (VI). Luego de filtrarse se le adicionaron alrededor de 20 mL de hidróxido de amonio al 28 % y se verificó solo cualitativamente la recuperación del metal.

De manera similar luego de realizar pruebas cinéticas con la resina R1 UAM Met y filtrar el material se adicionaron 10 mL de cloruro de sodio y se verificó la recuperación de cromo (VI) de manera cualitativa.

## **Capítulo 4. Presentación y análisis de resultados**

#### 4.1 Síntesis de la resina precursora R1 UAM

La resina precursora R1 UAM se obtuvo en forma de esferas con un diámetro de entre 0.4 y 0.8 mm (figuras 4.1 y 4.2). La forma de la resina se atribuye a la técnica de polimerización utilizada (polimerización en suspensión); Muniyapan, et. al. [3] utilizó también dicha técnica y obtuvo partículas con forma esférica de 0.28 mm de diámetro; de manera similar Ortiz, J. et. al. [2] sintetizó partículas esféricas de 68  $\mu\text{m}$  de diámetro, a través de la técnica de polimerización en suspensión.



**Figura 4.1.** Resina R1 UAM



**Figura 4.2.** Tamaño de la resina R1 UAM (escala 1 mm)

#### 4.2 Funcionalización de la resina R1 UAM

En la tabla 4.1 se presentan los materiales sintetizados mediante funcionalización a partir de la resina precursora R1 UAM.

**Tabla 4.1.** Resinas precursora y sus funcionalizaciones

Resina precursora	Funcionalización	Resina funcionalizada
R1 UAM	1,3-propanosultona	R1 UAM Sb
R1 UAM	Yoduro de metilo	R1 UAM Met

##### 4.2.1 Funcionalización con 1,3-propanosultona

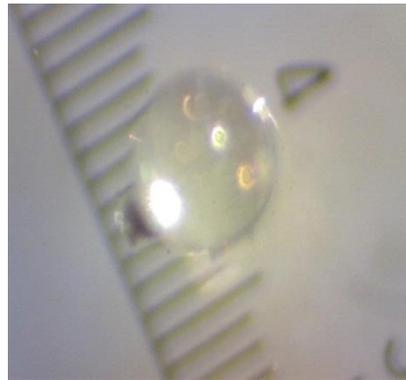
Al funcionalizar el copolímero precursor R1 UAM con 1,3 propanosultona se obtuvo la resina R1 UAM Sb, que mantuvo un tamaño de partícula de entre 0.4 y 0.8 mm y la forma esférica, como se observa en las figuras 4.3 y 4.4.

#### 4.2.2 Funcionalización con yoduro de metilo

Al funcionalizar el copolímero precursor R1 UAM con yoduro de metilo se obtuvo la resina R1 UAM Met, que mantuvo un tamaño de partícula de entre 0.4 y 0.8 mm y la forma esférica. Además el material se tornó de color amarillo como se observa en las figuras 4.5 y 4.6, lo cual se atribuye a la presencia de yodo.



**Figura 4.3.** Resina R1 UAM Sb



**Figura 4.4.** Tamaño de la resina R1 UAM Sb, escala: 0.1 mm.



**Figura 4.5.** Resina R1 UAM Met



**Figura 4.6.** Tamaño de la resina R1 UAM Met, escala 0.1 mm.

### 4.3 Caracterización de resinas

A los materiales sintetizados se les determinó la estructura química, la proporción de monómeros incorporados, el porcentaje de funcionalización (para R1 UAM Sb y R1 UAM Met) y la resistencia térmica, por medio de las técnicas de espectroscopía infrarroja (FT-IR), análisis elemental y análisis termogravimétrico.

#### 4.3.1 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

En la figura 4.7 se muestra el espectro de la resina R1 UAM, copolímero formado por los monómeros divinilbenceno (DVB) y 4-vinilpiridina (4-VP). Las bandas de los enlaces C=N y C=C, de la 4-VP se localizan en el espectro a 1600, 1582, 1494 y 1416  $\text{cm}^{-1}$  [2,11], mientras que a 1325  $\text{cm}^{-1}$  se localiza una banda atribuida al estiramiento del enlace C-N del mismo monómero. El enlace C-H de los anillos aromáticos sufre varios tipos de vibración: estiramiento y flexión, dentro y fuera del plano; las bandas características de estas vibraciones se localizan a 3026, 995 y 910  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [21, 11]. La presencia del anillo bencénico disustituido se localiza a 822  $\text{cm}^{-1}$  [11]. Las bandas a 2925 y 1452  $\text{cm}^{-1}$  son características del enlace C-H de la cadena alifática [2], mientras la vibración a 1224  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la flexión en el plano del enlace C-C, también de la cadena alifática [25].

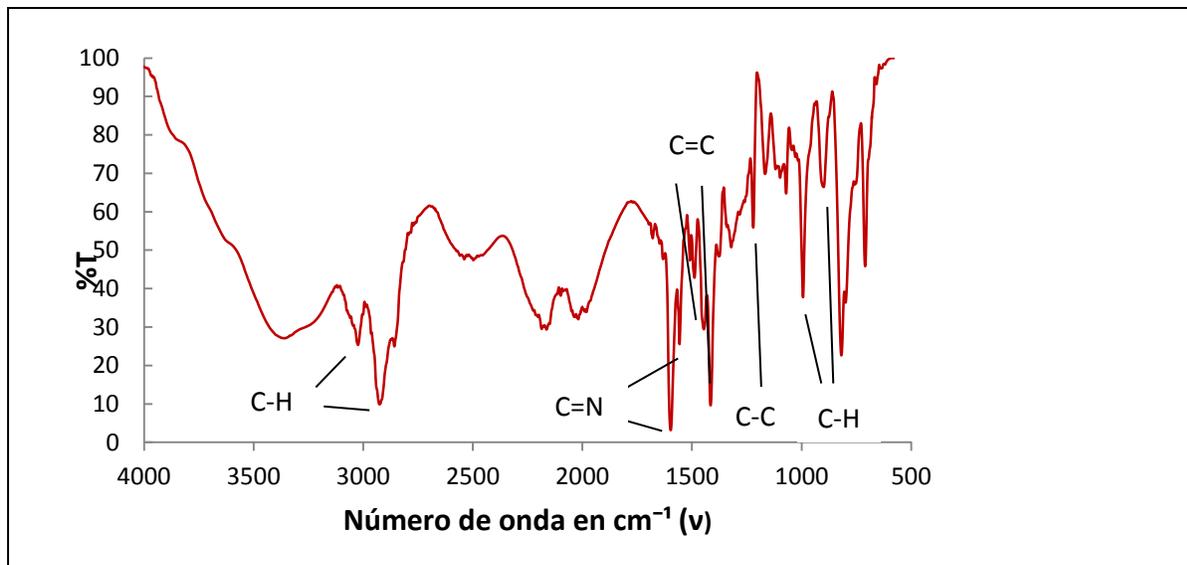
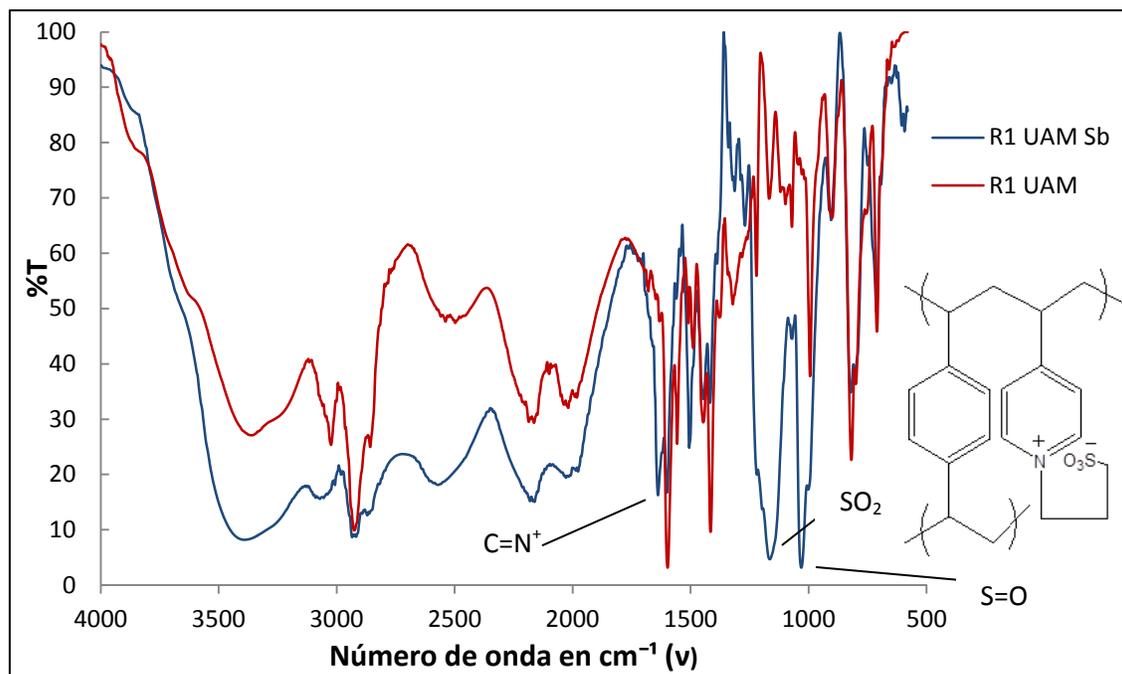


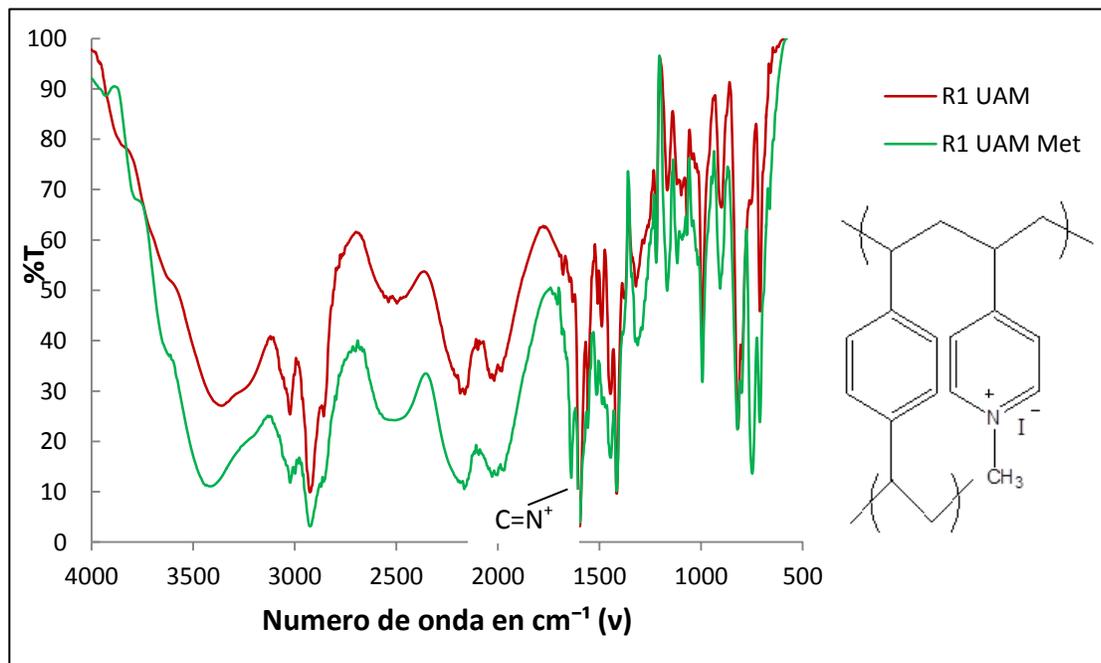
Figura 4.7. Espectro FTIR de la resina precursora R1 UAM

En el espectro de la resina R1 UAM Sb (figura 4.8) se observan dos bandas de gran intensidad a 1168 y 1027  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuyen a la vibración de estiramiento simétrico del grupo  $\text{SO}_2$  y al estiramiento de los enlaces  $\text{S}=\text{O}$ , respectivamente [21]. La vibración del enlace  $\text{C}=\text{N}$  de la 4-VP se desplazó de 1600 a 1640  $\text{cm}^{-1}$  debido a la funcionalización de la resina. Pakade, et. al. [4] observó también este desplazamiento de 1600 a 1636  $\text{cm}^{-1}$  ya que también cuaternizó el nitrógeno de la 4-VP. Todo esto confirma la unión de la 1,3-propanosultona sobre el nitrógeno de la 4-VP de la resina precursora. La matriz de la resina funcionalizada con 1,3-propansultona (R1 UAM Sb) se clasificó como polizwitteriónica, ya que contiene en su estructura química cargas positivas fijas y negativas fijas que se neutralizan mutuamente; por lo tanto a un pH bajo pudo adsorber iones negativos, como los oxianiones de cromo (VI), dicromato  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{-2}$  y dicromato monoácido  $(\text{HCr}_2\text{O}_7)^{-1}$ , mientras que a un pH alto se espera sea capaz de adsorber iones positivos [12].



**Figura 4.8.** Espectro FTIR comparativo entre las resinas R1 UAM y R1 UAM Sb

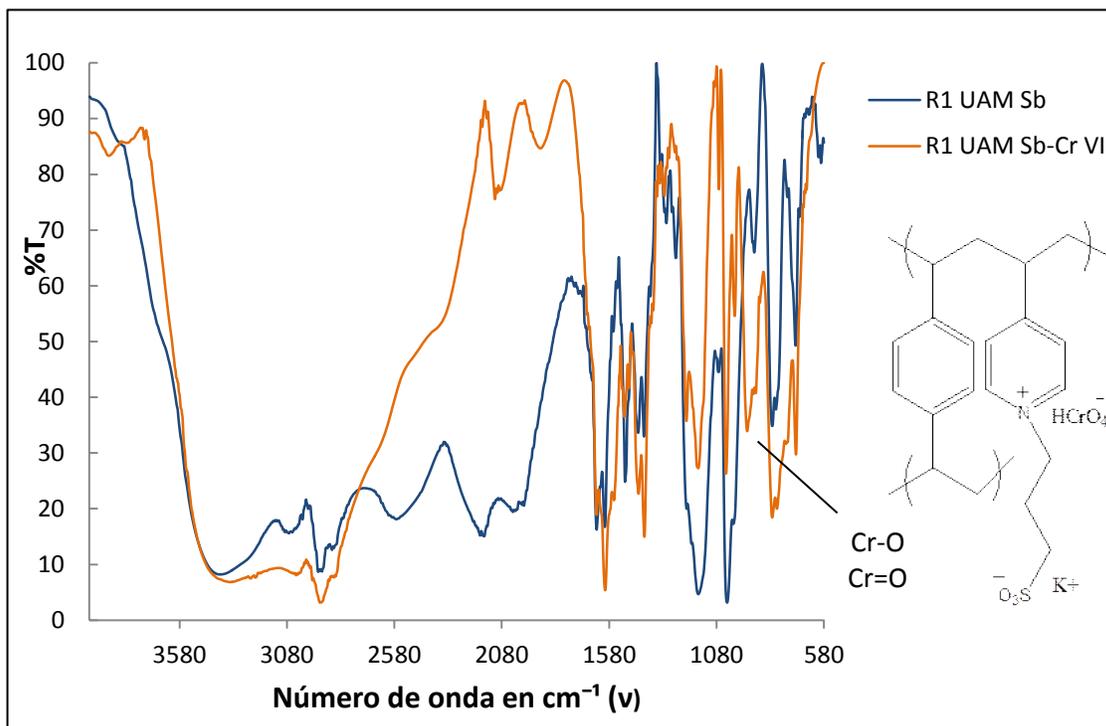
En el espectro de la resina R1 UAM Met (figura 4.9) se observa la división de la señal del enlace C=N en dos bandas, 1640 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ ; la primera señal indica la unión del yoduro de metilo sobre el nitrógeno de la 4-VP [4], mientras que la segunda señal implica grupos de 4-VP sin funcionalizar<sup>1</sup>. La funcionalización parcial de la resina se confirmó por medio de análisis elemental. Este material de acuerdo a su estructura química se clasificó como un polication, ya que contiene cargas positivas fijas neutralizadas por cargas móviles negativas (iones  $\text{I}^-$ ), por lo que pudo ser capaz de adsorber iones negativos, como los oxianiones que forma el cromo (VI) cuando se encuentra en disolución [12].



**Figura 4.9.** Espectro FTIR comparativo entre las resinas R1 UAM y R1 UAM Met

<sup>1</sup> Cabe mencionar que el espectro de la resina R1 UAM Sb también mostró esta división en la señal del C=N, pero en menor intensidad, lo cual implicó una funcionalización parcial, pero mayor respecto a la resina R1 UAM Met.

La técnica de espectroscopía infrarroja (FT-IR) permitió además de caracterizar las resinas sintetizadas, observar la adsorción de cromo (VI), ver la figura 4.10, donde se comparan los espectros de la resina R1 UAM Sb antes y después de las pruebas de adsorción. El estiramiento de enlaces metal-oxígeno (M=O) se localizan en la región de 1110 a 850  $\text{cm}^{-1}$  [21]. En el espectro de la resina R1 UAM Sb (figura 4.10), después de estar en contacto con disoluciones de cromo (VI), se observa una nueva señal a 941  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a la presencia del dicromato monoácido ( $\text{HCrO}_4^-$ ) en la resina. Una banda similar encontró Ortiz, J. et. al. [2] a 943  $\text{cm}^{-1}$  que atribuyó a los enlaces Cr-O y Cr=O, indicando que las especies de cromo (VI) fueron adsorbidas sobre la superficie en los átomo de nitrógeno de la 4-VP. Pakade, et. al. [4] señala que estas bandas se localizan entre 900 y 778  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 4.10.** Espectro FTIR de la resina R1 UAM Sb antes y después de estar en contacto con las disoluciones de cromo (VI)

### 4.3.2 Análisis Elemental

En la tabla 4.2 se contrastan los porcentajes en peso experimentales (determinados por análisis elemental) y teóricos de los elementos C, H, N y S en las resinas sintetizadas. Los valores teóricos fueron calculados como se describió en el capítulo 3.

**Tabla 4.2.** Resultados de análisis elemental: contenido de C, H, N y S de las resinas precursora (R1 UAM), y funcionalizadas (R1 UAM Sb y R1 UAM Met)

Resina	%C		%H		%N		%S	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
R1 UAM	84.27	85.45	6.79	7.12	6.29	7.29	-	-
R1 UAM Sb	67.50	65.71	7.12	6.36	4.57	4.14	6.48	9.46
R1 UAM Met	62.42	55.36	5.51	5.45	4.49	3.91	-	-

En la resina precursora (R1 UAM) el contenido de nitrógeno resultó menor al valor teórico, lo cual podría significar que la 4-VP se incorporó menos de lo esperado al copolímero. Para determinar la fracción molar real de los monómeros en la resina R1 UAM se planteó y resolvió un sistema de ecuaciones.

La suma de las fracciones molares de los monómeros incorporados al copolímero debe ser igual a uno.

$$x_1 + x_2 = 1 \quad (4.1)$$

Donde  $x_1$  y  $x_2$  son las fracciones mol del DVB y la 4-VP, respectivamente. Por otra parte las ecuaciones 4.2 y 4.3 para conocer el contenido teórico de C y N, fueron divididas para completar un sistema de ecuaciones que permita determinar el contenido de DVB y 4-VP en el copolímero formado.

$$\%C = \frac{(x_1 n_{C,1} + x_2 n_{C,2}) M_C}{x_1 M_1 + x_2 M_2} * 100 \quad (4.2)$$

$$\%N = \frac{x_2 n_{N,2} M_N}{x_1 M_1 + x_2 M_2} * 100 \quad (4.3)$$

$$\frac{\%C}{\%N} = \frac{(x_1 n_{C,1} + x_2 n_{C,2}) M_C}{x_2 n_{N,2} M_N} \quad (4.4)$$

Donde %C y %N son los porcentajes en peso del carbono y nitrógeno de la resina R1 UAM, determinados por análisis elemental,  $n_{C,1}$  y  $n_{C,2}$  es el número de átomos de carbono en el DVB y la 4-VP, respectivamente,  $n_{N,2}$  es el número de átomos de nitrógeno en la 4-VP y  $M_C$ ,  $M_N$  es la masa atómica del carbono y nitrógeno respectivamente.

El sistema de ecuaciones lo forman las ecuaciones 4.1 y 4.4; al resolverlo para  $x_1$  y  $x_2$  se encuentran las expresiones 4.5 y 4.6 con las que se puede determinar el contenido de 4-VP y DVB en la resina precursora R1 UAM.

$$x_2 = \frac{n_{C,1}M_C}{n_{N,2}M_N \frac{\%C}{\%N} + n_{C,1}M_C - n_{C,2}M_C} \quad (4.5)$$

$$x_1 = 1 - x_2 \quad (4.6)$$

Así se calcularon fracciones mol de 0.46 y 0.54 de DVB y 4-VP, respectivamente, presentes en la resina precursora R1 UAM. La fracción mol de la 4-VP resultó menor a la esperada de 0.60, mientras que la del DVB es mayor a la esperada de 0.40. Esto implica que la 4-VP puesta en la reacción no se incorporó completamente al copolímero. Resultados similares obtuvo Ortiz, J. et. al. [2], al sólo incorporarse 80% de la 4-VP esperada, al copolímero que sintetizó. Esto podría explicarse si se considera el valor de las reactividades de los monómeros de 0.55 [2] lo cual implica la síntesis de un copolímero alternado con cantidades equimolares de monómero en su composición [18]. Otra posible explicación surge al comparar los puntos de ebullición de los monómeros; la 4-VP tiene un punto de ebullición que se encuentra en el intervalo de 62 a 65 °C mientras que el del DVB es 195 °C, así que pudo ocurrir arrastre del monómero más volátil, es decir de la 4-VP, por el flujo de nitrógeno y disminuir su fracción molar en el material obtenido [14].

En cuanto a las resina R1 UAM Sb el porcentaje en peso de azufre determinado por análisis elemental, es menor al valor teórico (tabla 4.2), lo que indica que no toda la 4-VP de la resina precursora se unió a la 1,3-propanosultona. En el caso de la resina R1 UAM Met el porcentaje de carbono es mucho mayor al esperado, lo cual podría indicar

que algún elemento de gran peso como el yodo se encuentra en menor proporción a la teórica, que a su vez implicaría que no toda la 4-VP reaccionó con el yoduro de metilo.

Para determinar el grado de funcionalización de las resinas R1 UAM Sb y R1 UAM Met reales, se plantearon y resolvieron dos sistemas de ecuaciones (uno por resina), considerando la presencia de tres componentes en el copolímero: DVB, 4-VP y 4-VP funcionalizada, ya sea con 1,3-propanosultona o yoduro de metilo.

Para ambas resinas funcionalizadas, se consideraron las ecuaciones 4.7 y 4.8 para el cálculo de porcentaje en peso de carbono y nitrógeno, mientras la ecuación 4.9 es exclusiva de la resina R1 UAM Sb para el cálculo de porcentaje en peso de azufre.

$$\%C = \frac{(x_1 n_{C,1} + x_2 n_{C,2} + x_3 n_{C,3}) M_C}{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3} * 100 \quad (4.7)$$

$$\%N = \frac{(x_1 n_{N,1} + x_2 n_{N,2} + x_3 n_{N,3}) M_N}{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3} * 100 \quad (4.8)$$

$$\%S = \frac{(x_1 n_{S,1} + x_2 n_{S,2} + x_3 n_{S,3}) M_S}{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3} * 100 \quad (4.9)$$

Donde los subíndices 1, 2 y 3 se refieren al DVB, a la 4-VP y a la 4-VP funcionalizada,  $x$  es la fracción molar del componente indicado por el subíndice,  $n_{C,1}$ ,  $n_{C,2}$  y  $n_{C,3}$ , es el número de átomos de carbono presentes en el componente correspondiente,  $n_{N,1}$ ,  $n_{N,2}$  y  $n_{N,3}$ , es el número de átomos de nitrógeno presentes en el componente correspondiente,  $n_{S,1}$ ,  $n_{S,2}$  y  $n_{S,3}$ , es el número de átomos de azufre presentes en el componente correspondiente,  $M_C$ ,  $M_N$  y  $M_S$ , es el peso atómico del carbono, nitrógeno y azufre, respectivamente y  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$ , es el peso molecular del componente correspondiente. Si se considera que el DVB no tiene átomos de nitrógeno ( $n_{N,1}=0$ ) y que el azufre sólo está presente en el componente funcionalizado, las ecuaciones 4.8 y 4.9 se reducen a las expresiones 4.10 y 4.11.

$$\%N = \frac{(x_2 n_{N,2} + x_3 n_{N,3}) M_N}{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3} * 100 \quad (4.10)$$

$$\%S = \frac{(x_3 n_{S,3}) M_S}{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3} * 100 \quad (4.11)$$

Se dividieron las ecuaciones 4.7 y 4.11 obteniendo la primera ecuación para conocer el grado de funcionalización de la resina R1 UAM Sb.

$$\frac{\%C}{\%S} = \frac{(x_1n_{C,1} + x_2n_{C,2} + x_3n_{C,3})M_C}{(x_3n_{S,3})M_S} \quad (4.12)$$

Por otra parte se sabe que la suma de las fracciones molares de los tres componentes presentes en el material es igual a uno.

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (4.13)$$

La fracción mol del DVB fue conocida por análisis previo ( $x_1=0.46$ ), con lo que se encontró un sistema de ecuaciones con dos incógnitas,  $x_2$  y  $x_3$ . Resolviendo el sistema por sustitución se encontraron las ecuaciones 4.14 y 4.15 que permitieron conocer el grado de funcionalización de la resina R1 UAM Sb.

$$x_3 = \frac{x_1n_{C,1}M_C + 0.54n_{C,2}M_C}{\frac{\%C}{\%S}n_{S,3}M_S + n_{C,2}M_C - n_{C,3}M_C} \quad (4.14)$$

$$x_2 = 0.54 - x_3 \quad (4.15)$$

Siguiendo un procedimiento similar se encontraron las ecuaciones 4.16 y 4.17 para la determinación del grado de funcionalización de la resina R1 UAM Met.

$$x_2 = \frac{x_1n_{C,1} + \left(\frac{M_N}{M_C} * \frac{\%C}{\%N} - n_{C,3}\right)(x_1 - 1)}{n_{C,3} - n_{C,2}} \quad (4.16)$$

$$x_3 = 1 - (x_1 + x_2) \quad (4.17)$$

En la tabla 4.3 se encuentra el grado de funcionalización de las resinas R1 UAM Sb y R1 UAM Met, calculado mediante las anteriores.

**Tabla 4.3.** Composición de cada una de las resinas sintetizadas

Resina	DVB		4-VP		4-VP funcionalizada		Porcentaje de Funcionalización
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	
R1 UAM	0.46	0.40	0.54	0.60	-	-	-
R1 UAM Sb	0.46	0.40	0.20	0.00	0.34	0.60	62.96
R1 UAM Met	0.46	0.40	0.23	0.00	0.31	0.60	57.20

En la resina funcionalizada con 1,3-propanosultona (R1 UAM Sb) se observó que el 62.96 % de la 4-VP presente en el copolímero R1 UAM se unió al reactivo para formar la sulfobetaina esperada, esto puede explicarse al considerar que la resina precursora R1 UAM se encontraba en estado sólido y con un tamaño de partícula tal que la superficie de contacto entre los grupos de 4-vinilpiridina y la 1,3-propanosultona no fue la adecuada para conseguir un alto porcentaje de funcionalización; Ortiz J. et. al. [10] logró obtener un 89.9 % de funcionalización con la misma resina y un grupo N-óxido teniendo un tamaño de partícula de 90  $\mu\text{m}$ .

En la resina funcionalizada con yoduro de metilo (R1 UAM Met), solo el 57.20 % de la 4-VP presente en el copolímero precursor (R1 UAM) reaccionó con el reactivo para formar el grupo deseado.

### 4.3.3 Análisis termogravimétrico

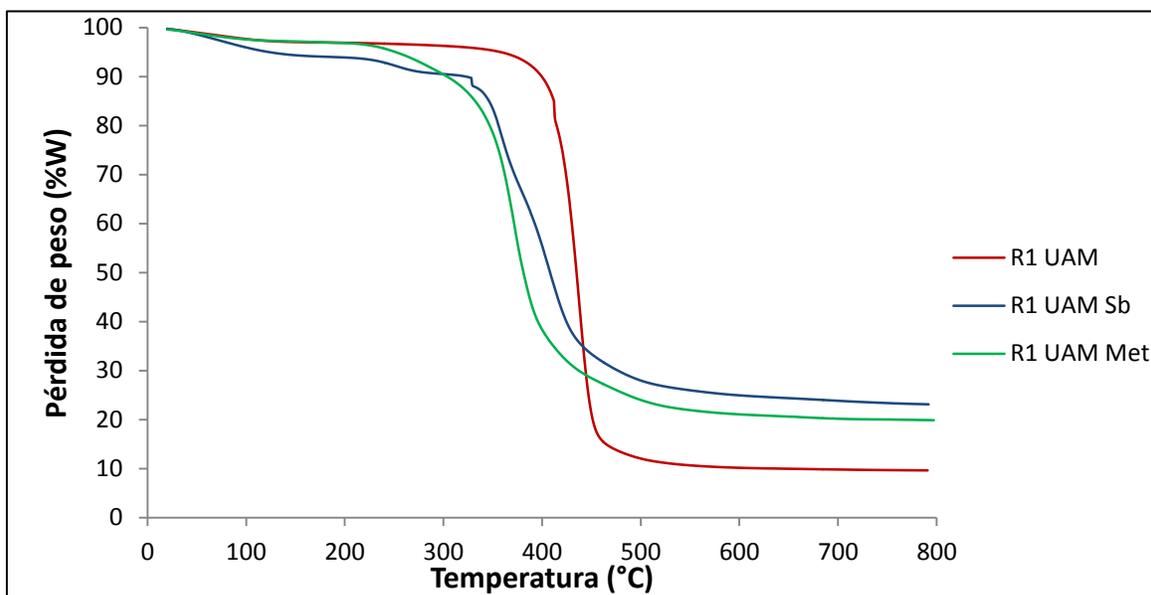
La figura 4.11 muestra los termogramas de la resina R1 UAM antes y después de las funcionalizaciones con 1,3-propanosultona y yoduro de metilo, respectivamente.

La resina precursora demostró ser de alta estabilidad térmica ya que se descompuso en el intervalo de 320 a 500  $^{\circ}\text{C}$ , esto sugiere que la estructura del polímero tiene forma de red [2] debido a que fue sintetizado con un monómero polifuncional como el DVB, esto también se llama entrecruzamiento y es característico de polímeros termoestables, que debido a su composición no pueden ser moldeados, son insolubles y en la presencia de algún disolvente pueden hincharse por la difusión de las moléculas del disolvente en la red de la resina [17].

Resultados similares reportó Wo, et. al. [25] quien encontró un intervalo de descomposición 300 a 450  $^{\circ}\text{C}$  para una resina de 4-VP y DVB, además propuso un mecanismo de descomposición de tres etapas: una etapa de menos estabilidad en el

que las uniones cabeza-cabeza del copolímero se rompen, una segunda etapa en la que se rompen los enlaces de entrecruzamiento entre la 4-VP y el DVB y una etapa de mayor estabilidad donde se rompen cadenas lineales de 4-VP. Ortiz, J. et. al. [2] determinó un intervalo de descomposición de 273 a 420 °C, también para una copolímero de 4-VP y DVB.

Los materiales funcionalizados R1 UAM Sb y R1 UAM Met, se descompusieron en el intervalo de 220 a 550 °C, aproximadamente, como se observa en los termogramas de la figura 4.11. La temperatura inicial de descomposición de las resinas funcionalizadas fue menor con respecto a la resina precursora por 100 °C, esto indica que la estabilidad térmica del copolímero disminuyó con el proceso de funcionalización. Ortiz, et. al. [10] observó un comportamiento similar con una resina de 4-VP y DVB, que luego de funcionalizar con un grupo N-óxido disminuyó su estabilidad térmica en 54 °C.



**Figura 4.11.** Termogramas de la resina sintetizada, antes y después de ser funcionalizada

La descomposición de la resina R1 UAM Met es posible que haya comenzado con el desprendimiento de yodo en su forma molecular ( $I_2$ ), a gran velocidad debido a que se encuentra unido a la matriz polimérica por medio de enlaces iónicos, esto se observa en la figura 4.11 al ser este material el que se descompone más rápido. El resto del copolímero se pudo degradar de la manera descrita anteriormente, a una mayor

velocidad debido a la inestabilidad de la 4-VP sin neutralizar. El porcentaje en peso del grupo funcional en este resultó de 27.4 %, de acuerdo al análisis elemental y no se logró verificar por medio de análisis termogravimétrico, ya que no se diferencian claramente las etapas de descomposición en la figura 4.11.

De manera similar, la descomposición de la resina R1 UAM Sb, es posible haya comenzado con el desprendimiento del grupo funcional, en forma de oxígeno molecular (O<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), con menor velocidad que la resina R1 UAM Met, debido a que el grupo funcional se encuentra unido por enlaces covalentes; posteriormente se supone la descomposición de la matriz copolimérica, de la forma en la que se ha descrito, a una velocidad mayor debido a que la 4-VP quedó sin neutralizar. El grupo funcional en la resina R1 UAM Sb equivale en peso al 26%, de acuerdo al análisis elemental, sin embargo al igual que con la resina R1 UAM Met, en el termograma de la figura 4.11 no se puede apreciar ya que las etapas de descomposición no se separan claramente.

Estos mecanismos de descomposición se plantearon con base en lo propuesto por Ortiz, et. al. y Wu, et. al. [2, 25], quienes también trabajaron con grupos unidos a una matriz copolimérica de 4-VP y DVB. En la tabla 4.4 se resumen las etapas de descomposición de los materiales sintetizados así como su contenido de agua.

**Tabla 4.4.** Estabilidad térmica de los materiales sintetizados

Muestra	% Humedad	1ª Etapa		Remanente
		T (°C)	% W perdido	% W
R1 UAM	4	320-500	86	10
R1 UAM Sb	6	220-550	70	24
R1 UAM Met	4	220-550	66	20

#### 4.4 Pruebas de adsorción

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de adsorción de cromo (VI), por parte de las resinas sintetizadas R1 UAM, R1 UAM SB y R1 UAM Met. Además se presenta el tratamiento de estos resultados con los modelos cinéticos de primer y segundo orden, así como con los modelos de Langmuir y Freundlich.

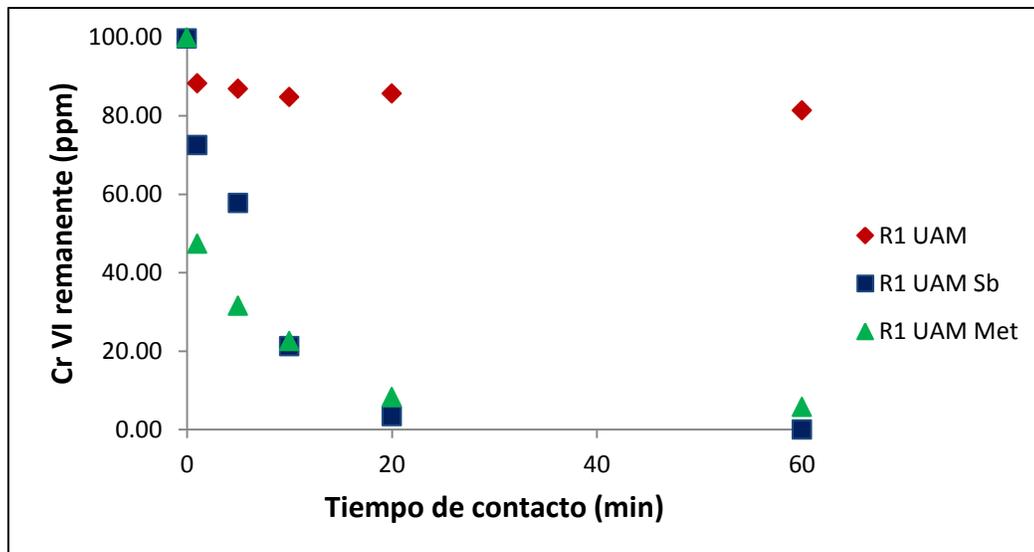
#### 4.4.1 Pruebas cinéticas

Los resultados de los experimentos de cinética de adsorción realizados a un pH de 4.5 se resumen en la tabla 4.5. Cabe recordar que estos experimentos se realizaron tanto a la resina precursora R1 UAM como a las funcionalizadas R1 UAM Sb y R1 UAM Met.

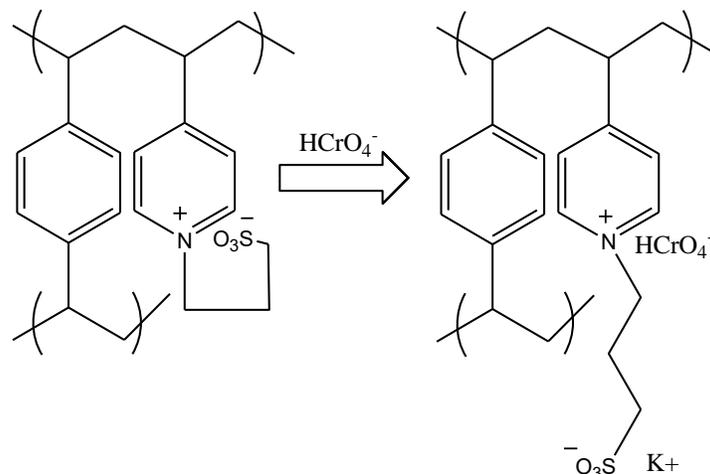
**Tabla 4.5.** Resultados de cinética de adsorción

Tiempo de contacto (min)	Cinética de R1 UAM		Cinética de R1 UAM Sb		Cinética de R1 UAM Met	
	Cr (VI) remanente (ppm)	Cr (VI) adsorbido en mg/g ( $q_t$ )	Cr (VI) remanente (ppm)	Cr (VI) adsorbido en mg/g ( $q_t$ )	Cr (VI) remanente (ppm)	Cr (VI) adsorbido en mg/g ( $q_t$ )
0	99.71	0.00	99.71	0.00	99.90	0.00
1	88.26	1.15	72.48	2.70	47.37	5.05
5	86.85	1.29	57.74	3.97	31.55	6.68
10	84.74	1.50	21.28	7.85	22.58	7.67
20	85.68	1.40	3.41	9.66	8.27	9.09
60	81.37	1.83	0.00	9.94	5.72	9.51

En la figura 4.12 se graficó el tiempo transcurrido de la prueba contra la concentración remanente de cromo (VI) en las disoluciones. Se observó que al cabo de 60 minutos la resina R1 UAM sólo adsorbió alrededor del 18 % del cromo (VI) presente, mientras que la resinas funcionalizadas R1 UAM Sb y R1 UAM Met, en el mismo tiempo, adsorbieron el 100 y 94 % del cromo (VI) presente, respectivamente.

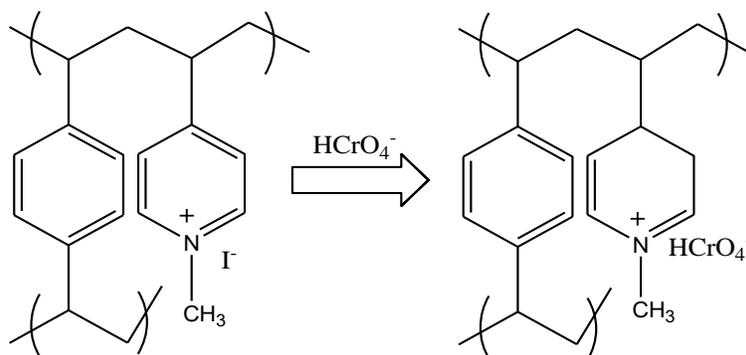


**Figura 4.12.** Cinética de adsorción de la resina R1 UAM antes y después de la funcionalización



**Figura 4.13.** Esquema de adsorción para la resina R1 UAM Sb, funcionalizada con 1,3-propanosulfona, a un pH de 4.5.

Estas pruebas indicaron que la funcionalización de la resina R1 UAM con 1,3-propanosulfona y yoduro de metilo, respectivamente, favorecieron la adsorción de cromo (VI), debido a la unión de estos reactivos sobre el nitrógeno de la 4-vinilpiridina del copolímero precursor, que adquirió una carga positiva y por lo tanto mayor capacidad de atraer oxianiones de cromo (VI). Este fenómeno se observa en las figuras 4.13 y 4.14.



**Figura 4.14.** Esquema de adsorción para la resina R1 UAM Met, funcionalizada con yoduro de metilo, a un pH de 4.5

Los resultados de estas pruebas se trataron con los modelos cinéticos de primer orden y segundo orden.

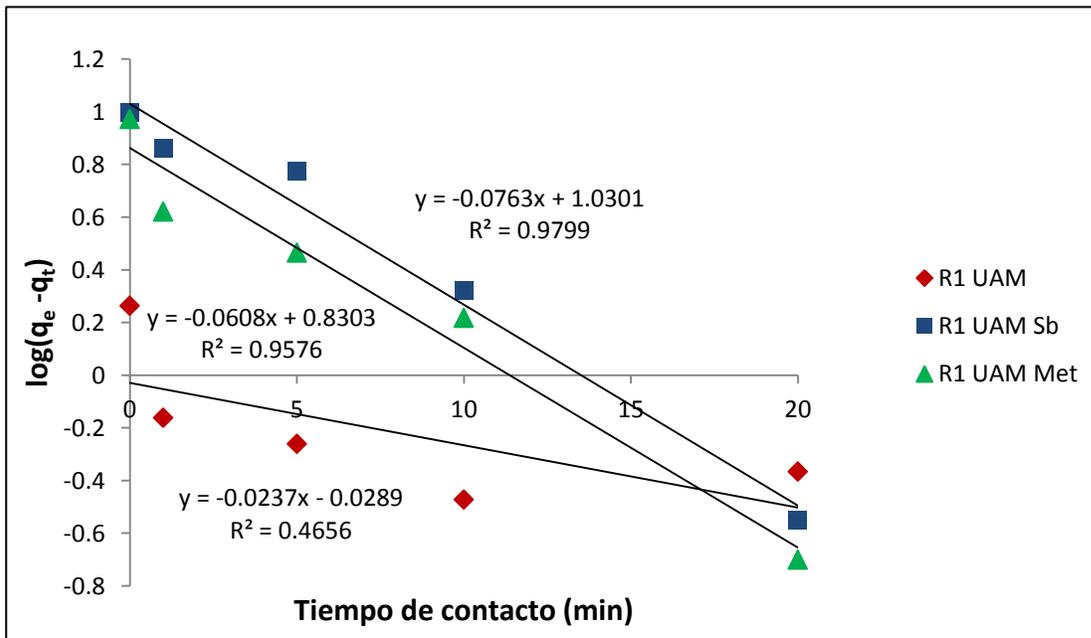
#### 4.4.1.1 Cinética de primer orden

La aplicación del modelo de primer orden o de Lagrerguen (ecuación 4.18) requirió graficar  $t$  contra  $\log(q_e - q_t)$ , datos que se muestran en la tabla 4.6, considerando que  $q_e$  es el cromo adsorbido por la resina al cabo de 60 minutos; esto para cada material sintetizado. Las curvas correspondientes se muestran en la figura 4.15.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 \frac{t}{2.303} \quad (4.18)$$

**Tabla 4.6.** Datos para la cinética de primer orden de cada una de las resinas

Tiempo de contacto (min)	log (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )		
	R1 UAM	R1 UAM Sb	R1 UAM Met
0	0.26	0.10	0.97
1	-0.16	0.86	0.65
5	-0.26	0.78	0.45
10	-0.47	0.32	0.26
20	-0.36	-0.55	-0.38
60	-	-	-



**Figura 4.15.** Gráfica de modelo cinético de adsorción de primer orden

Por regresión lineal se obtuvieron las ecuaciones 4.19, 4.20 y 4.21 correspondientes a las resinas R1 UAM, R1 UAM Sb y R1 UAM Met, respectivamente.

$$y = -0.0237x - 0.0289 \quad (4.19)$$

$$y = -0.0763x + 1.0301 \quad (4.20)$$

$$y = -0.0608x + 0.8303 \quad (4.21)$$

Utilizando las pendientes y ordenadas al origen de estas últimas expresiones se determinaron los parámetros del modelo cinético de primer orden, como se mostró en la sección 1.3.2.1, para cada una de las resinas sintetizadas. Los resultados se muestran en la tabla 4.7.

**Tabla 4.7.** Parámetros del modelo cinético de primer orden para las resinas sintetizadas

Resina	$q_{exp}$ (mg/g)	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$
R1 UAM	1.83	0.94	0.05	0.4656
R1 UAM Sb	9.94	10.72	0.18	0.9799
R1 UAM Met	9.39	6.76	0.14	0.9576

Los valores de  $q_{exp}$  y  $q_e$  corresponden a la cantidad de cromo (VI) adsorbido por las resinas, determinada experimentalmente y con el modelo cinético de primer orden. La resina R1 UAM Sb resultó ser la de mayor contenido de cromo al final de la prueba, con una  $q_{exp}$  de 9.94 mg/g y una  $q_e$  de 10.71 mg/g, luego le siguió la resina R1 UAM Met con valores semejantes y al último la resina sin funcionalizar R1 UAM (tabla 4.7). Esto confirmó que la funcionalización de la resina favoreció la capacidad de adsorción del material.

Por otra parte, el valor del parámetro  $k_1$ , mostró que las resinas funcionalizadas, R1 UAM Sb y R1 UAM Met, requieren tiempos similares para alcanzar el equilibrio, ya que sus valores de 0.18 y 0.14  $\text{min}^{-1}$ , se encuentran cercanos. En cuanto a la resina precursora R1 UAM, su valor de  $k_1$  de 0.05  $\text{min}^{-1}$  indicó que requiere mayor tiempo para alcanzar el equilibrio, esto de acuerdo a Plazinski et. al. [27]. Por lo tanto la funcionalización de la resina R1 UAM, mejoró su capacidad de adsorción de cromo (VI) así como su velocidad de adsorción.

Danijela, et. al. [11] con el modelo de primer orden, obtuvo una  $k_1$  de  $0.030 \text{ min}^{-1}$ , una  $q_e$  de  $18.72 \text{ mg/g}$  y una  $R^2$  de  $0.9345$ , para la adsorción de cromo (VI) con un copolímero de 4-VP y DVB, utilizando una concentración inicial de  $2600 \text{ ppm}$  de cromo (VI), motivo por el que su  $q_e$  fue tan elevada.

#### 4.4.1.2 Cinética de segundo orden

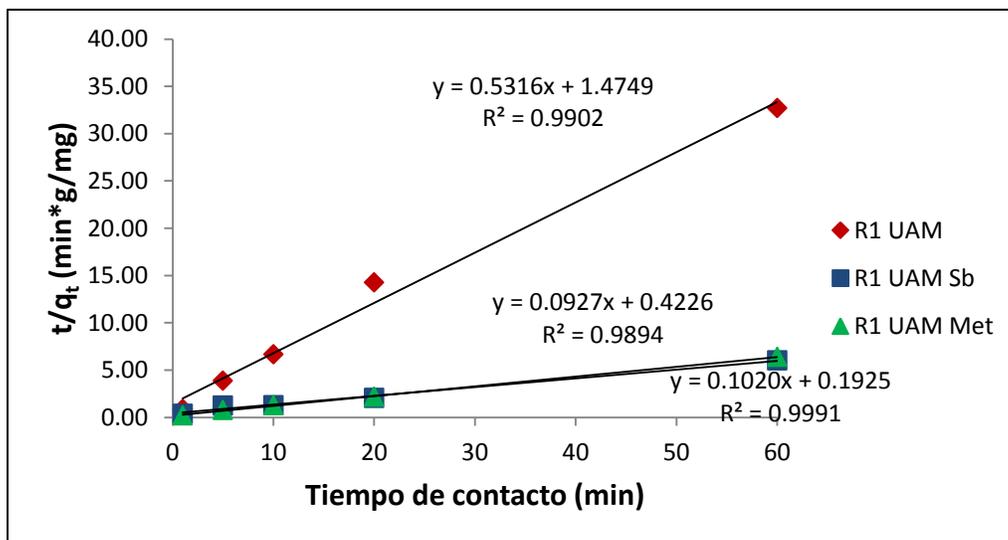
Para la aplicación del modelo de segundo orden (ecuación 4.22) se calculó el parámetro  $t/q_t$  a partir de los datos experimentales de cinética, los resultados se muestran en la tabla 4.8.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.22)$$

**Tabla 4.8.** Datos para la construcción de la curva de la cinética de 2º orden

Tiempo de contacto (min)	$t/q_t$ (min*g/mg)		
	R1 UAM	R1 UAM Sb	R1 UAM Met
0	-	-	-
1	0.87	0.37	0.20
5	3.89	1.26	0.75
10	6.68	1.27	1.30
20	14.26	2.07	2.20
60	32.72	6.04	6.31

Al graficar  $t$  vs  $t/q_t$  se obtuvieron las curvas del modelo cinético de segundo orden, para cada material sintetizado, que se observan en la figura 4.16.



**Figura 4.16.** Gráfico de cinética de adsorción de segundo orden

A partir de estos gráficos, por regresión lineal se obtuvieron las ecuaciones 4.23, 4.24 y 4.25, correspondientes a la cinética de segundo orden de las resinas R1 UAM, R1 UAM Sb y R1 UAM Met, respectivamente.

$$y = 0.5316x + 1.4749 \quad (4.23)$$

$$y = 0.0927x + 0.4226 \quad (4.24)$$

$$y = 0.1020x + 0.1925 \quad (4.25)$$

Los datos de pendiente y ordenada al origen de estas últimas expresiones fueron tratadas de acuerdo a la sección 1.3.2.2, para determinar los parámetros del modelo cinético de 2º orden; adicionalmente se calculó la velocidad inicial de adsorción ( $h$ ). Los resultados se muestran en la tabla 4.9.

**Tabla 4.9.** Parámetros del modelo cinético de 2º orden para la adsorción de cromo (VI) con las resinas sintetizadas

Resina	$q_{exp}$ (mg/g)	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g*min <sup>-1</sup> *mg <sup>-1</sup> )	$h$ (mg*min <sup>-1</sup> *g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
R1 UAM	1.83	1.88	0.19	0.68	0.9902
R1 UAM Sb	9.94	10.79	0.02	2.37	0.9894
R1 UAM Met	9.39	9.80	0.05	5.19	0.9991

Los valores de  $q_{exp}$  y  $q_e$ , determinados experimentalmente y con el modelo de segundo orden, respectivamente, mostraron alta concordancia para las tres resinas probadas lo que indica que el modelo cinético de segundo orden describe adecuadamente el proceso adsorción de cromo (VI) con los materiales sintetizados. Esto implica que la unión entre el adsorbato y el adsorbente pudo deberse a atracciones electrostáticas como se propone en los esquemas de las figuras 4.13 y 4.14.

Se verificó que la resina con mayor capacidad de adsorción es R1 UAM Sb con una  $q_e$  de 10.79 mg/g, cercana a la  $q_e$  de R1 UAM Met de 9.80 mg/g, mientras que R1 UAM tuvo una  $q_e$  de 1.88 mg/g, valor muy bajo en comparación con el de los materiales funcionalizados.

Por otra parte, la resina R1 UAM tuvo el valor de  $k_2$  más alto, de 0.19, indicando que requirió menor tiempo para llegar al equilibrio, en comparación con las resinas R1 UAM Sb y R1 UAM Met, que presentaron valores de  $k_2$  de 0.02 y 0.05, respectivamente. Este

comportamiento puede explicarse si se considera que las resinas funcionalizadas tuvieron valores de  $q_{exp}$  mucho mayores que el de la resina precursora, requiriendo por lo tanto de más tiempo para llegar al equilibrio y afectando su valor de  $k_2$  [27].

La velocidad inicial de adsorción  $h$  resultó ser mayor para la resina R1 UAM Met lo cual se explicó porque el contraíón del material es yodo y una carga móvil y por lo que permite una rápida adsorción de los oxianones de cromo (VI), en comparación con la resina R1 UAM Sb en la que se debe abrir el ciclo formado por la sulfobetaína para dar paso a los iones del metal (figuras 4.13 y 4.14).

Danijela et. al. [11] reportó un valor de  $k_2$  de 0.0044, valor muy bajo, debido a una  $q_e$  alta de 27.35 mg/g y una  $h$  de 3.32 mg·g<sup>-1</sup>·min con un copolímero de 4-VP y DVB, su  $q_e$  alta se explica por su concentración inicial de 2,600 ppm de cromo (VI).

#### 4.4.2 Pruebas cinéticas a un pH de 2

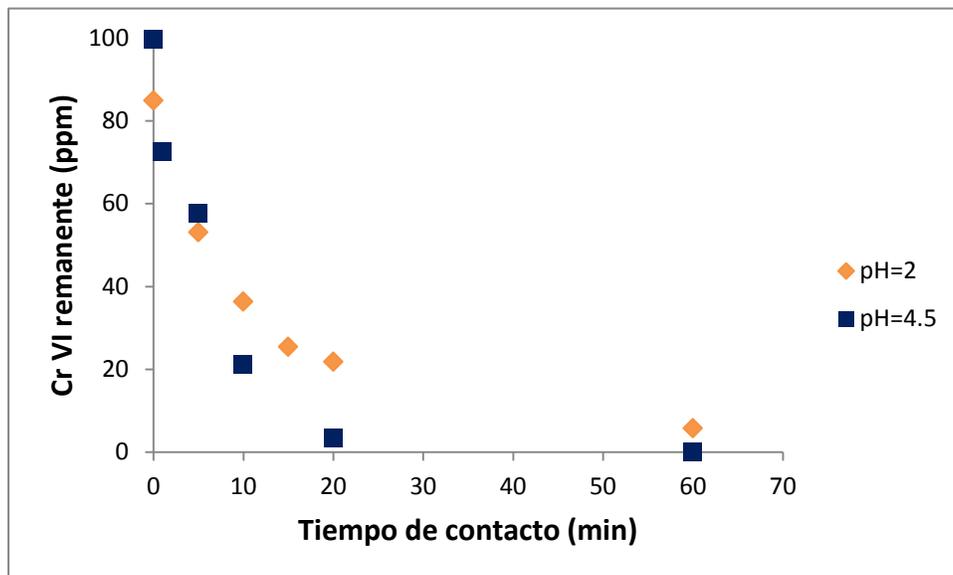
Los resultados de la cinética de adsorción a un pH de 2 se encuentran en la tabla 4.10. Estas pruebas solo se realizaron a las resinas funcionalizadas R1 UAM Sb y R1 UAM Met.

**Tabla 4.10** Resultados de las pruebas cinéticas realizadas a un pH de 2

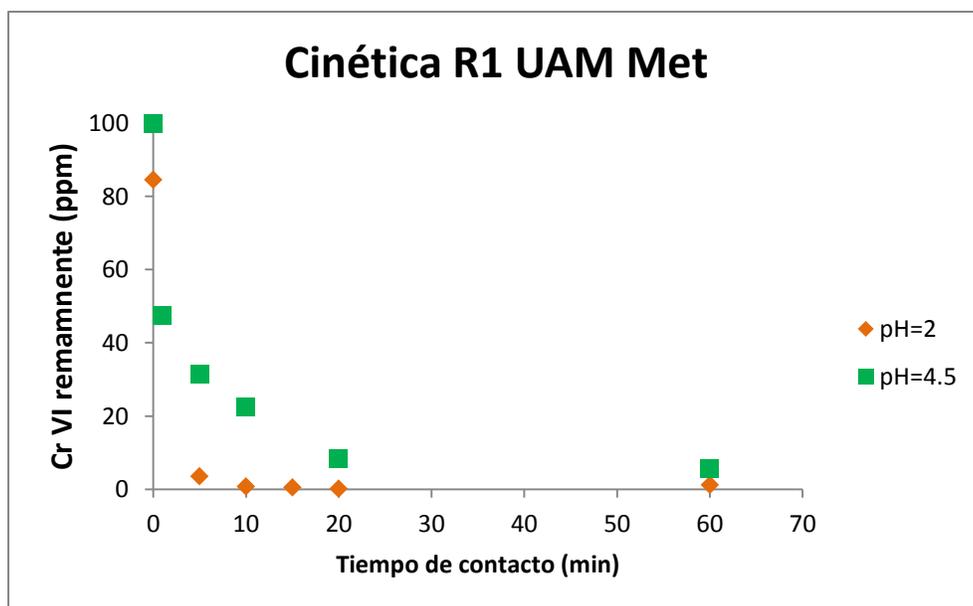
Tiempo de contacto (min)	R1 UAM Sb		R1 UAM Met	
	Concentración final de cromo (VI) en ppm	$q_t$ (mg/g)	Concentración final de cromo (VI) en ppm	$q_t$ (mg/g)
0	84.84	0.00	84.52	0.00
5	53.05	0.32	3.59	8.02
10	36.35	4.88	0.78	7.92
15	25.41	5.84	0.56	8.40
20	21.80	6.28	0.25	8.45
60	5.76	7.92	1.23	8.30

En la figura 4.17 de la siguiente página se observa la adsorción de cromo (VI) por parte la resina funcionalizada con 1,3-propanosultona (R1 UAM Sb) a un pH de 2 y 4.5, respectivamente. Al principio de la prueba se aprecia que a un pH de 2, la adsorción de cromo (VI) se lleva a cabo más rápido que al pH de 4.5, sin embargo esta tendencia se modifica de los 10 minutos en adelante, intervalo de tiempo en el cual se termina adsorbiendo aproximadamente la misma cantidad de cromo (VI) a ambos pH.

Por otra parte en la figura 4.18 se observa el comportamiento de la resina funcionalizada con yoduro de metilo, R1 UAM Met, que adsorbió más rápido el cromo (VI) a un pH de 2, pero aproximadamente la misma cantidad que a un pH de 4.5.



**Figura 4.17.** Cinética de adsorción de cromo (VI) por R1 UAM Sb a diferentes pH



**Figura 4.18.** Cinética de adsorción de cromo (VI) por R1 UAM Met a diferentes pH

Estos datos cinéticos fueron tratados con el modelo cinético de primer orden (o de Lagergren) y con el de segundo orden, encontrando así las figuras 4.19 y 4.20, además de los parámetros de las ecuaciones cinéticas que se muestran en las tablas 4.11 y 4.12.

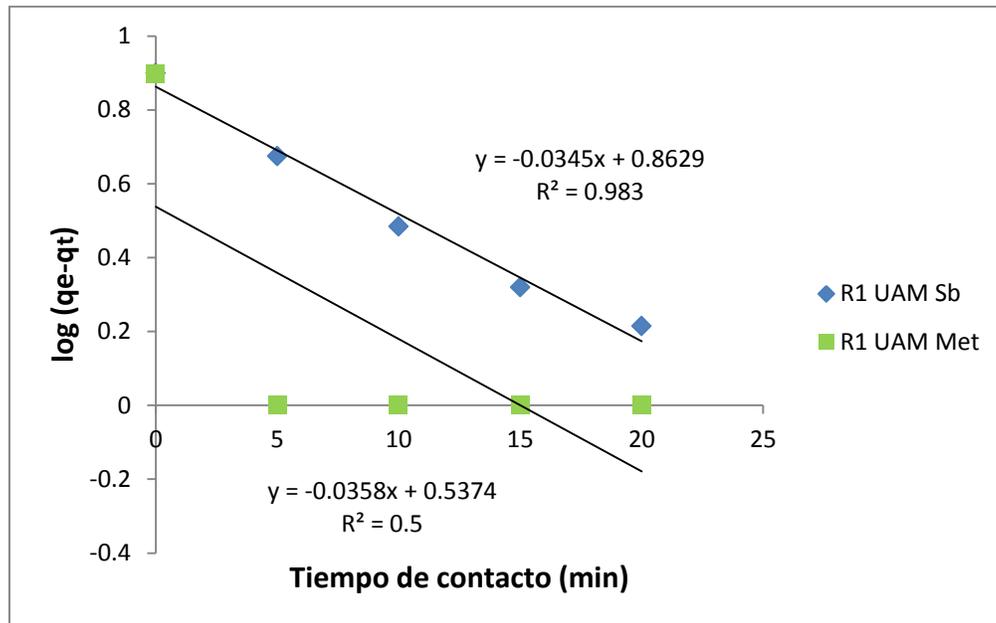


Figura 4.19. Gráfico de cinética de adsorción de primer orden a un pH de 2

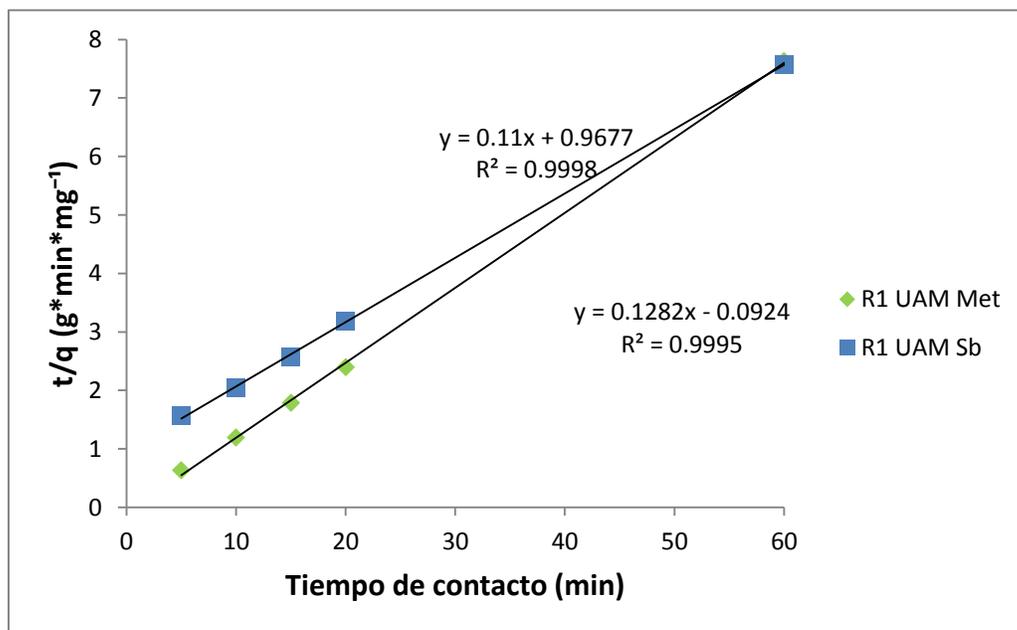


Figura 4.20. Gráfico de cinética de segundo orden a un pH de 2

**Tabla 4.11.** Parámetros cinéticos de la resina R1 UAM Sb a pH diferente

Parámetro	pH	
	2	4.5
$q_{exp}$ (mg/g)	7.8846	9.9412
1er orden		
$k_1$ (1/min)	0.0794	0.1757
$q_e$ (mg/g)	7.29	10.7177
$R^2$	0.983	0.9799
2o orden		
$k_2$ (g/min*mg)	0.0125	0.0203
$h$ (mg/min*g)	1.03	2.3663
$q_e$ (mg/g)	9.09	10.7875
$R^2$	0.9998	0.9894

**Tabla 4.12.** Parámetros cinéticos de la resina R1 UAM Met a pH diferente

Parámetro	pH	
	2	4.5
$q_{exp}$ (mg/g)	8.4520	9.3898
1er orden		
$k_1$ (1/min)	0.0824	0.14
$q_e$ (mg/g)	3.45	6.76
$R^2$	0.50	0.9576
2o orden		
$k_2$ (g/min*mg)	0.1779	0.05
$h$ (mg/min*g)	10.82	5.19
$q_e$ (mg/g)	7.80	9.80
$R^2$	0.9995	0.9991

Se observó que a un pH de 2 las resinas funcionalizadas no presentaron cambios considerables en su capacidad de adsorción a 100 ppm de cromo (VI). Esto mismo reportó Neagu, et. al. [28] que estudió la capacidad de adsorción de una resina con grupos de 4-VP funcionalizados.

De los parámetros cinéticos el que resultó ser más sensible al pH, fue  $k_2$  para la resina R1 UAM Met, que incrementó su valor de 0.0597 a 0.1779. Esto indicó que el tiempo en el cual se llegó al equilibrio fue mucho más corto, tal y como se observó en la prueba, ya que en un minuto alrededor del 96 % del cromo (VI) había sido removido.

#### 4.4.3 Isotermas de adsorción

Los resultados de las pruebas de equilibrio de adsorción, realizadas a las resinas funcionalizadas R1 UAM Sb y R1 UAM Met, luego de estar en contacto durante 72 horas con disoluciones de cromo (VI) se muestran en las tablas 4.13 y 4.14.

**Tabla 4.13.** Resultados de la prueba de equilibrio para la resina R1 UAM Sb

Muestra	Concentración inicial de Cr VI (ppm)	Concentración final de Cr VI en ppm ( $C_e$ )	Cr VI adsorbido por R1 UAM Sb en mg/g ( $q_e$ )
1	83.42	0.00	8.32
2	191.15	0.00	19.08
3	251.7	0.00	25.12
4	369.85	0.00	35.36
5	459.05	0.00	45.59
6	510.7	0.43	50.80
8	723.85	48.56	67.42
10	923.7	189.20	72.90

**Tabla 4.14.** Resultados de prueba de equilibrio de la resina R1 UAM Met

Muestra	Concentración inicial de Cr VI (ppm)	Concentración final de Cr VI en ppm ( $C_e$ )	Cr VI adsorbido por R1 UAM Met en mg/g ( $q_e$ )
1	100	0.41	9.79
2	200	14.67	17.77
3	300	35.12	25.52
4	400	55.62	34.51
5	500	97.10	38.93
6	600	136.40	46.45
8	800	283.65	49.65
10	1000	295.38	71.61

El tratamiento de estos datos se realizó empleando los modelos de Langmuir y Freundlich.

#### 4.4.3.1 Modelo de Langmuir

Para la aplicación de este modelo (ecuación 4.26) se requirió graficar  $C_e$  vs  $C_e/q_e$  (figura 4.21), datos que se muestran en las tablas 4.15 y 4.16, para las resinas funcionalizadas.

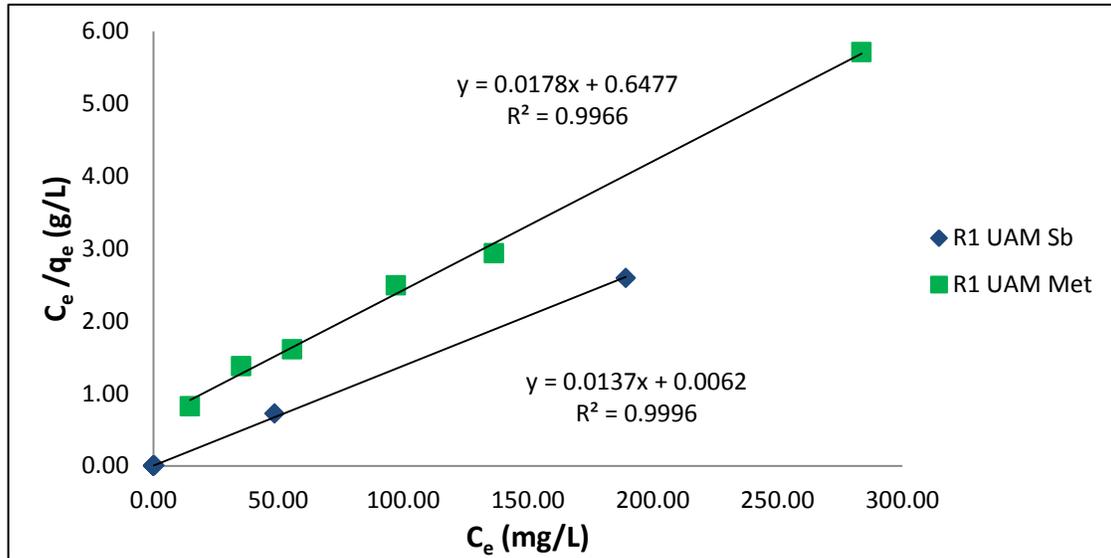
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{b * Q_0} \quad (4.26)$$

**Tabla 4.15.** Datos de la isoterma de Langmuir de R1 UAM Sb

Muestra	$C_e$ (mg/L)	$C_e/q_e$ (g/L)
1	0.00	0.00
2	0.00	0.00
3	0.00	0.00
4	0.00	0.00
5	0.00	0.00
6	0.43	0.01
8	48.56	0.72
10	189.20	2.60

**Tabla 4.16** Datos de la isoterma de Langmuir de R1 UAM Met

Muestra	$C_e$ (mg/L)	$C_e/q_e$ (g/L)
1	0.41	0.04
2	14.67	0.83
3	35.12	1.38
4	55.62	1.61
5	97.10	2.49
6	136.40	2.94
8	283.65	5.71
10	295.38	4.12



**Figura 4.21.** Isotermas de Langmuir de las resinas funcionalizadas R1 UAM Sb y R1 UAM Met

Por regresión lineal se determinaron las ecuaciones 4.27 y 4.28, para las isotermas de Langmuir de las resinas R1 UAM Sb y R1 UAM Met, respectivamente.

$$y = 0.0137x + 0.0062 \quad (4.27)$$

$$y = 0.0178x + 0.6477 \quad (4.28)$$

Los parámetros de la ecuación de Langmuir  $Q_0$  y  $b$ , se determinaron con la pendiente y ordenada al origen de las últimas expresiones, aplicando la metodología mostrada en la sección 1.3.1.1. Los resultados se muestran en la tabla 4.17.

**Tabla 4.17.** Parámetros de la ecuación de Langmuir para las resinas funcionalizadas

Resina	$Q_0$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$
R1 UAM Sb	72.99	2.21	0.9996
R1 UAM Met	56.18	0.03	0.9966

La capacidad máxima promedio de la monocapa de adsorción ( $Q_0$ ) de la resina R1 UAM Sb fue mayor que la de la resina R1 UAM Met, como se observa en la tabla 4.17. Esto puede ser debido a la presencia de más grupos de 4-VP funcionalizados, en la resina R1 UAM Sb que en la resina R1 UAM Met (como lo indicó el análisis elemental).

Las constantes de la isoterma de Langmuir fueron 2.21 y 0.03 L/mg para las resinas R1 UAM Sb y R1 UAM Met, respectivamente, estos valores indicaron que la afinidad del cromo (VI) hacia R1 UAM Sb es mayor con respecto a la mostrada por R1 UAM Met a un pH de 4.5 [26].

El valor de los coeficientes de correlación indicó que la adsorción de cromo (VI), en ambas resinas, siguió el modelo de Langmuir. Esto quiere decir que la adsorción se llevó a cabo en una monocapa (una capa con espesor de una molécula) y luego que esta capa se llenó no pudieron ser adsorbidas más moléculas; no hubo interacción entre las moléculas de adsorbato; la velocidad de adsorción resultó proporcional a la concentración de moléculas de adsorbato en la disolución; en el equilibrio la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción de oxianiones de cromo (VI) [12].

Los resultados fueron comparables con los reportados por otros autores. Pakade, et. al. [4] determinó por el modelo de Langmuir una  $Q_0$  de 45.23 mg/g, una  $b$  de 0.0078 L /mg con un coeficiente de correlación de 0.97, para la adsorción de cromo (VI) por medio de una resina con grupos de 4-VP funcionalizados; Ortiz, et. al. [10] determinó una  $Q_0$  cercana a 26.9 mg/g, para la adsorción de cromo (VI) con un resina de DVB y 4-VP funcionalizada. Muniyapan, et. al. [3] reportó una  $Q_0$  de 125.51 mg/g, una  $b$  de 0.397 L/g, con un coeficiente de correlación de 0.998, para la adsorción de cromo VI, utilizando un copolímero que incluyó acrilonitrilo y grupos de etilendiamina protonados.

Adicionalmente se calculó el factor de separación  $K_L$ , los resultados se muestran en las tablas 4.18 y 4.19, para cada material funcionalizado.

La adsorción de cromo (VI) por parte de la resina R1 UAM Sb, de acuerdo al valor de sus factores de separación ( $K_L$ ) muy cercanos a cero, se trató de un proceso irreversible. Esto puede explicarse si se considera que el nitrógeno se unió a un grupo funcional con oxígeno, elemento altamente electronegativo que pudo provocar una mayor desprotección de electrones en el nitrógeno y a su vez mayor necesidad de adsorber a los oxianiones de cromo (VI).

Por otra parte la adsorción con la resina R1 UAM Met mostró ser un proceso reversible hasta altas concentraciones, ya que sus valores de factor de separación ( $K_L$ ) se

encuentran en el intervalo de 0 a 1 [14]. Esto indicó que la resina R1 UAM Met podría ser regenerable.

**Tabla 4.18.** Factor de separación para la resina R1 UAM Sb

Concentración inicial de Cr VI en ppm ( $C_0$ )	Factor de separación ( $K_L$ )
83.42	0.0054
191.15	0.0024
251.70	0.0018
369.85	0.0012
459.05	0.0010
510.70	0.0009
723.85	0.0006
923.70	0.0005

**Tabla 4.19.** Factor de separación para la resina R1 UAM Met

Concentración inicial de Cr VI en ppm ( $C_0$ )	Factor de separación ( $K_L$ )
100	0.3755
200	0.2311
300	0.1670
400	0.1307
500	0.1073
600	0.0911
800	0.0699
1000	0.0567

#### 4.4.3.2 Modelo de Freundlich

El tratamiento de los datos de equilibrio se realizó también con el modelo de Freundlich (ecuación 4.29). Para esto se graficó  $\log C_e$  contra  $\log q_e$  de las tablas 4.20 y 4.21, en la figura 4.22.

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (4.29)$$

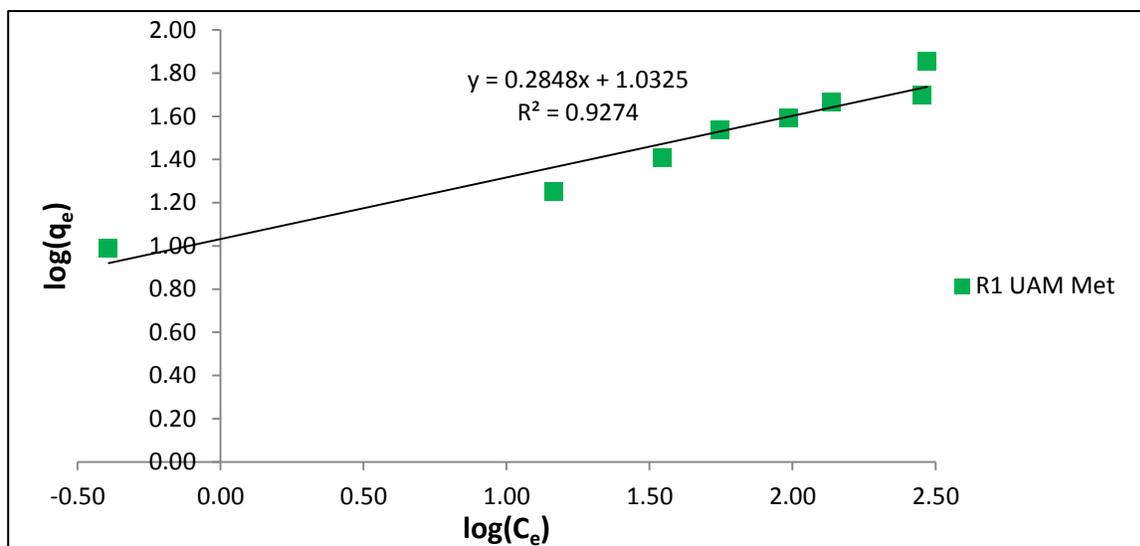
**Tabla 4.20.** Datos de la isoterma de Freundlich para R1 UAM Sb

Muestra	$\log(C_e)$	$\log(q_e)$
1	-	0.92
2	-	1.28
3	-	1.40
4	-	1.55
5	-	1.66
6	-0.37	1.71
8	1.69	1.83
10	2.28	1.86

**Tabla 4.21.** Datos de la isoterma de Freundlich para R1 UAM Met

Muestra	$\log(C_e)$	$\log(q_e)$
1	-0.39	0.99
2	1.17	1.25
3	1.55	1.41
4	1.74	1.54
5	1.99	1.59
6	2.13	1.67
8	2.45	1.70
10	2.47	1.85

Por falta de datos como se observa en la tabla 4.20, la resina R1 UAM Sb no se trató con la isoterma de Freundlich.



**Figura 4.22.** Isotermas de Freundlich para las resinas R1 UAM Sb y R1 UAM Met

Por regresión lineal se obtuvieron la ecuación 4.30 correspondientes a las isotermas de Freundlich de las resinas R1 UAM Met.

$$y = 0.2848 + 1.0325 \quad (4.30)$$

Los parámetros del modelo de Freundlich  $n$ ,  $K_F$  y  $1/n$  se determinaron con la pendiente y ordenada al origen, de la última expresión. Los resultados se muestran en la tabla 4.22.

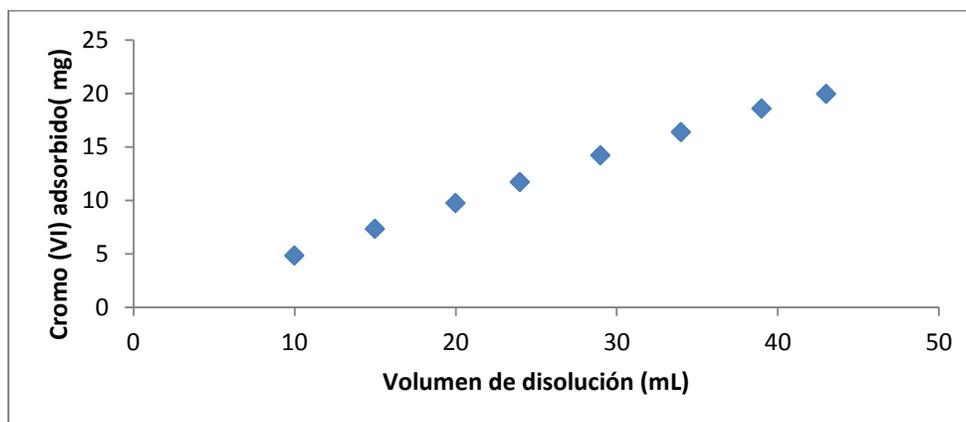
**Tabla 4.22.** Parámetros del modelo de Freundlich para las resinas R1 UAM Met

Muestra	$1/n$	$n$	$K_F$	$R^2$
R1 UAM Met	0.28	3.51	10.78	0.9274

La resina R1 UAM Met presentó un valor de  $1/n=0.28$ , lo cual indicó que tuvo una superficie homogénea y adsorbió con moderada intensidad al cromo (VI), ya que este valor entre más pequeño implica una mayor intensidad en la adsorción [12]. El valor del coeficiente de correlación de 0.9274 indicó que se describió mejor su comportamiento con el modelo de Langmuir.

#### 4.4.4 Regeneración de la resina R1 UAM Sb

La resina R1 UAM Sb empacada en columna adsorbió 98% del cromo (VI) presente en la disolución que se hizo pasar a través del adsorbente, con 20 mg del metal disuelto. En la figura 4.23 se puede observar la cantidad del metal removido en esta prueba, donde en el eje de las abscisas se muestra el volumen acumulado de eluyente, es decir de la disolución de cromo (VI) que se hizo pasar a través de la columna, mientras que en el eje de las ordenadas se muestra la cantidad de cromo (VI) en miligramos que se iba adsorbiendo sobre el material.



**Figura 4.23** Cromo (VI) adsorbido por la resina R1 UAM Sb empacada en columna

Los resultados de regeneración se interpretaron de acuerdo a la cantidad de metal recuperado, por medio de espectrofotometría UV-Vis, al pasar las disoluciones regenerantes. En la tabla 4.23 se observan los resultados de estas pruebas.

**Tabla 4.23** Regeneración de la resina R1 UAM Sb con diferentes agentes regenerantes

Agente regenerante	% de recuperación de cromo (VI)
Cloruro de sodio 5%	5.84
Hidróxido de sodio 5%	5.04
Ácido sulfúrico 3M	2.18

Esto mostró que la resina R1 UAM Sb tiene muy poca capacidad de regeneración, esto debido a la fuerte adhesión de los oxianiones de cromo (VI) sobre la superficie del adsorbente, lo cual confirmó la alta afinidad entre los oxianiones del metal y el material sintetizado. Esto también se demostró por medio de la constante de Langmuir con un valor de  $b=2.21$  L/mg, que confirmó la alta afinidad entre los oxianiones y la resina [26] (sección 4.4.3.1); por otra parte el factor de separación determinado en la misma sección mostró tener valores muy cercanos cero lo cual indicó que la adsorción del cromo (VI) sobre la resina pudo ser irreversible [14] tal y como se mostró en los experimentos de regeneración.

En cuanto a las pruebas de regeneración realizadas con hidróxido de amonio al 28 % la recuperación del cromo (VI) solo se verificó cualitativamente como se puede observar en la figura 4.24, donde el color amarillo es un indicativo de la remoción de cromo (VI) de la resina.

En cuanto a las pruebas de regeneración con la resina R1 UAM Met se logró observar un color similar al probar como agente regenerante al cloruro de sodio, sin embargo esas imágenes no se observan en este trabajo.



**Figura 4.24** Regeneración de la resina R1 UAM Sb con hidróxido de amonio al 28 %.

## Conclusiones

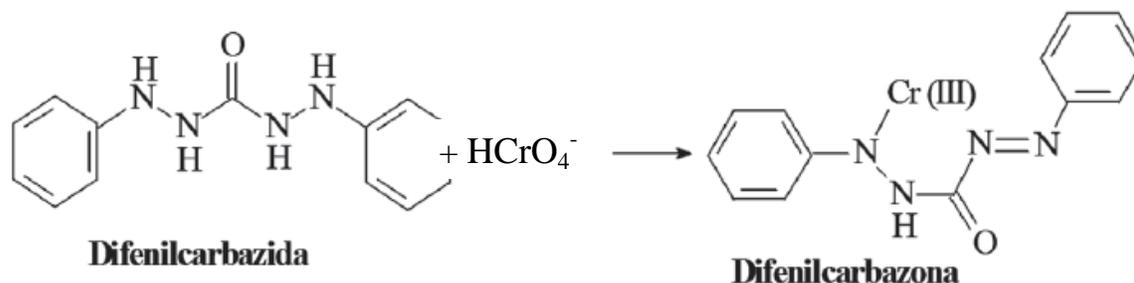
- En esta investigación se logró sintetizar una resina copolimérica de 4-vinilpiridina con divinilbenceno a la que se llamó R1 UAM en una proporción molar de 54:46.
- Un lote de la resina R1 UAM se consiguió funcionalizar con 1,3-propanosulfona, al producto de esta reacción se denominó R1 UAM Sb.
- Otro lote de la resina R1 UAM se logró funcionalizar con yoduro de metilo, obteniéndose así el material R1 UAM Met.
- Las resinas precursora y funcionalizadas, se consiguieron caracterizar por medio de espectroscopía infrarroja (FT-IR), análisis elemental y análisis termogravimétrico (TGA).
- Las pruebas cinéticas mostraron que la capacidad de adsorción de la resina sintetizada se incrementó hasta 4 veces luego de su funcionalización.
- La capacidad de adsorción de las resinas R1 UAM Sb y R1 UAM Met fueron de 72.99 y 56.18 mg/g.
- La cinética de adsorción de cromo (VI) de las resinas sintetizadas fue bien descrita por el modelo cinético de segundo orden, lo cual sugiere interacciones de tipo iónico entre los oxianiones del metal y el material adsorbente.
- El comportamiento de la resina en el equilibrio fue bien descrito por el modelo de Langmuir, lo cual sugiere que los oxianiones de cromo (VI) se adsorbieron sobre la superficie en una monocapa.
- Adicionalmente se determinó que la capacidad de regeneración de la resina R1 UAM Sb es de sólo el 5.68 %.

## Perspectivas

- Se recomienda en posteriores experimentos realizar la isoterma de Langmuir para la resina R1 UAM para observar más claramente la mejora en la capacidad de remoción de cromo (VI) al funcionalizarse esta resina.
- Puede explorarse la capacidad de regeneración de la resina R1 UAM Sb utilizando como agente regenerante el hidróxido de amonio al 28 % en columna.
- Se recomienda en posteriores proyectos comprobar la capacidad de regeneración de la resina R1 UAM Met en columna, utilizando como eluyente los residuos generados en esta investigación que contienen cromo (VI) y emplear como agente regenerante al cloruro de sodio al 5 %.
- En cuanto a la estabilización de la resina y demás residuos generados por el tratamiento de aguas contaminadas con cromo (VI) se proponen las metodologías propuestas en los anexos III y IV, tanto para los sólidos como los líquidos, como el agente regenerante.

## Anexo I. Complejo formado entre la difenilcarbazida y el cromo (VI)

En la figura A.1 se observa la reacción redox en la que el cromo (VI) oxida a la 1,5-difenilcarbazida a 1,5-difenilcarbazona, reduciéndose así a cromo (III). Los productos se unen y forman un complejo de coordinación color rojo violeta, que puede ser cuantificado por espectrometría a una longitud de onda de 540 nm [31].

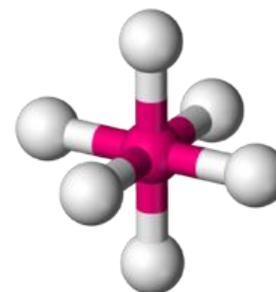


**Figura A.1** Estructura de la difenilcarbazona, generada por la unión entre la difenilcarbazida y el cromo (VI) [30].

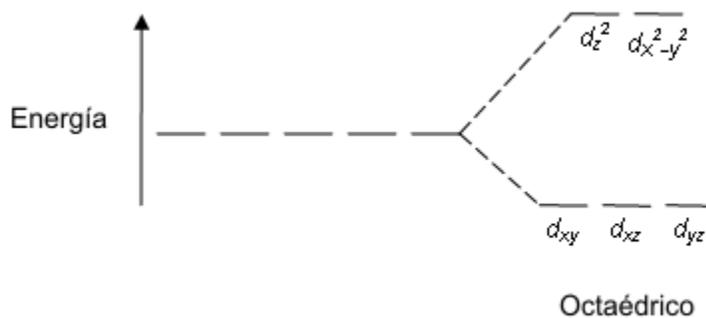
El cromo (III) es un ión metálico con una configuración electrónica de  $[\text{Ar}] 3d^3$ ; puede formar complejos de coordinación, que son compuestos formados por un ión metálico unido a varias moléculas o iones llamados ligandos, cuya característica principal es que pueden compartir un par de electrones con el metal [33]; la 1,5-difenilcarbazona actúa como ligando del cromo (III) en la figura A.1.

Se ha observado que la geometría del cromo (III) en los complejos de coordinación es octaédrica (figura A.2) y sus orbitales 3d presentan distinta energía (figura A.3), debido a la presencia de ligandos. Esto da lugar a que sus electrones de valencia puedan desplazarse de niveles de energía más baja a otros niveles de energía más alta, debido a la absorción de luz en la región visible, a 540 nm, que coincide con la diferencia de energía de los orbitales 3d del cromo (III).

Esto constituye el fundamento de la absorción luminosa de los complejos de coordinación de metales de transición, como el que forman el cromo (III) con la difenilcarbazona.



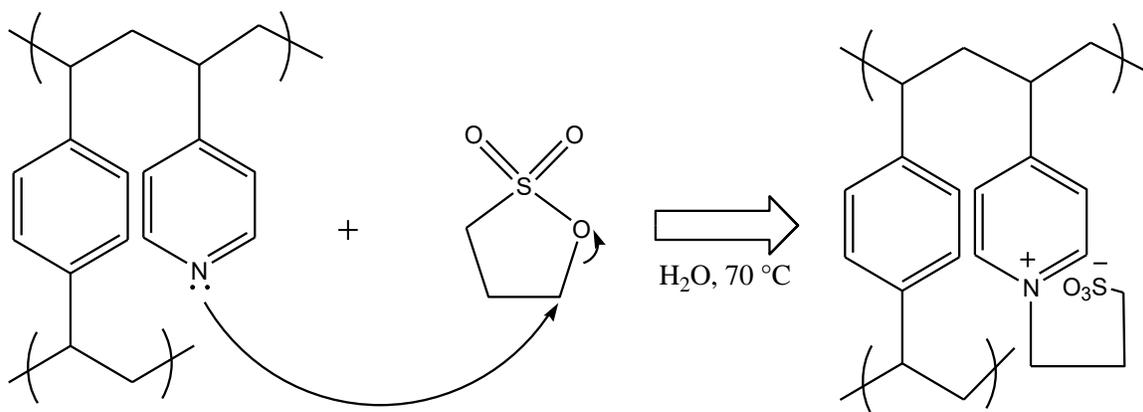
**Figura A.2** Geometría del cromo (III): octaédrica.



**Figura A.3** Diferencia de energía entre los orbitales 3d para una geometría octaédrica

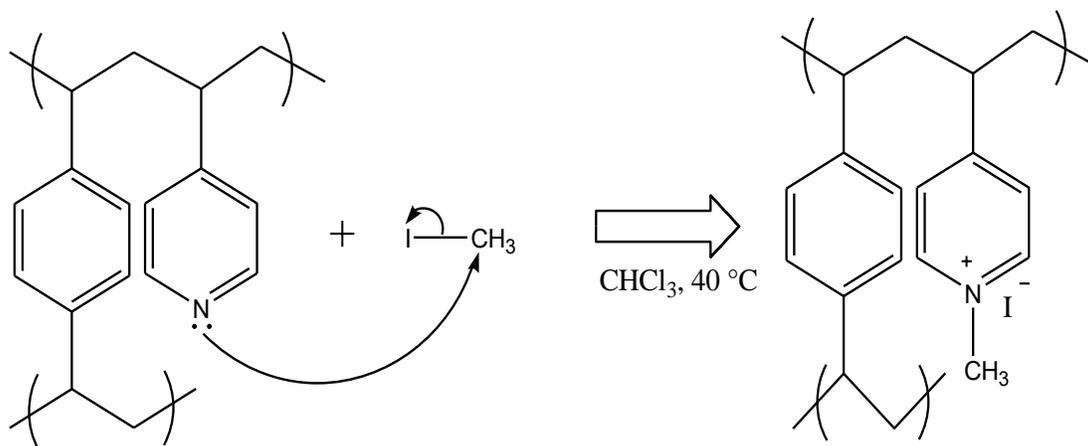
## Anexo II. Reacciones de funcionalización: sustitución nucleofílica.

En la figura A.4 se observa el mecanismo de funcionalización de la resina precursora R1 UAM con 1,3-propanosulfona. El nitrógeno de la 4-VP juega el papel de nucleófilo en la reacción, ya que es capaz de donar un par de electrones libres al carbono que se encuentra enlazado al oxígeno, en la 1,3-propanosulfona. Esta es una forma clásica de sintetizar una sal de amonio cuaternaria con carga positiva [32].



**Figura A.4** Sustitución nucleofílica de la 4-vinilpiridina sobre la 1,3-propanosulfona.

De manera similar ocurre la funcionalización de la resina precursora R1 UAM con yoduro de metilo, como se observa en la figura A.5. El nucleófilo es nuevamente el nitrógeno de la 4-VP que ahora se une al carbono del yoduro de metilo, mientras que el yodo juega el papel de grupo saliente.

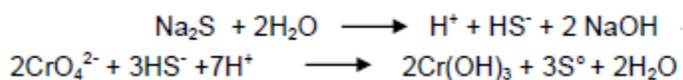


**Figura A.5** Sustitución nucleofílica de la 4-VP sobre el yoduro de metilo.

### Anexo III. Estabilización y disposición de residuos peligrosos.

A continuación se menciona la metodología de estabilización para los residuos generados por el uso de las resinas R1 UAM, R1 UAM Sb y R1 UAM Met, esto con el fin de acondicionarlos para su aprovechamiento o disposición final y evitar sus efectos contaminantes al medio ambiente.

Mezclar sulfuro de sodio con la resina previamente triturada, en presencia de agua para lograr así obtener cromo (III) como se observa en la reacciones de la figura A.6 [35].



**Figura A.6** Reacciones de estabilización para las resinas sintetizadas.

En la primera reacción el sulfuro de sodio reacciona con el agua presente para formar hidróxido de sodio (NaOH) y el ión hidrosulfuro ( $\text{HS}^-$ ) que se forma en condiciones alcalinas; después el ión reacciones con el oxianión cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) que se forma debido a las condiciones alcalinas del medio provocadas por la formación de hidóxido de sodio de la primera reacción para producir hidróxido de cromo trivalente ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ), cuando se tiene un pH de entre 6.3 y 11.5, y además azufre elemental ( $\text{S}^0$ ).

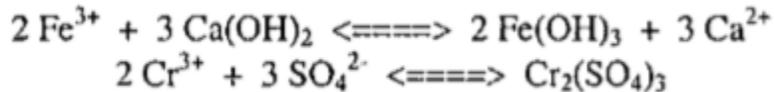
Con este proceso se ha comprobado se pueden disminuir los niveles de cromo hexavalente al intervalo de 91 a 277 mg/kg y los de cromo total hasta un intervalo de 0.04 a 8.29 mg/L, con valores de pH de entre 11 y 11.6 [2] con lo cual se satisface la norma la norma NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece el límite máximo permisible para cromo en el extracto PECT y establece la clasificación de residuos peligrosos [35].

#### **Anexo IV. Estabilización del agente regenerante**

El agente regenerante que concentra los oxianiones de cromo (VI) se puede tratar agregándole sulfato ferroso pentahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) para reducir el metal a su forma trivalente, esta reacción de reducción se muestra en la figura A.7 [36].



**Figura A.7** Estabilización de los residuos generados por la regeneración de la resina. Luego de obtener al cromo (III) en su forma disuelta se debe adicionar hidróxido de calcio a la disolución para elevar el pH de la disolución hasta 8.5 y así precipitar al cromo (III) y finalmente disponer los sólidos de manera controlada. Esta reacción se representa en la figura A.8.



#### **Figura A.8** Precipitación del cromo (III)

De esta manera se pueden estabilizar los residuos asociados al uso de agentes regenerantes, cuando la resina logra ser de alta capacidad de regeneración.

## Bibliografía

1. Jiménez Cisneros, B. E. (2005). *La contaminación ambiental en México*. México: Limusa.
2. Ortiz-Palacios, J. Cardoso, J. Manero, O. (2008). Production of Macroporous Resins for Heavy-Metal Removal. I. Nonfunctionalized Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, 2203-2210. Doi: 10.1002/app.27243
3. Muniyappan Rajiv, G. Natrayasamy V. Sankaran M. (2012). Synthesis and Characterization of a Few Amino-Functionalized Copolymeric Resins and Their Environmental Applications. *Ind. Eng. Chem, Res.* 51, 5677-5684. Doi: 10.1021/ie3000503
4. Pakade, V. Cukrowska, E. Darkwa, J. Torto y Chimuka, L. (2011). Selective removal of chromium (VI) from sulphates and other metal anions using an ion-imprinted polymer. *Water SA* Vol. 37 No. 4, 529-538. Doi: 10.4314/wsa.v37i4.11
5. Environmental Protection Agency. *Toxicological review of hexavalent chromium, 1998*. Washington, DC: U.S. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System. Recuperado de: <http://www.epa.gov/iris>.
6. Cuberos, E. Rodriguez, A.I. y Prieto, E. (2009). Niveles de Cromo y Alteraciones de Salud en una Población Expuesta a las Actividades de Curtiembre en Bogotá, Colombia. *Rev. salud pública* 11 (2): 278-289.
7. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. *Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996*, publicada en el diario oficial de la federación el 3 de junio de 1998. Recuperado de: <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium-bin/detalle.pl?Id=20151009153941>
8. Secretaría de Economía. *Norma Mexicana NMX-AA-044-SCFI-2014 Análisis de agua.- Medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas, residuales y residuales tratadas- Método de prueba*, publicada en el Diario Oficial de la Federación el: 13 de enero de 2015. Recuperado de: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-044-SCFI-2014.pdf>
9. Arslan, M. Yigitoglu, M. Soysal, A. (2006). Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solutions Using Poly(4-vinyl pyridine) Beads. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101, 2865-2870. Doi: 10.1002/app.23333

10. Cardoso, J. Ortiz-Palacios, J. Manero, O. (2008). Production of Macroporous Resins for Heavy-Metal Removal. II. Functionalized Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, 3644-3653. Doi: 10.1002/app.27422
11. Danijela, D. M. Sladana, O. K. Maja, B. D. Jelena, P. M. Bojana, M. E. Antonije, E.O. y Aleksangra B. N. (2012). Kinetic modeling of heavy metal sorption by vinyl pyridine based copolymer. *Hem. Ind.* 66 (6), 795–804. Recuperado de: <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0367-598X/2012/0367-598X1200112M.pdf>
12. Zeki, B. (2013). Adsorption and Ion Exchange. En Food Science and Technology (Ed.), *Food Process Engineering and Technology* (pp. 311-327). Doi: 10.1016/B978-0-12-415923-5.00012-5
13. Foo, K.Y. Hameed, R.H. (2009). Review Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2-10. Doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013
14. Ortiz Palacios, J. (2007). Diseño de Resinas Anfolíticas de Intercambio Iónico (Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana).
15. Mestanza Mateos, M. (2012). *Estudio de Materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes*. (Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid) Disponible en: <http://eprints.ucm.es/15692/1/T33799.pdf>
16. Azarudeen, R.S. Riswan Ahamed, M.A. Subha R. Burkanudeen A.R. (2014). Heavy and toxic metal ion removal by novel polymeric ion-exchanger: synthesis, characterization, kinetics and equilibrium studies. *J. Chem Technol Biotechnol* (2014). Doi: 10.1002/jctb.4528.
17. Stevens, M.P. (1999). *Polymer Chemistry an introduction*. Oxford: Oxford University Press.
18. Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. New York: Wiley-Interscience.
19. López Carrasquero, F. (2004). *Fundamentos de polímeros*. Venezuela: VI Escuela Venezolana para la enseñanza de la Química.
20. Oberle, J. Dighton, J. Arbuckle-Keil, G. (2015). Comparison of methodologies for separation of fungal using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and Fourier transform infrared-attenuated total reflectance (FTIR-ATR). *Fungal Biology* XXX (2015) 1-15. Doi: 10.1016/j.funbio.2015.08.007

21. Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. [Versión de Analytic Techniques in the Science]. Recuperado de: <http://www.kinetics.nsc.ru/chichinin/books/spectroscopy/Stuart04.pdf>
22. Langholz, K. E. (2009). *Transmission and Reflection (ATR) Far-Infrared Spectroscopy Applied in the Analysis of Cultural Heritage Materials*. (Tesis Doctoral, Universidad de Bologna). Recuperado de: [http://amsdottorato.unibo.it/2266/1/Kendix\\_Elsebeth\\_tesi.pdf](http://amsdottorato.unibo.it/2266/1/Kendix_Elsebeth_tesi.pdf)
23. Serrano Martínez, J.L. (s.f.). *El espectro electromagnético*. España: Universidad Politécnica de Cartagena. Recuperado de: [http://www.upct.es/~minaeees/espectro\\_electromagnetico.pdf](http://www.upct.es/~minaeees/espectro_electromagnetico.pdf)
24. Heym, F. Korth, W. Etzold, B.J.M. Kern, C. y Jess, A. (2015). Determination of vapor pressure and thermal decomposition using thermogravimetric analysis. *Termochimica Acta*. Doi: 10.1016/j.tca.2015.03.020
25. Wu, K.H. Wang, Y.R. Hwu, W.H. (2003). FTIR and TGA studies of poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene)-Cu (II) complex. *Polymer Degradation and Stability*, 79, 195-200. Recuperado de: [www.elsevier.com/locate/polydegstab](http://www.elsevier.com/locate/polydegstab)
26. Limousin, G. Gaudet, J.-P. Charlet, L. Szenkanect, S. Barthes, V. Krimissa, M. (2007). Review Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22, 249-275. Doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.09.010
27. Plazinski, W. Rudzinski, W. Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152, 2-13. Doi: 10.1016/j.cis.2009.07.009
28. Neagu, V. (2009). Removal of Cr(VI) onto functionalized pyridine copolymer with amide groups. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 410-416. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.016Se
29. Neagu, V. Mikhlaovsky, S. (2010). Removal of hexavalent chromium by new quaternized crosslinked poly(4-vinylpyridines). *Journal of Hazardous Materials*, 183, 533-540. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.057
30. Doria Herrera, G.M. Paz Ordoñez, P.A. y Hormaza Anaguano, A. (2013). Estandarización de la difenilcarbazona como indicador y acomplejante en la

- identificación de cromo hexavalente-Cr (VI). *Producción + Limpia*, Vol. 8, No. 2, 9-20.
31. Milovanovic, J. (2011). Desarrollo y optimización de un método para la determinación de Cr<sup>+6</sup> en matrices complejas. (Universidad de Alicante, Tesis de Maestría). Disponible en: <http://iuaca.ua.es/es/master-agua/documentos/-gestadm/trabajos-fin-de-master/jelena-milovanovic.pdf>
  32. Graham Salomons, T.W. (1996). *Química Orgánica*. México, D.F.: Limusa.
  33. Kotz, J.C. Treichel, P.M. y Weaver, G.C. (2005). *Química y reactividad química*. México, D.F.: Thomson.
  34. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. *Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996*, publicada en el diario oficial de la federación el 23 de abril de 2003. Recuperado de: <http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/3290/1/nom-001-semarnat-1996.pdf>
  35. Velasco Trejo, J.A. Ramírez Islas, M.E. (2009). *Estudio de pruebas piloto para el tratamiento de los residuos peligrosos de cromatos de México mediante la aplicación de sulfuro de sodio*. (Informe final). México: Instituto Nacional de Ecología.
  36. García Gomez A. (1999). Desarrollo de un proceso para estabilizar un residuo industrial rico en cromo hexavalente (Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México).