

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y  
MATERIALES**

**Síntesis y Evaluación del Ligante EDTA-1-aminonaftalen-4-sulfónico  
Soportado en Resinas Merrifield y Wang como Agente Quelante de  
Cu<sup>2+</sup> en Aguas Contaminadas con Desechos Mineros.**

**TESIS**

Para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Presenta:**

**FRANCISCO JAVIER VALENCIA LÓPEZ**

Hermosillo, Sonora

Junio de 2014

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## AGRADECIMIENTOS

Gracias a **Dios**, quien me ha regalado vida y salud para realizar este gran paso de mi carrera profesional.

Gracias a mis padres, **Javier Valencia Yuen** y **Rosa Isela López Burrola**, por ellos soy quien soy, han estado conmigo en las buenas y en las malas, además de recibir su apoyo incondicional a lo largo de mí camino.

Gracias a la **Universidad de Sonora** y al **Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales**, en donde tuve el honor de conocer y aprender, de muchos maestros y compañeros de clase, compartiendo todo su conocimiento conmigo, gracias a ellos hoy me he convertido en un profesionalista.

Gracias al **Dra. Hisila del Carmen Santacruz O.** directora de tesis, quien con su apoyo he logrado culminar uno más de mis objetivos profesionales.

Agradezco también a los miembros de mi comité tutorial, **Dra. Rosa Elena Navarro G.**, **Dra. Rocio Sugich M.**, **Dra. Georgina Pina L.** y **Dr. Agustín Gómez A.**, por su valiosa colaboración y sugerencias para el mejoramiento de este trabajo.

Gracias al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el apoyo que se le otorgó a mi proyecto (No. Ref. 457321).

Un agradecimiento muy especial para a mis compañeros de generación, **Ana Gabriela Montaña “Gaby”**, **Flor Escobar “Fiore”**, **Luis Borbón**, **Jorge Urrea “El Ponty”** y a **Rafael Murrieta**, gracias por su amistad y valiosos consejos, esta tesis les pertenece a ustedes.

Gracias a todos mis compañeros de posgrado, pero muy especialmente a mis compañeros de cubículo, **Milagros Aguilar, Judas Vargas y Jorge Iriqui.**

Gracias a todos mis compañeros del área de supramolecular, pero muy especialmente a **Yedith Soberanes** y a **Luis Miguel López “Mickey el Patrón”**, por su amistad y por compartir sus conocimientos y experiencias conmigo, sin ustedes este proyecto no hubiera sido posible.

Gracias a **Grupo México** y **Buena Vista del Cobre**, por darme la oportunidad de trabajar en esa gran empresa y a la vez por permitirme continuar con mis estudios de posgrado. Un agradecimiento muy especial a mis jefes, **Superintendente de Servicios Metalúrgicos Ing. Luis Jorge Hernández, Superintendente de Nuevas Tecnologías Ing. Antonio Vences** y al **Jefe de Laboratorio Ing. Ramón Cárdenas.**

También quiero agradecer a mis compañeros de trabajo por su apoyo incondicional y los conocimientos que me han transmitido, **Magdalena Duran, Liliana Ramos, Ángel Alonso, Roberto Martínez, Manuel Hernández, Juan Carlos Cruz, José Alejandro Ortiz, Carlos Barraza, Álvaro Dal Pozzo.**

# ÍNDICE

ÍNDICE.....	I
LISTA DE TABLAS .....	IV
LISTA DE FIGURAS .....	V
LISTA DE FIGURAS DE APÉNDICES .....	VII
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVO GENERAL .....	6
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	6
ANTECEDENTES .....	7
Introducción .....	7
Proceso del cobre .....	10
Impactos de la actividad minera en el medio ambiente .....	11
Técnicas de eliminación de metales pesados en aguas .....	12
Precipitación química.....	13
Procesos de oxidación-reducción .....	13
Tratamientos electroquímicos .....	14
Procesos de membrana .....	14
Extracción con disolventes.....	15
Adsorción .....	16
Carbono activado.....	16
Bioadsorción.....	16
Intercambio iónico.....	17
1) Zeolitas .....	17
2) Resinas catiónicas .....	18
Comparación de las técnicas de eliminación de metales pesados en aguas.....	18
Resinas catiónicas con agentes quelantes. ....	20
Recuperación de metales .....	21
Configuraciones de proceso.....	21
Unidades de lecho fijo (Lecho en columna).....	22
Unidades de lecho fluidizado .....	22
Unidades de tanques agitados (por lotes o batch) .....	22
Antecedentes de agentes quelantes soportados en resinas.....	23
MATERIALES Y MÉTODOS.....	26

Diseño del Proceso Experimental .....	26
Material y Reactivos .....	26
Procedimiento Experimental.....	27
Síntesis de los Materiales .....	27
Caracterización de Materiales (Resinas modificadas) .....	31
Espectroscopia de Fluorescencia.....	31
Espectroscopia de Infrarrojo .....	31
Pruebas de capacidad de recuperación de cobre de las resinas.....	31
Pruebas de columna .....	32
Pruebas por lote o batch.....	33
Pruebas de reusabilidad .....	33
Análisis cuantitativo de cobre por absorción atómica. ....	34
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>35</b>
Resultados de la caracterización de las resinas modificadas con los espaciadores butilendiamina y hexilendiamina.....	35
Caracterización de los productos finales .....	35
Caracterización por IR .....	36
Caracterización por Fluorescencia .....	38
Evaluación de la capacidad de los materiales para recuperar cobre a diferentes valores de pH. ....	41
Estudios en columna. ....	41
Estudios en Lote o Batch .....	46
Isotermas de adsorción.....	51
Pruebas de Reusabilidad de los Materiales (Resinas modificadas) .....	55
<b>PROPUESTA DE REMOCIÓN DE COBRE EN AGUAS CONTAMINADAS POR ACTIVIDAD MINERA. ....</b>	<b>60</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>62</b>
<b>LISTA DE REFERENCIAS.....</b>	<b>64</b>
<b>APÉNDICE A .....</b>	<b>69</b>
Espectroscopia Atómica. ....	69
Naturaleza de los espectros de absorción atómica.....	69
Espectroscopia de absorción atómica. ....	70
Instrumentación .....	71
Fuente de luz .....	72
Quemador-Nebulizador.....	73
Flama.....	74
El Detector.....	75

El Sistema de registro.....	75
APÉNDICE B.....	76
APÉNDICE C.....	78

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características de técnicas de tratamientos de metales. ....	19
Tabla 2. Pros y contras de los métodos convencionales.....	20
Tabla 3. Cantidades de reactivos utilizados en las síntesis de las resinas modificadas.....	30
Tabla 4. Diferentes grupos funcionales encontrados en los espectros, de M1, M2, W1 y W2 así como su respectiva ubicación en el espectro.....	38
Tabla 5. Valores calculados de capacidad de adsorción a diferentes concentraciones iniciales de cobre. ....	45
Tabla 6. Valores obtenidos gráficamente para linealización de isotermas de Freundlich y Langmuir, para las 4 resinas modificadas. ....	54

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación de Cananea, Sonora, México. ....	9
Figura 2. Conjunto de variantes de sensores químicos fluorescentes para iones metálicos. ....	24
Figura 3. Secuencia de reacciones para la síntesis de las resinas modificadas. ....	30
Figura 4. Arreglo del sistema de columna. ....	32
Figura 5. Arreglo del sistema de lote o batch. ....	33
Figura 6. Espectro de infrarrojo del compuesto W1 en pastilla de KBr. ....	37
Figura 7. Espectro de infrarrojo del compuesto M1 en pastilla de KBr. ....	37
Figura 8. Espectro de fluorescencia del compuesto soportado en resina Merrifield, M1. ....	39
Figura 9. Espectro de fluorescencia del compuesto soportado en resina Merrifield, M2. ....	39
Figura 10. Espectro de fluorescencia del compuesto soportado en resina Wang, W1. ....	40
Figura 11. Espectro de fluorescencia del compuesto soportado en resina Wang, W2. ....	40
Figura 12. Efecto del pH en la capacidad de recuperación del $\text{Cu}^{2+}$ por los materiales en solución inicial de 2 ppm, en estudio por columna. ....	42
Figura 13. Efecto del pH en la capacidad de recuperación del $\text{Cu}^{2+}$ por los materiales en solución inicial de 5 ppm, en estudio por columna. ....	43
Figura 14. Efecto del pH en la capacidad de recuperación del $\text{Cu}^{2+}$ por los materiales en solución inicial de 10 ppm, en estudio por columna. ....	43
Figura 15. Gráfica de máxima eficiencia de recuperación de cobre con respecto a las concentraciones iniciales, 2, 5, 10 ppm, a pH de 6. ....	44
Figura 16. Recuperación de $\text{Cu}^{2+}$ por el material M1 a diferentes tiempos de contacto y de pH para las soluciones de concentración inicial de a) 2 ppm, b) 5 ppm y c) 10 ppm. ....	47
Figura 17. Recuperación de $\text{Cu}^{2+}$ por el material M2 a diferentes tiempos de contacto y de pH para las soluciones de concentración inicial de a) 2 ppm, b) 5 ppm y c) 10 ppm. ....	48

Figura 18. Recuperación de $\text{Cu}^{2+}$ por el material W1 a diferentes tiempos de contacto y de pH para las soluciones de concentración inicial de a) 2 ppm, b) 5 ppm y c) 10 ppm. ....	49
Figura 19. Recuperación de $\text{Cu}^{2+}$ por el material W2 a diferentes tiempos de contacto y de pH para las soluciones de concentración inicial de a) 2 ppm, b) 5 ppm y c) 10 ppm. ....	50
Figura 20. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Merrifield 2 (M2), concentración inicial de 2 ppm a pH 6. ....	52
Figura 21. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Merrifield 2 (M2), concentración inicial de 2 ppm a pH 6. ....	53
Figura 22. Comparación entre el método de columna y el método de lote. ....	55
Figura 23. Porcentajes de remoción de iones $\text{Cu}^{2+}$ de agua del pozo “Jaralito”, por las resinas M1 y M2 después de los ciclos de adsorción-desorción. ....	57
Figura 24. Porcentajes de remoción de iones $\text{Cu}^{2+}$ de agua del pozo “Jaralito”, por las resinas W1 y W2 después de los ciclos de adsorción-desorción. ....	58
Figura 25. Promedio del Porcentaje de remoción de $\text{Cu}^{2+}$ de agua del pozo “Jaralito” por los materiales en las pruebas de reusabilidad. ....	59
Figura 26. Propuesta de sistema de remoción de cobre para pozo contaminado. ....	60

## LISTA DE FIGURAS DE APÉNDICES

Figura A 1. Diagrama de Ley de Beer. Po luz inicial y P luz final (Beaty, 1979). .....	70
Figura A 2. Curva de calibración y su relación con la ley de Beer. A = absorbancia, K = coeficiente de absorción (constante), b = Longitud de paso (constante), C = concentración de la muestra. ....	71
Figura A 3. Componentes básicos de un equipo de absorción atómica. ....	72
Figura A 4. Etapas secuenciales del funcionamiento de la lámpara de cátodo hueco.....	73
Figura A 5. Diagrama esquemático de un quemador de flujo laminar.....	74
Figura A 6. Proceso de la flama .....	75
Figura A 7. Espectro de infrarrojo de compuesto soportado en resina Merrifield, M2.....	76
Figura A 8. Espectro de infrarrojo de compuesto soportado en resina Wang, W1. ....	76
Figura A 9. Espectro de infrarrojo de compuesto soportado en resina Wang, W2. ....	77
Figura A 10. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Merrifield 1 (M1), concentración inicial de 2 ppm a pH 6.....	78
Figura A 11. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Merrifield 1 (M1), concentración inicial de 2 ppm a p.....	78
Figura A 12Figura A 6. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Merrifield 1 (M1), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.....	79
Figura A 13. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Merrifield 1 (M1), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.....	79
Figura A 14. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Merrifield 1 (M1), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.....	80
Figura A 15 Ajuste lineal de Langmuir para la resina Merrifield 1 (M1), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.....	80
Figura A 16. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Merrifield 2 (M2), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.....	81
Figura A 17. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Merrifield 2 (M2), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.....	81
Figura A 18. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Merrifield 2 (M2), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.....	82

Figura A 19. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Merrifield 2 (M2), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.....	82
Figura A 20. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Wang 1 (W1), concentración inicial de 2 ppm a pH 6.....	83
Figura A 21. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Wang 1 (W1), concentración inicial de 2 ppm a pH 6.....	83
Figura A 22. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Wang 1 (W1), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.....	84
Figura A 23. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Wang 1 (W1), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.....	84
Figura A 24. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Wang 1 (W1), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.....	85
Figura A 25. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Wang 1 (W1), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.....	85
Figura A 26. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Wang 2 (W2), concentración inicial de 2 ppm a pH 6.....	86
Figura A 27. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Wang 2 (W2), concentración inicial de 2 ppm a pH 6.....	86
Figura A 28. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Wang 2 (W2), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.....	87
Figura A 29. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Wang 2 (W2), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.....	87
Figura A 30. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Wang 2 (W2), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.....	88
Figura A 31. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Wang 2 (W2), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.....	88

## RESUMEN

En el presente proyecto de tesis se obtuvieron cuatro diferentes resinas quelantes, mediante la Síntesis Orgánica en Fase Sólida (SOFS). Las resinas derivadas de poliestireno (Merrifield y Wang), se modificaron cambiando la unidad espaciadora con dos diferentes dialquilaminas de distinta longitud de cadena (butildiamina y hexametildiamina), posteriormente se insertó la unidad quelante ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), y después una unidad indicadora (ácido 1-aminonaftalen-4-sulfónico); Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante las técnicas espectroscópicas de infrarrojo y fluorescencia.

Se evaluaron las propiedades de adsorción de los materiales obtenidos hacia cobre, variando algunas condiciones como: métodos de contacto entre la resina modificada y iones de  $\text{Cu}^{2+}$ , columna y lote; concentración de las soluciones de cobre, 2, 5 y 10 ppm y pH de las soluciones (2, 3, 4, 5 y 6). Se encontró que por el método de columna los cuatro materiales presentan buenas propiedades de adsorción de cobre en condiciones ideales, mejorando la capacidad de recuperación a valores de pH cercanos a la neutralidad, con porcentajes de recuperación de 97% para soluciones de 2 ppm, 81% para soluciones de 5 ppm y 74% para las soluciones de 10 ppm. Por el sistema de lote se encontró que todos los materiales recuperan arriba del 60% del cobre independientemente del pH y de la concentración original. Los sistemas se saturan a los 10 minutos de contacto y las isotermas de adsorción se ajustan satisfactoriamente a los sistemas de Langmuir y Freundlich. Los materiales presentan reusabilidad.

Se evaluó la capacidad de recuperación de cobre en agua contaminada de un pozo, de agua denominado “Jaralito”, ubicado en el municipio de Cananea, Sonora, encontrando que los materiales (resinas modificadas) recuperan la mitad de lo recuperado en un proceso ideal, un 50% por ciento menor que el recuperado con soluciones preparadas a concentraciones conocidas, esta disminución se atribuye a que en la muestra de agua de pozo se encuentran presentes otros metales que pueden competir por los sitios de coordinación con el cobre.

Se propuso un proceso de purificación de agua contaminada de un pozo, utilizando los materiales sintetizados, ya que se demostró que tienen gran capacidad de adsorción de cobre aun a bajas concentraciones. Este sistema de purificación se propone como una alternativa económica ante la problemática de contaminación actual y de esta manera acatar la normatividad vigente, Norma Oficial Mexicana, NOM 127, concentraciones de cobre menores a 2 ppm.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación del medio ambiente es un tema de interés a nivel mundial. Los contaminantes dependen directamente del tipo de industria que se encuentra cerca del medio. En el estado de Sonora, la explotación minera ha sido una actividad tradicional en prácticamente todos sus rincones, debido a que éste cuenta con una gran diversidad y un alto potencial de yacimientos minerales con contenidos tanto metálicos como no-metálicos, que lo hacen ocupar una relevante posición en la producción minera nacional y mundial (INEGI, 2013).

Los minerales que conforman estas prodigiosas tierras han contribuido a la explotación de importantes minas de: cobre-molibdeno, oro-plata, grafito, carbón antracita, barita, yeso, wollastonita, sulfato de sodio, hierro, además de otros depósitos que aún no han sido aprovechados y en la mayoría de las ocasiones no explorados como: zeolitas, perlita, talco, arcillas, micas, carbonato de sodio, boratos, mármoles, travertinos, feldespatos, etc. Es bien conocida la importancia del cobre, tanto por sus niveles de consumo y producción, como por los impactos ambientales derivados de su extracción. El consumo de cobre en el mundo ha aumentado de manera exponencial durante el siglo XX, habiéndose consumido en este periodo más de veintiséis veces la cantidad de cobre que la humanidad había consumido hasta entonces y a través de toda su historia. Durante el año 2008 se produjeron alrededor de 32,687 toneladas de minerales metálicos y no metálicos, solo en el estado de Sonora, con valores superiores a los 33,000 millones de pesos, que representa más de la tercera parte del valor total nacional. En lo relativo a la producción, Sonora ocupa el primer lugar a nivel nacional en la producción de oro, cobre, grafito, wollastonita, molibdeno, carbón antracita, además de contribuir con importantes cantidades de plata, yeso, hierro, entre otros (INEGI, 2013).

Los problemas producidos por la acción de empresas mineras en el norte del estado de Sonora, incluyen efectos dañinos en el suelo, como la erosión y la pérdida de nutrientes esencia les para el desarrollo de la vida. También provocan problemas en el aire, induciendo problemas respiratorios, cáncer y problemas asociados al polvo silico, entre

otros; Además en el agua también provocan problemas, debido a la filtración de aguas contaminadas a las capas inferiores de la tierra (Boyd, 2010).

Los principales contaminantes en el agua por la industria minera, son sólidos en suspensión, metales, materia orgánica, ácidos, cianuros, entre otros. La presencia de contaminantes en agua supone la existencia de potenciales efectos nocivos para el hombre, la fauna en general y la vegetación. Estudios realizados por un grupo de investigación de la Universidad de Sonora sobre la contaminación de ríos y suelos cercanos a la región de Cananea, al noreste de Sonora, demuestran que los principales contaminantes son los metales Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, y Zn (Tchobanoglous y col., 2003), y en algunos casos la concentración de estos metales se encuentran por encima de la normatividad mexicana.

Los efectos tóxicos de los metales dependerán de las características toxicológicas de cada contaminante y de la concentración del mismo. La enorme variedad de sustancias contaminantes existentes implica un amplio espectro de afecciones toxicológicas. De forma general, la presencia de contaminantes en el suelo se refleja de forma directa sobre la vegetación induciendo su degradación, la reducción del número de especies presentes en ese suelo, y más frecuentemente la acumulación en las plantas sin generar daños notables. En el hombre, los efectos se restringen a la ingestión y contacto dérmico, que en algunos casos ha desembocado en intoxicaciones por metales pesados y más fácilmente por compuestos orgánicos volátiles o semivolátiles (Boyd, 2010).

Se encuentran reportadas una variedad de metodologías que ayudan a disminuir la contaminación por metales pesados tanto en aguas como en suelos (Boyd, 2010). Entre las que destacan la utilización de zeolitas (Li y col. 2009), de agentes quelantes (Alvarenga y col., 2009), acidificación del medio (Fang y col., 2009), la utilización de bacterias (Ruta y col., 2010), etc. Algunas de estas metodologías presentan muy buenas respuestas para disminuir la contaminación.

Un área poco explorada con la finalidad de darle una aplicación en la descontaminación de aguas es la de inmovilizar agentes quelantes en resinas de poliestireno. Una manera de obtener dichos materiales es utilizando la ruta de síntesis orgánica en fase sólida (SOFS). Esta técnica ha estado relacionada con la síntesis de

macromoléculas tales como oligosacáridos, oligonucleótidos y polipéptidos. Esta fase fue originalmente desarrollada para la síntesis de péptidos por Merrifield (1963), y se basa en el uso de una resina de poliestireno que se emplea en forma de pequeñas esferas y es insoluble en casi todos los solventes. La síntesis orgánica en solución involucra procesos como aislamiento y purificación que requieren mucho tiempo. La síntesis en soportes sólidos permite que las reacciones sean cuantitativas en cada etapa y requiere de procesos simples como lavado y filtración. La selección de la resina, el grupo enlazante y la metodología de síntesis son factores determinantes para obtención efectiva de los productos (Rivero, 2005).

En el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, dentro del área de Química Supramolecular se ha iniciado la síntesis de nuevos materiales utilizando el método de síntesis en fase sólida, en el presente trabajo de tesis se sintetizaron cuatro materiales quelantes derivados del, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), soportados en dos tipos de resinas de poliestireno (Merrifield y Wang), donde se varió la unidad espaciadora (4 y 6 carbonos) y como unidad indicadora se utilizó 1-aminonaftalen-4-sulfónico (Santacruz y col., 2012).

Se evaluaron las propiedades de coordinación de todos los materiales, bajo condiciones similares a las de un pozo natural, características como concentraciones de Cu y pH, todo esto con la finalidad de determinar las propiedades de recuperación y reusabilidad de los materiales. El estudio también se realizó con aguas muestreadas de un pozo natural (Santacruz y col., 2012). Esto sirvió como punto de partida para la presente investigación.

## **OBJETIVO GENERAL**

Realizar un estudio de las propiedades de coordinación del ligante EDTA-1-aminonaftalen-4-sulfónico soportado en la resina Wang y Merrifield y valorar los materiales como agentes de remoción de cobre en aguas contaminadas por la actividad antropológica o minera.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 1) Sintetizar los materiales derivados del ligante EDTA y unidad indicadora 1-aminonaftalen-4-sulfónico utilizando como soporte las resinas Merrifield y Wang, caracterizarlos mediante las técnicas espectroscópicas de IR y fluorescencia.
- 2) Evaluar las propiedades quelantes de las resinas modificadas en la presencia de ácido sulfúrico.
- 3) Determinar la capacidad de recuperación de cobre en las resinas modificadas a través de la técnica de absorción atómica.
- 4) Determinar la reusabilidad de los materiales sintetizados para la recuperación de cobre.
- 5) Evaluar a los materiales sintetizados como auxiliares en la disminución de concentración de cobre en aguas contaminadas.

## ANTECEDENTES

### Introducción

Hoy en día la contaminación es un tema de gran interés a nivel mundial. Actualmente se han creado nuevas políticas sustentables para trabajar sin afectar el medio ambiente, aplicando medidas correctivas pero mayormente medidas preventivas, sin embargo, existen muchas empresas que a pesar de las constantes regulaciones ambientales, siguen corrompiendo las normas que expresan las máximas concentraciones permisibles de contaminantes. La contaminación del agua se define, según el Real Decreto Legislativo Europeo 1/2001, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas, como:

*“La acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores, con la salud humana, o con los ecosistemas acuáticos o terrestres directamente asociados a los acuáticos; causen daños a los bienes; y deterioren o dificulten el disfrute y los usos del medio ambiente.”*

Una manera de clasificar los contaminantes de agua es la siguiente (Tchobanoglous, 2003):

- Sólidos suspendidos: los sólidos en el agua generan un fango ideal para la procreación de bacterias anaerobias.
- Compuestos orgánicos biodegradables: Esencialmente se constituyen de proteínas, carbohidratos y grasas; estos compuestos requieren una alta demanda de oxígeno, lo cual provoca una baja en el oxígeno del receptor.
- Patógenos: originan el desarrollo de infecciones y enfermedades, tales como hepatitis o gastroenteritis.

- Nutrientes: altas concentraciones de nutrientes en el agua generan el medio perfecto para el nacimiento y desarrollo de vida acuática, los nutrientes se constituyen de nitrógeno, fósforo y carbono.
- Contaminantes prioritarios: son compuestos orgánicos e inorgánicos seleccionados por su carácter carcinogénico, mutagénico, teratogénico y tóxico.
- Compuestos orgánicos recalcitrantes: muy difíciles de eliminar, ejemplos los surfactantes, los fenoles y los pesticidas agrícolas.
- Metales pesados: proceden de los desechos industriales.
- Compuestos inorgánicos disueltos: principalmente calcio, sodio y sulfato.

Se debe resaltar el grupo de metales pesados ya que algunos de ellos presentan una alta peligrosidad, destacando el hecho de que las reservas naturales de agua presentan un incremento de concentración de metales, causado principalmente por la elevada actividad industrial que se ha intensificado en los últimos años.

Los elementos metálicos esenciales para la vida son el hierro (Fe), el cromo (Cr), el cobre (Cu), el cinc (Zn), el níquel (Ni) y el cobalto (Co), bajo ciertas concentraciones, ya que son imprescindibles para el correcto desempeño del metabolismo celular. Sin embargo, estos mismos metales tienden a ser tóxicos para los seres vivos cuando están presentes en concentraciones superiores. Asimismo, existen otros elementos que no forman parte del grupo de metales esenciales y son tóxicos para los seres vivos y, en consecuencia, peligrosos para el medio ambiente en concentraciones bajas, entre los que se incluyen principalmente cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb) y arsénico (As) (Contreras y col., 2009).

Uno de los principales problemas de los metales pesados es la tendencia de algunos de ellos a bioacumularse. El término bioacumulación hace referencia a la acumulación neta, con el paso del tiempo, de metales u otras sustancias persistentes en un organismo a partir de fuentes tanto abióticas (suelo, aire, agua) como bióticas (Izquierdo, 2010).

El metal empleado en el presente trabajo de investigación, es el cobre. A continuación, se realiza una breve descripción de sus propiedades físico-químicas, sus riesgos para la salud humana y el medio ambiente; así como también se muestra la ubicación del lugar de muestreo y procesos de contaminación.

El cobre, a diferencia de otros minerales, no se encuentra en un estado metálico en la naturaleza, más bien se encuentra en un estado mineral, unido químicamente a otro elemento, por lo que es necesario someterlo a distintos procesos, para obtener así, un producto puro (Izquierdo, 2010). A continuación se hace una breve explicación de cómo esta industria opera y cuáles son los impactos ecológicos que esta actividad genera, enfocándose principalmente en la contaminación del agua.

El estado de Sonora, es altamente reconocido por sus grandes aportes hacia la industria minera, principalmente por la explotación y producción de cobre, debido a que posee una de las más grandes reservas mundiales de este metal. En la Figura 1 se ilustra la ubicación del municipio de Cananea en el estado de Sonora, al noroeste de México, lugar donde se realizaron los muestreos de agua para la investigación.

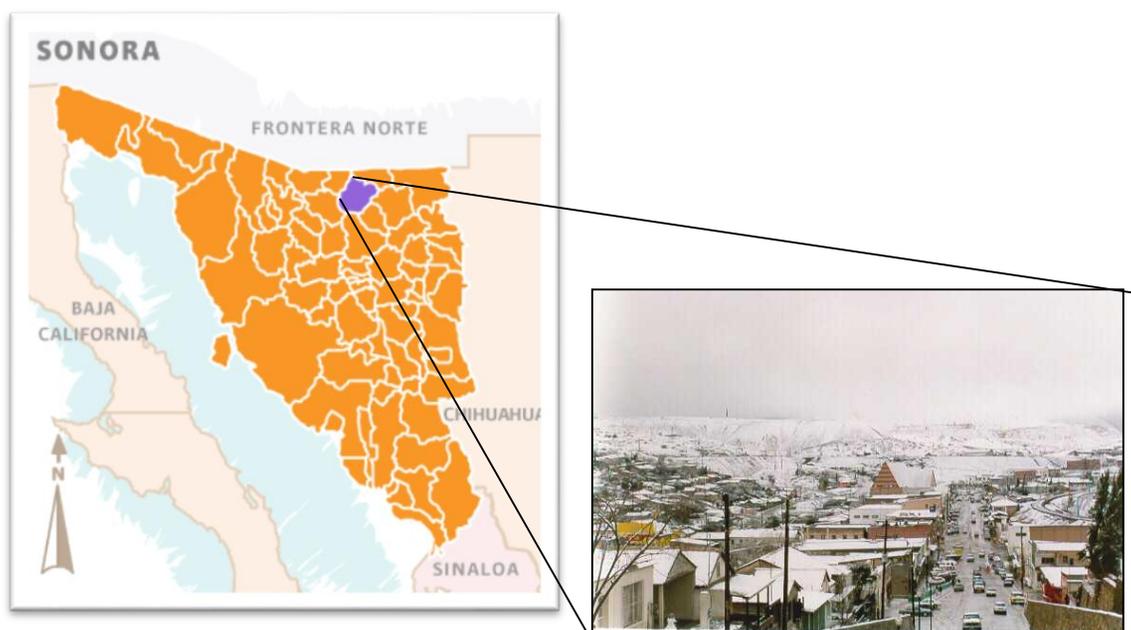


Figura 1. Ubicación de Cananea, Sonora, México.

## **Proceso del cobre (Cortinas y Ordaz, 1994).**

**I. Extracción:** La extracción consiste fundamentalmente en romper la roca por medio de excavadoras y/o palas, para así facilitar las operaciones remoción, cargado y transporte a la siguiente fase del proceso.

**II. Triturado, molienda y pulverización:** La finalidad de esta fase es conseguir uniformidad en el tamaño de mineral; esta operación se logra gracias a una serie de trituradores y molinos, y de ser necesario hasta una pulverizadora.

**III. Flotación:** En este proceso existe una disociación de los sulfuros de cobre sobre el resto de los minerales y como producto final se alcanza un concentrado de cobre, con un grado de 31% de cobre total, a partir de un 1% de cobre de la roca original.

**IV. Fundición:** Esta etapa se subdivide en cuatro sub-etapas:

1. Recepción y muestreo.
2. Fusión, se aplican altas temperaturas (1200 °C) al concentrado, cambiando su estado de agregación de sólido a líquido.
3. Conversión, se hace pasar el concentrado a través de hornos cilíndricos convertidores logrando altos grados de pureza de cobre de alrededor del 96%.
4. Pirorrefinación, está sub-etapa desprende el oxígeno del mineral produciendo un concentrado del 99.7%. En ocasiones se vende con dicha concentración en otros casos se envía a la etapa de electrorefinación.

**V. Electroobtención o Electrorefinación:** se cambia el cobre de su estado neutro ( $\text{Cu}^0$ ), ya que se encuentra como un compuesto mineral ( $\text{CuS}$  o  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), a su estado iónico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) por medio de un proceso de lixiviación, solubilizándolo con ácido sulfúrico al 5%; seguidamente el cobre es recuperada por medio de una proceso de electrodeposición, generando cátodos altamente puros, 99.9%.

## **Impactos de la actividad minera en el medio ambiente**

Existen tres factores con los cuales se generan residuos en el agua por la industria minera (Contreras y col., 2009):

- **Drenaje Ácido de Mina (DAM):** Las rocas contienen grandes cantidades de mineral sulfurado, en el momento que las máquinas excavadoras las rompen, éstas tienden a reaccionar con el aire o el agua, produciendo ácido sulfúrico, el cual lixivía la roca, filtrándose en el subsuelo mientras la roca sigue expuesta, este proceso se lleva a cabo hasta que todo el mineral se lixivía. La lluvia y corrientes subterráneas llevan esta solución altamente cargada de mineral hasta los arroyos, lagos y ríos cercanos. El DAM contamina fuertemente la calidad del agua y en muchos casos extermina la vida acuática, así como de transformar el agua en materia inaprovechable.
  
- **Lixiviación:** es aplicada para los óxidos de cobre por medio de ácido sulfúrico; cuando no existen las medidas de precaución necesarias en los patios de lixiviación, donde se lleva a cabo dicho proceso, se presentan filtraciones al subsuelo y posteriormente a los mantos acuíferos.
  
- **Relaves o Jales:** Los residuos de la concentración de minerales sulfurados se depositan en las denominadas "presas de relaves o jales", conteniendo así grandes yacimientos sulfurados de cobre que además tienen elevadas concentraciones de molibdeno (Mo). Estas presas cuentan con barreras de infiltración, sin embargo dichas barreras fallan provocando así la filtración al suelo.

El cobre es uno de los metales pesados que representa un riesgo tóxico latente. La cuprita, malaquita, azurita, calcopirita y bornita son algunos compuestos naturales del cobre. Algunas de sus propiedades físicas y químicas son las siguientes: es un metal de transición que trabaja con valencia 1 y 2 ( $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ). Es un metal de color rojizo, maleable, dúctil y con buena conductividad térmica y eléctrica, sólo superada por la plata, por lo que es ampliamente utilizado en la industria eléctrica. Sus aplicaciones son muy

variadas y se puede encontrar cobre en componentes eléctricos, monedas, utensilios de cocina, tuberías, válvulas y materiales de construcción. Los compuestos de cobre pueden encontrarse en fungicidas, alguicidas, insecticidas y conservantes de la madera. Además, pueden usarse como aditivo alimentario y en fertilizantes (OMS, 2004). Debido a su gran demanda mundial, muchas industrias lo utilizan por lo que se generan enormes cantidades de efluentes de cobre.

El cobre es un elemento esencial para la vida humana, pero cuando se presenta en concentraciones altas puede generar graves riesgos a la salud. El polvo de cobre puede inducir irritación en nariz, boca y ojos, así como dolor de cabeza, mareos, náusea y diarrea. La ingesta oral puede provocar náusea, vómitos, calambres estomacales o diarrea, así como daños renales y hepáticos e incluso la muerte (ASTDR, 2004).

Todos los metales pesados tienden a bioacumularse, y el cobre no es la excepción, es decir que el cuerpo humano es incapaz de desecharlo del organismo, lo cual provoca una serie de complicaciones a largo plazo. Ejemplos de padecimientos debido a la acumulación de cobre en el organismo son el síndrome de Menke, enfermedad de Wilson, hepatitis activa crónica, hiperparatiroidismo, cirrosis biliar, artritis reumatoidea, fiebre tifoidea, tuberculosis pulmonar, hepatitis viral, cáncer: gástrico, de colon, de pulmón, enfermedad de Hodgkin, leucemia linfocítica, mielocítica, aguda y crónica, talasemia, fiebre reumática, infarto agudo de miocardio, arterosclerosis, etc. (ASTDR, 2004).

El nivel de riesgo mínimo (MRL) es el valor de la concentración de una sustancia que posiblemente no produciría efectos adversos sobre la salud humana como consecuencia de la exposición diaria a ésta durante el tiempo de exposición especificado. Para la ingesta oral de cobre, este valor es de aproximadamente  $0.01 \text{ mg kg}^{-1}\text{día}^{-1}$  para un periodo de exposición corto (1 a 15 días) como para una exposición intermedia (15 días a 1 año) (ASTDR, 2004).

### **Técnicas de eliminación de metales pesados en aguas**

Actualmente existen una serie de métodos y procedimientos con los cuales se reducen los niveles de cobre en el agua, todos tienen sus ventajas y desventajas, a continuación se presentan alguno de ellos.

## **Precipitación química**

Se basa principalmente en el desprendimiento de los iones metálicos de una solución por efecto del descenso de la solubilidad de los metales con el aumento del pH. Primeramente existe una reacción donde intervienen los iones metálicos y los hidróxidos de la solución, dando como resultado algunos hidróxidos metálicos, provocados debido a un cambio de pH, ocasionado por agregar compuestos básicos como hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) o cal (CaO). Es la técnica más común para suprimir metales disueltos en aguas de desechos industriales. Generalmente el reactivo que se utiliza con mayor frecuencia es el hidróxido calcio, debido a la eficacia en la formación de precipitados fijos y además cuenta con la habilidad para desestabilizar coloides. Además de alterar el pH también el hidróxido calcio funge como agente adsorbente, sus partículas sólidas inmovilizan iones metálicos a pesar de valores altos de pH (Izquierdo, 2010).

La precipitación química es un método de relativa facilidad de aplicación, ya que no requiere un equipo sofisticado ni personal calificado, pero las interferencias anteriormente mencionadas, junto con las dificultades para controlar el proceso, ocasionan con frecuencia la aparición de concentraciones residuales de metales tras el tratamiento por encima de los valores requeridos para el vertido. Además, tiene la problemática añadida de la necesidad de gestión del fango con elevadas concentraciones de metales que se generan tras el tratamiento.

## **Procesos de oxidación-reducción**

Los procesos de oxidación-reducción consisten en la adición de un compuesto que actúa como agente oxidante o reductor, produciéndose una transformación como consecuencia de la transferencia electrónica entre el compuesto añadido y los compuestos presentes en el agua residual. Se utilizan para eliminar un compuesto contaminante del agua residual por cambio de fase, como en la transformación de nitrato a nitrógeno, o para transformar un compuesto que se encuentra en una forma de elevada toxicidad a una forma menos peligrosa o que puede eliminarse más fácilmente. Uno de los procesos que más se emplean en el tratamiento de efluentes con metales pesados es la reducción del cromo

hexavalente, Cr(VI), a cromo trivalente Cr(III), como paso previo a su precipitación. Esta reacción se lleva a cabo mediante la adición de agentes reductores como el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y sus sales, el bisulfito sódico (NaHSO<sub>3</sub>) o el ión ferroso (Fe(II)). Son reacciones fuertemente dependientes del pH, de manera que el intervalo de trabajo depende del reactivo utilizado. Por ejemplo, la reducción de Cr(VI) a Cr(III) utilizando SO<sub>2</sub> o algunas de sus sales se lleva a cabo en el intervalo de pH 2– 3, mientras que si se utiliza NaHSO<sub>3</sub> el pH de trabajo debe ser básico (pH>7) (Eilbeck y Mattochk, 1987).

### **Tratamientos electroquímicos**

Los tratamientos electroquímicos son reacciones de oxidación-reducción inducidas por la aplicación de energía eléctrica externa entre dos electrodos que se encuentran inmersos en una disolución conductora. La aplicación más conocida de esta tecnología es la reducción catódica de los iones metálicos de una disolución para la deposición del metal. Frente a la precipitación química, presenta la ventaja de la obtención del metal con mejores características para su reutilización. Sin embargo, si existen varios metales en la disolución, situación bastante frecuente, que presenta muchas dificultades para la obtención de un producto metálico aprovechable. Tampoco resulta una técnica adecuada cuando la concentración del metal es reducida, normalmente inferior a 10 mg dm<sup>-3</sup>, debido a la disminución de la eficacia de la operación (Eilbeck y Mattochk, 1987).

### **Procesos de membrana**

Los procesos de depuración por membranas consisten en una separación física de los solutos presentes en el agua residual al pasar a través de una membrana selectiva a cierto tipo de iones. Los procesos de membrana se dividen en microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, diálisis y electrodiálisis. Se diferencian entre sí por el material constituyente de la membrana, la naturaleza de la fuerza impulsora, el mecanismo de separación y el tamaño de poro de la membrana (Tchobanoglous, 2003).

Las membranas de ultrafiltración retienen partículas con un tamaño comprendido entre 0.005 y 0.2  $\mu\text{m}$ . Retienen solutos con peso molecular comprendido en el rango 300–500,000. Los materiales de las membranas más habituales son el acetato de celulosa, las poliamidas y las polisulfonas. Las presiones suelen estar comprendidas en el rango 10 - 100 psi (Seader y Henley, 2006). Los mecanismos de separación en la nanofiltración incluyen tanto efectos estéricos como eléctricos, ya que las membranas de nanofiltración se caracterizan por el pequeño tamaño de poro y por su carga superficial. El tamaño de las partículas que son retenidas por nanofiltración se encuentran en el rango 0.001–0.01  $\mu\text{m}$  (Kurniawan, 2006).

Uno de los problemas más importantes de estos procesos es el ensuciamiento de la membrana, conocido comúnmente como “fouling”, que reduce el flujo de agua limitando la capacidad del sistema. Para reducir el ensuciamiento y alargar la vida útil de las membranas, se requiere de un pretratamiento del agua a tratar y de un mantenimiento continuo de las membranas.

### **Extracción con disolventes**

El tratamiento con disolventes para la eliminación de metales pesados consiste en la extracción del metal por contacto del efluente contaminado con un disolvente orgánico, seguido de una separación de la fase orgánica del efluente descontaminado. Una vez alcanzada la separación de fases, el disolvente orgánico cargado de metal pesado se pone en contacto con una corriente acuosa para recuperar el metal y permitir la reutilización del disolvente. Esta técnica es utilizada para la recuperación del metal cuando su concentración en la corriente residual es elevada (Silva, 2005).

La extracción de cationes se lleva a cabo generalmente por formación de complejos con agentes complejantes ácidos presentes en el disolvente orgánico, mientras que la extracción de aniones se realiza mediante la formación de enlaces iónicos con compuestos alquilamínicos de cadena larga o compuestos de amonio cuaternario presentes en el disolvente orgánico. Los mayores inconvenientes de esta tecnología son el elevado costo

por el gran consumo de disolvente y la contaminación cruzada de la corriente acuosa con el disolvente orgánico (Silva, 2005).

### **Adsorción**

La adsorción es un proceso en el que átomos, iones o moléculas son retenidas en la superficie de un material. Consiste en un proceso de separación de un soluto presente en una fase líquida o gas que se concentra sobre la superficie de otra fase generalmente sólida. Se considera un fenómeno superficial. Se denomina adsorbato al soluto y adsorbente a la fase sobre la cual se acumula (Tchobanoglous, 2003).

### **Carbón activado**

El carbón activado presenta un elevado potencial para la adsorción de compuestos orgánicos y algunos inorgánicos, su aplicación al tratamiento de aguas residuales no está muy extendida, y sus usos en este campo suelen ser como tratamiento final de una corriente que ha sido previamente tratada en otro proceso, para eliminar parte de la materia orgánica disuelta que permanece tras el tratamiento. Se usa principalmente para eliminar compuestos orgánicos refractarios, así como compuestos inorgánicos residuales como nitratos, sulfuros y metales pesados. La forma más habitual de operación es en columnas de lecho fijo, en las cuales se introduce la disolución conteniendo los solutos a eliminar que quedan retenidos sobre el material que va saturándose con el tiempo. Cuando la concentración en el efluente de la columna alcanza el máximo valor permitido, debe cesarse la alimentación y proceder a la regeneración del lecho de adsorbente. El inconveniente principal de esta operación es el elevado costo del carbón activo, por lo que hace ya algunos años se investigan procesos de adsorción basados en otros materiales de menor costo (Tchobanoglous, 2003).

### **Bioadsorción**

La bioadsorción es un proceso por el cual ciertos tipos de materiales de origen natural retienen y concentran en su superficie sustancias y compuestos de diversa

naturaleza química presentes en disoluciones acuosas. La aplicación de esta tecnología se ha estudiado ampliamente para la contaminación por metales pesados (Schiewer y Volesky, 1995; Gabaldón y col., 2000; Palma y col., 2003; Vilar y col., 2008). El término bioadsorción hace referencia a un tipo específico de adsorción. En el proceso participan una fase sólida, el bioadsorbente, y una fase líquida, el solvente, que contiene las especies disueltas que conviene separar de la disolución (adsorbatos). Como consecuencia de la elevada afinidad entre el bioadsorbente y el adsorbato, éste es atraído y retenido sobre el bioadsorbente por una serie de procesos complejos que incluyen la quimisorción, la complejación, la adsorción en superficie y en los poros, el intercambio iónico, la quelación y la adsorción de naturaleza física (Ncibi y col., 2008; Chen y Chen, 2009; Wu y col., 2009).

### **Intercambio iónico**

Es un método de separación sólido-líquido, en donde uno o varios iones de una solución líquida son tomados por un sólido con capacidad de intercambiar o reemplazar determinados iones. Cuando el sólido se satura tras cierto tiempo de funcionamiento, se hace necesaria su regeneración. Los costos de operación mayoritarios provienen precisamente de la regeneración, siendo imprescindible su optimización tanto desde el punto de vista económico como medioambiental.

Los sólidos de intercambio iónico pueden estar compuestos por una gran variedad de materiales en función de los iones que se desee eliminar de la disolución. En el caso concreto de los metales pesados, suelen usarse minerales naturales o resinas catiónicas, descritos a continuación dos ejemplos (Martínez y Rus, 2004).

#### **1) Zeolitas**

Tiene una estructura bien definida de cristal de aluminosilicato. Esta estructura es capaz de intercambiar ciertos cationes en su red cristalina por cationes de la disolución acuosa. La regeneración de su lecho se consigue con fuertes soluciones de salmuera de cloruro sódico, su principal aplicación es el ablandamiento de aguas por sustitución de sales en general (Martínez y Rus, 2004).

## **2) Resinas catiónicas**

Las resinas catiónicas contienen una matriz de poliestireno cargada con grupos funcionales complejantes o agentes quelantes. Su regeneración suele llevarse a cabo utilizando ácidos minerales. El intercambio iónico permite eliminar metales presentes en elevada concentración en efluentes de empresas de diversos sectores industriales como el de mecanizado y preparación de metales, la industria del sector de la electrónica, los recubrimientos y acabados metálicos, la industria farmacéutica, etc. La utilización de resinas suficientemente específicas puede permitir la recuperación de los metales. Esta tecnología presenta como principal ventaja que puede ser muy específica si se selecciona adecuadamente la resina. No obstante, a efectos prácticos es difícil aprovechar esta ventaja por la elevada variabilidad en la composición de los efluentes industriales, como suele ocurrir en las industrias del sector de tratamiento de superficies metálicas. Además, es una tecnología que presenta un costo elevado tanto por el costo de adquisición de las resinas como por el de su regeneración. Por otro lado, tras la regeneración de las resinas se genera un efluente con concentraciones elevadas de metales, que debe gestionarse adecuadamente como residuo peligroso de no ser posible la recuperación de metales (Martínez y Rus, 2004).

### **Comparación de las técnicas de eliminación de metales pesados en aguas**

La selección del tratamiento de aguas contaminadas en general, y con metales en particular, debe realizarse teniendo en cuenta la composición del efluente a tratar, el rendimiento global de la operación, los límites de vertido, la flexibilidad y fiabilidad del tratamiento y su impacto ambiental. Asimismo, deben contemplarse los parámetros económicos como la inversión inicial y los costos de operación. Por lo que respecta a la composición del efluente a tratar, en la Tabla 1 se muestra un resumen general de los intervalos de aplicación de las tecnologías de tratamiento de efluentes contaminados por metales descritas en esta sección. En la Tabla 2 se presentan los pros y contras de los diferentes métodos existentes, sin embargo los principales inconvenientes de todos los métodos son:

- La producción de una cantidad considerable de lodo tóxico, cuya disposición es extremadamente costoso.
- El hecho de que en el caso de las concentraciones de metales a menos de 100 mg /L, la mayoría de los métodos se vuelven ineficaces y demasiado caros.

**Tabla 1.** Características de técnicas de tratamientos de metales.

<b>Técnica</b>	<b>Cambio de pH</b>	<b>Selectividad</b>	<b>Influencia de Sólidos Suspendidos</b>	<b>Tolerancia moléculas orgánicas</b>	<b>Concentración de metal de trabajo (mgdm<sup>-3</sup>)</b>
<b>Precipitación química</b>	Tolerante	No selectiva	Escasa	Moderada	>10
<b>Oxidación-reducción</b>	Tolerancia limitada	Moderada	Escasa	Moderada	---
<b>Intercambio iónico</b>	Tolerancia limitada	Selectiva	Importante	Moderada	<100
<b>Tratamientos electroquímicos</b>	Tolerante	Moderada	Según el diseño	Puede adaptarse	>10
<b>Procesos de membrana</b>	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Escasa	>10
<b>Extracción con disolventes</b>	Algunos Sistemas son tolerantes	Selectiva	Importante	Escasa	>100
<b>Adsorción</b>	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Moderada	<10
<b>Bioadsorción</b>	Tolerancia limitada	Moderada	Importante	Moderada	---

Fuente: Eccles (1995).

**Tabla 2.** Pros y contras de los métodos convencionales.

<b>Método</b>	<b>Pros</b>	<b>Contras</b>
<b>Precipitación química y filtración</b>	Simple y barato 1er. paso para disminuir las altas concentraciones	Poca efectividad Dificultad de separación Lodos residuales Sensible al pH Selectividad moderada a metales
<b>Tratamientos electroquímicos</b>	Recuperación de metales	Alto costo Selectividad moderada a metales
<b>Osmosis inversa</b>	Efluentes puros Recuperación de metales	Alto costo Sensibles al pH Altas presiones Contaminación de membranas Sensible a sólidos suspendidos Selectividad moderada a metales
<b>Intercambio iónico</b>	Efluentes puros efectivos Selectividad a metales Recuperación de metales	Alto costo Sensible al pH Sensible a sólidos suspendidos
<b>Adsorción</b>	Adsorbentes convencionales (carbón activado)	Selectividad moderada a metales Sensible al pH Sensible a sólidos suspendidos

Fuente: Marina y Villaescusa (2012).

### **Resinas catiónicas con agentes quelantes.**

Las **resinas de poliestireno** comerciales generalmente vienen dadas como perlas granuladas de 16 a 325 mallas (0.044 mm). Un **quelante**, o *antagonista* de metales pesados, es una sustancia que forma complejos con iones de metales pesados. A estos complejos se los conoce como quelatos; cuando dichos compuestos son soportados en resinas de poliestireno, se les conoce como resinas de intercambio iónico o resinas catiónicas, las cuales interactúan con los iones metálicos por medio de diferencias de carga superficial. Los centros activos de intercambio se consiguen mediante la inserción de grupos

funcionales sobre las zonas reactivas de los copolímeros. Las resinas pueden ser tratadas con grupos sulfónicos, carboxílicos, fenólicos o grupos amínicos (Martínez y Rus, 2004). Una de las aplicaciones de las resinas con quelantes es evitar la toxicidad de los metales pesados para los seres vivos, además son aplicables en el área de tratamiento de aguas y recuperación de metales

### **Recuperación de metales**

Tanto los metales preciosos como los de menor ley se pueden recuperar mediante intercambio iónico, de corrientes acuosas o de corrientes de procesos. Estos son los casos de tratamientos residuales de las industrias fotográficas y de formación de metales.

Operaciones típicas de recuperación de metal utilizando intercambio iónico son:

- Recuperación de plata de disoluciones fotográficas.
- Recuperación de cobre, níquel, cromo, platino, plata y oro de las aguas de lavado de revestimiento.
- Recuperación o purificación de metales en hidrometalurgia.
- Recuperación o purificación de metales uranio, torio y tierras raras de la industria nuclear.

Las aplicaciones de intercambio iónico se utilizan cada vez más y al parecer va en crecimiento a la par con el desarrollo industrial.

### **Configuraciones de proceso**

La forma de contacto donde llevar a cabo el intercambio iónico entre fase resina y fase líquida está muy relacionada con la escala del tratamiento que se desea realizar, pudiendo operarse con sistemas semicontinuos, continuos y discontinuos de acuerdo con los siguientes tipos de unidades.

### **Unidades de lecho fijo (Lecho en columna)**

Es la forma más común. La alimentación pasa a través de un lecho de partículas de resina hasta que la composición o color del lecho empieza a cambiar; es decir se alcanza la completa saturación de la resina. En este punto la alimentación es interrumpida y se aplica una corriente de líquido regenerador que se encargara de reactivar la resina para continuar con el ciclo. Si no se desea interrumpir la alimentación puede utilizarse un par de lechos, uno en línea y otro en regeneración (Martínez y Rus, 2004).

### **Unidades de lecho fluidizado**

Los lechos fluidizados son pequeñas partículas de resina mezclados con la alimentación, tales partículas deben ser de un tamaño y densidad que no puedan pasar a través de un lecho fijo únicamente saldrá de la corriente el efluente, mientras deja la resina en el contenedor del lecho.

Los lechos fluidizados pueden operar en cascadas de etapas colocando varios lechos en serie. Esto se puede hacer conectando lechos individuales en serie o construyendo varios lechos en una cámara única. Este procedimiento en cascada mejora tanto el rendimiento como la recuperación, que se puede conseguir con la separación (Martínez y Rus, 2004).

### **Unidades de tanques agitados (por lotes o batch)**

El sistema de tanques agitados utiliza un impulsor de mezcla para conseguir que la resina de intercambio iónico se encuentre bien mezclada en el tanque con solución líquida. Este tipo de contacto puede dar únicamente una etapa teórica de contacto por tanque. No obstante mediante la conexión de un determinado número de tanques agitados en serie, con sedimentación periódica de la resina y flujo en contracorriente de los líquidos tratados, se puede simular una cascada de etapas con flujo en contracorriente. Periódicamente, la resina de uno de los tanques debe ser sacada de la línea y regenerada. (Martínez y Rus, 2004).

## **Antecedentes de agentes quelantes soportados en resinas**

Un área poco explorada en la detección y captación de metales es de la utilizar resinas de poliestireno donde se soportan moléculas con la capacidad de que estos materiales puedan cambiar algunas de sus propiedades ópticas al interactuar con un analito de interés. En México, el grupo de Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana integrado por la Dra. Georgina Pina-Luis, Dr. Adrián Ochoa Terán y Dr. Ignacio Rivero Espejel, han reportado varios artículos relacionados a este tema. En uno de sus reportes, presentan la síntesis de una biblioteca química de 20 productos de derivados del 1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazaciclooctadecano, utilizando como unidad indicadora al grupo dansilo, soportados en cuatro resinas de poliestireno (Wang, Argogel, Argopore y PS-trisamina); estos materiales fueron evaluados como sensores por la técnica de fluorescencia para los iones  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , destacando la respuesta para este último catión (Rivero y col., 2005). En el año 2009 este grupo reporta la respuesta sensora de alquil bis o-aminobenzamidas con grupos dansilo como unidad fluorescente soportada en resina Merrifield donde variaron la unidad espaciadora. Estos materiales presentaron respuesta sensora selectiva para el ion  $\text{Mg}^{2+}$ . Recientemente Pina-Luis y colaboradores (2012), reportan la inmovilización de Morina en resinas Merrifield, este nuevo material se evaluó como sensor para  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , presentando respuesta de incremento de emisión de fluorescencia con los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  y respuesta de amortiguación de la fluorescencia con los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , además reportan comportamiento de sensor para  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  y de dosímetro para  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  (Pina y col., 2012).

Cuando se desea utilizar un material para remover algún analito de interés, es necesario que la interacción entre la molécula soportada y el analito sea fuerte. La molécula quelante EDTA es ampliamente utilizada por su capacidad de formar quelatos fuertes con los metales y se utiliza ampliamente para que atrape metales en aguas contaminadas, sin embargo, al utilizarlo en forma directa, el complejo queda disuelto y no se puede remover del líquido. Este ligante se ha soportado en diferentes materiales como es en zeolitas, silica, y resinas de poliestireno presentando buena respuesta para la remoción de metales.

Considerando estas propiedades del EDTA, la Dra. Santacruz en colaboración con la Dra. Pina y el Dr. Rivero reportaron en el año 2009, una biblioteca de 80 productos, donde variaron el material de soporte, utilizaron cuatro tipo de resinas dos Merrifield con diferente grado de entrecruzamiento, Argopore y Wang, variaron la longitud del espaciador y la unidad indicadora, utilizando diaminas de diferente longitud (2, 3, 4, 6 y 8 carbonos ) y derivados del ácido x-aminonaftalen-y-sulfónico, para la unidad indicadora, manteniendo la unidad de coordinación de EDTA como receptor base, el conjunto de variantes (biblioteca) se ilustra en la Figura 2 (Rivero y col., 2009).

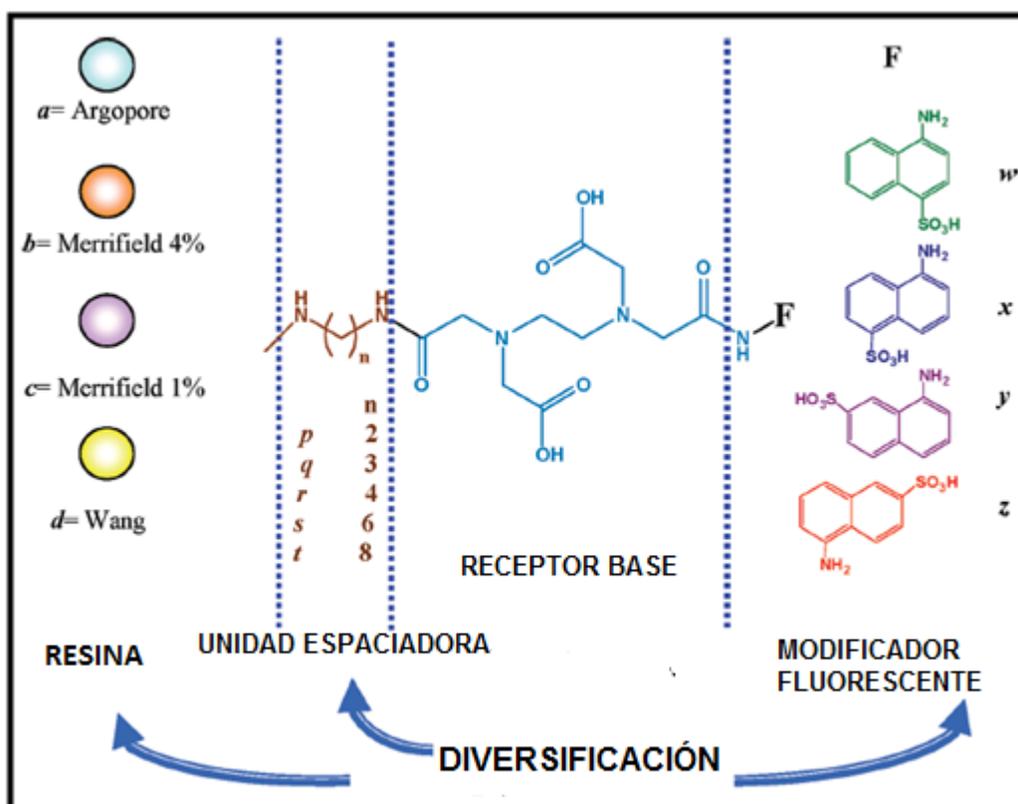


Figura 2. Conjunto de variantes de sensores químicos fluorescentes para iones metálicos.

En ese trabajo reporta la capacidad de los materiales como sensores fluorescentes para los iones divalentes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , la cual se llevó a cabo por el método espectroscopia de fluorescencia. Lo que destaca de dicho reporte es que la naturaleza de la resina, así como la longitud de la unidad enlazadora y la posición de los grupos sustituyentes en el fluoróforo, determinan las respuestas de detección de materiales. Se montó un sistema donde las resinas se colocaron en una celda de fluorescencia a la cual se le inyectó un flujo constante de solución con iones metálicos. Los resultados demostraron que los sensores químicos por cambios de fluorescencia por un proceso de “quenching” o apagamiento de fluorescencia por transferencia de carga o transferencia de electrones fotoinducida, puede ser desarrollado en fase sólida (Santacruz y col., 2009).

Este estudio también demostró la gran influencia de diversos factores que intervienen y afectan la secuencia del proceso, tales como el pH, tiempo de contacto, flujo y concentración inicial de la solución.

**Encontraron que el mejor material de soporte es la resina Argopore, con unidades espaciadoras de 4 y 6 grupos metilenos y con la unidad indicadora del ácido 1-amino-4-naftalensulfónico; demostraron tener las mejores propiedades de selectividad y sensibilidad como un dosímetro de cobre (Santacruz y col., 2009),** presentan respuesta de sensores para  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  y respuesta de dosímetro para  $\text{Cu}^{2+}$ , además, que en pruebas de competencia se mantuvo la respuesta de selectividad para el ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

La investigación que se presenta en este trabajo de tesis, parte de los resultados anteriores, buscando una aplicación de dichos materiales para la remediación de aguas contaminadas con cobre. Sin embargo, la resina Argopore ya no se fabrica, por lo que en este trabajo se seleccionaron dos resinas que se encuentran en el mercado, Merrifield y Wang. Además se estudió cuantitativamente la capacidad de los nuevos materiales para atrapar al cobre presente en aguas contaminadas con dicho metal.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Diseño del Proceso Experimental

En este trabajo de tesis se realizó la síntesis de agentes de quelantes soportados en resinas, se eligieron unidades espaciadoras que presentaron mejor respuesta (butilendiamina y hexametildiamina) y la misma unidad indicadora (ácido 1-aminonaftalen-4-sulfónico), como sensor dosimétrico en el trabajo reportado por Santacruz y colaboradores (2009), con dos resinas que se encuentran en el mercado, Merrifield (M) y Wang (W). Los materiales se caracterizaron mediante las técnicas espectroscópicas de infrarrojo (IR) y fluorescencia y se evaluó la capacidad de adsorber el ion cobre, utilizando dos metodologías: sistema de columna y sistema de lote. El análisis cuantitativo de adsorción del metal se realizó mediante la técnica de absorción atómica (AA). Además se evaluó la capacidad de reusabilidad de los materiales.

### Material y Reactivos

Los reactivos utilizados en esta investigación se encuentran disponibles en el mercado y fueron utilizados sin previa purificación.

- Resina Merrifield, marca Sigma Aldrich.
- Resina Wang, marca Sigma Aldrich
- N,N-Dimetilformamida, DMF, marca Sigma Aldrich
- Carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ), marca Sigma Aldrich
- Butilendiamina ( $C_4H_{12}N_2$ ), marca Sigma Aldrich
- Hexametildiamina diclorada ( $C_6H_{16}N_2 \cdot 2HCl$ ), marca Sigma Aldrich
- EDTA dianhídrico, marca Sigma Aldrich
- Ácido-1- amino-4-naftalen sulfónico, marca Sigma Aldrich
- Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), marca Fermont
- Ácido nítrico ( $HNO_3$ ), marca Faga Lab
- Acetona, marca Faga Lab

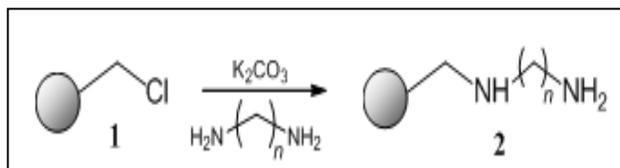
- Etanol, marca Baker
- Fenol, marca Sigma Aldrich
- Ninidrina, marca Sigma Aldrich
- Piridina, marca Sigma Aldrich
- Sulfato Cúprico (II) (CuSO<sub>4</sub>), marca Merck

## Procedimiento Experimental

### Síntesis de los Materiales

La síntesis de los materiales se llevó a cabo siguiendo la metodología propuesta por Santacruz y colaboradores (2009). La reacción se lleva a cabo en tres etapas:

Primera etapa. Primeramente se llevó a cabo un acoplamiento de diaminas con resinas de poliestireno, como se muestra en la siguiente reacción.



Esquema 1. Primera etapa de síntesis.

Se llevaron a cabo reacciones entre dos resinas, la Wang y la Merrifield y dos diaminas, butilendiamina y hexametildiamina diclorada en proporción 1:3 molar, resina: diamina. La resina Wang tiene un cargado entre 0.5-1.0 mmol/g y la resina Merrifield entre 1-1.5 mmol/gr. Para los cálculos se consideró el cargado de cada resina. Con base en estos valores molares se calcularon las cantidades de los otros reactivos, butilendiamina y hexametildiamina diclorada, y carbonato de potasio. Las cantidades exactas se reportan en la Tabla 3.

Se prepararon cuatro viales pequeños con tapa, dos con 1 gramo de resina Wang y dos con 1 gramo de resina Merrifield, después se agregó N,N-Dimetilformamida (DMF) como solvente, hasta la mitad de los cuatro viales (para obtener un medio polar aprótico),

seguidamente se adicionan las cantidades calculadas de butilendiamina, hexametildiamina y carbonato de potasio respectivamente, los viales se cerraron y se colocaron en un agitador orbital durante 24 horas a una velocidad de 380 rpm. Una vez transcurrido el tiempo de agitación se llevó a cabo un proceso de filtración al vacío, para eliminar los residuos de la reacción y únicamente obtener la resina modificada. Esta última, se le realizó un proceso de lavado con solventes para eliminar reactivos que pudieron quedar atrapados en la resina, primero con abundante agua desionizada, después etanol y finalmente acetona, quedando únicamente el producto.

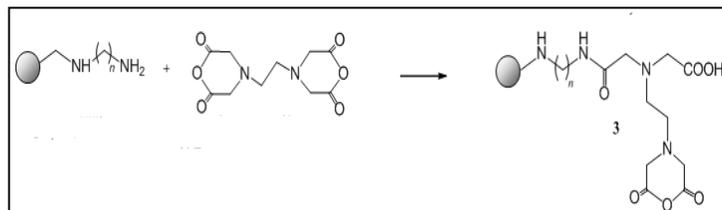
Para eliminar completamente los rastros de humedad en la resina se colocaron en una estufa de secado al vacío un par de horas. Las resinas se cubrieron con papel filtro, de esta manera se logra desprender por completo la cantidad de agua presente.

Para comprobar que la reacción se llevó a cabo se realizó la prueba de Káiser procedimiento por el cual se verifica la presencia o existencia de grupos amino a determinado compuesto, en este caso las resinas modificadas. Este procedimiento se llevó a cabo en una campana ya que se generan vapores peligrosos. Se prepararon seis tubos de precipitado previamente etiquetados, dos de ellos con una pequeña cantidad de resinas puras, Merrifield y Wang y en los otros cuatro aproximadamente la misma cantidad de las cuatro resinas modificadas. A cada tubo de precipitado se le adicionaron dos gotas de fenol, ninidrina y piridina. Inmediatamente los seis tubos se colocaron dentro de un vaso con agua hirviendo, durante de 5 minutos. Transcurrido el tiempo se comparó el color de los seis tubos. Teóricamente las resinas puras no contienen grupos amino por lo cual no generan ninguna reacción y las resinas permanecen iguales; sin embargo, las otras cuatro resinas presentaron un cambio de color, de amarillo a azul marino, lo cual indica que existe un acoplamiento de grupos amino a las resinas.

Segunda etapa, inmovilización de EDTA.

En esta etapa se adiciona la unidad ligante, etilendiaminotetraacético dianhídrico (EDTA) a las resinas modificadas. En cuatro viales distintos se colocan las cuatro resinas modificadas, enseguida se agregó DMF hasta la mitad de los cuatro viales, seguidamente se

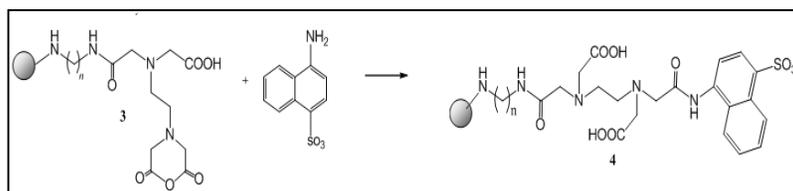
agregaron 4.5 mmol (M1 y M2) y 3 mmol (W1 y W2) de EDTA, inmediatamente después se taparon los viales y se colocaron en un agitador orbital durante 24 horas a una velocidad de 380 rpm.



Esquema 2. Segunda etapa de síntesis.

Tercera etapa, inmovilización del grupo aminonaftalen sulfónico.

En esta última etapa se adiciona la unidad indicadora, ácido 1-aminonaftalen-4-sulfónico. Transcurrido el tiempo de agitación de la reacción anterior, se adicionaron las cantidades calculadas (4.5 mmol y 3 mmol) de ácido aminonaftalen sulfónico correspondiente a cada resina, se procedió a tapar los viales, se aseguraron con parafilm, y de nuevo se colocan en un agitador orbital alrededor de 24 horas a una velocidad de 380 rpm.



Esquema 3. Tercera etapa de síntesis.

Básicamente se sigue el mismo proceso de purificación de la primera reacción, una vez transcurrido el tiempo de agitación, el producto se pasa a un filtro de vidrio, con vacío se lava con distintos solventes; agua desionizada, etanol y finalmente acetona, quedando únicamente la resina sólida. Para obtener una resina con el mayor grado de sequedad se secó en una estufa al vacío. Como producto se obtuvo un material denominado “EDTA 1-aminonaftalen-4-sulfónico soportado en resinas de poliestireno”. Las tres reacciones se

muestran de manera consecutiva en la Figura 3. En la Tabla 3 se muestran las cantidades agregadas de reactivos para formar los productos finales.

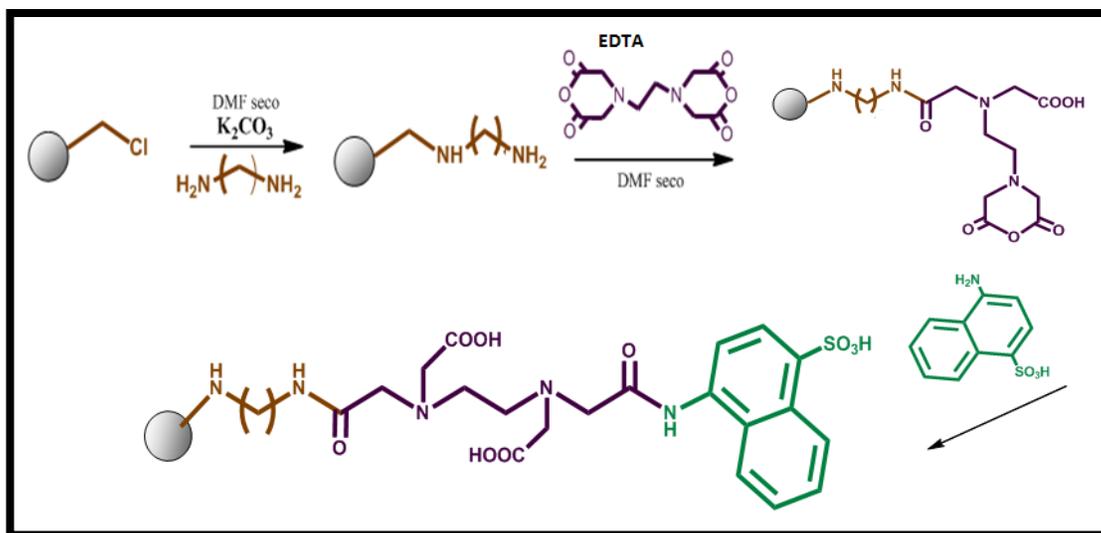


Figura 3. Secuencia de reacciones para la síntesis de las resinas modificadas.

**Tabla 3.** Cantidades de reactivos utilizados en las síntesis de las resinas modificadas.

Resina Merrifield cargado de 1 a 1.5 mmol/g (g)	Resina Wang cargado de 0.5 a 1 mmol/g (g)	mmol K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)	mmol 1,4-butilen-diamina (mL)	mmol 1,6-hexilen-diamina* (g)	EDTA dianhídrido (g)	Ácido 1-amino-4-naftalen sulfónico (g)	Producto
1		6.5 (0.898)	4.5 (0.452)		4.5 (1.153)	4.5 (1.005)	M1
1		10 (1.382)		4.5 (0.892)	4.5 (1.153)	4.5 (1.005)	M2
	1	5 (0.691)	3 (0.302)		3 (0.768)	3 (0.670)	W1
	1	8 (1.106)		3 (594)	3 (0.768)	3 (0.670)	W2

- Producto dihidrocloruro.

## **Caracterización de Materiales (Resinas modificadas)**

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las técnicas espectroscópicas de fluorescencia, infrarrojo y la prueba de Káiser, con la finalidad de verificar la presencia de los grupos funcionales esperados.

### **Espectroscopia de Fluorescencia**

Los espectros de fluorescencia se obtuvieron en un espectrómetro de Luminiscencia Perkin-Elmer LS-50B, ubicado en el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora (DIPM). Se colocó una pequeña cantidad de resina en la celda de fluorescencia y a través del equipo se generaron los diferentes espectros.

### **Espectroscopia de Infrarrojo**

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en pastillas de bromuro de potasio (KBr) en un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer GX, ubicado en el DIPM. Se utilizó bromuro de potasio (KBr) como muestra “blanco”. Las pastillas de las muestras se prepararon en una pequeña cantidad de KBr y compactaron en una prensa de alta presión, hasta lograr una textura de pastilla transparente.

### **Pruebas de capacidad de recuperación de cobre de las resinas**

Para llevar a cabo las pruebas de reusabilidad se prepararon 15 soluciones  $\text{CuSO}_4$ , a diferentes concentraciones y distintos pH. Las concentraciones con que se trabajó fueron: 2, 5 y 10 ppm, las cuales se verificaron por medio de una titulación volumétrica con una solución de ácido ascórbico 0.01 M, una solución buffer de pH 9  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ , usando murexida como indicador y cloruro de sodio; todo esto valorado por formación de complejos, con una solución EDTA 0.01 M. Se ajustó el pH de las soluciones con ácido sulfúrico a cinco pH distintos; 2, 3, 4, 5 y 6.

Todos los valores se midieron en un potenciómetro marca “TermoScientific”. Estas soluciones se utilizaron en las pruebas que se explican a continuación.

### Pruebas de columna

Se empacaron pequeñas columnas de vidrio de 4 mm diámetro interno y 6 cm de longitud, con un lecho de cada una de las resinas de aproximadamente 2 cm de longitud y un peso constante de 0.17 g, colocando en cada extremo de la columna algodón para mantener el lecho de la resina en el capilar. Mediante una bomba peristáltica se hizo fluir un volumen de 50 ml de las 15 soluciones, una a una, a través de las columnas, a un flujo constante de 10 ml/min. En la Figura 4 se muestra el arreglo que se montó para este sistema. La solución después de pasar a través de la columna se recuperó y se analizó mediante AA. El experimento se realizó por duplicado y los resultados se muestran en las Figuras 12, 13 y 14 del capítulo de Resultados y Discusión. Después de cada prueba, la resina se sometió a un proceso de recuperación, extrayendo el cobre adsorbido, con una solución de ácido nítrico al 5%.



Figura 4. Arreglo del sistema de columna.

### **Pruebas por lote o batch**

Se colocaron 0.05 g de resina en siete diferentes contenedores, a cada contenedor se les adicionaron 25 ml de solución preparada. Inmediatamente después se pusieron en agitación durante diferentes tiempos; 10, 20, 30, 40, 50, 60 minutos y 24 horas. Concluido el tiempo cada lote se filtró para recuperar la resina y la solución. En la Figura 5, se muestra el procedimiento de agitación de las resinas. Todas las resinas se regeneraron con una solución de ácido nítrico al 5%. Al igual que en las pruebas de columna, la concentración de cobre en las soluciones recuperadas se midieron mediante un equipo de AA.



Figura 5. Arreglo del sistema de lote o batch.

### **Pruebas de reusabilidad**

Las pruebas de reusabilidad se realizaron siguiendo el mismo sistema que las pruebas de columna, la variante aquí es que para cada resina se repitió el experimento 10 veces a las mismas condiciones entre corrida y corrida. Este experimento se realizó con el objetivo de conocer cuántas veces se puede volver a utilizar cada resina y determinar la

capacidad de reusabilidad. Las pruebas se hicieron por duplicado, para las cuatro resinas modificadas.

Se realizó un muestreo de aguas recolectadas en el pozo “El Jaralito” ubicado en el municipio de Cananea, Sonora, México, entre las coordenadas 30° 54’ y 30° 56’ de latitud norte y 110° 16’ de meridianos. El análisis de agua recolectada se le detectó alrededor de 11 ppm de Cu<sup>2+</sup> y esta se utilizó en las pruebas de reusabilidad.

### **Análisis cuantitativo de cobre por absorción atómica.**

Una vez recopiladas todas las soluciones, se procedió al análisis cuantitativo de metales mediante un espectrómetro de AAS Perkin Elmer AANALIST Modelo 400, ubicado en el departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sonora. La técnica de absorción atómica se considera el método cuantitativo por excelencia. Se prepararon tres estándares de calibración de 2, 5 y 10 ppm a partir de una solución certificada de nitrato de cobre (1000 µg/ml). Se estimó el límite de detección del instrumento para cobre, obteniéndose un valor de 0.0024 mg/L a una longitud de onda de 324.8 nm, respectiva del Cu.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### **Resultados de la caracterización de las resinas modificadas con los espaciadores butilendiamina y hexilendiamina.**

Las dos resinas utilizadas en este trabajo son resinas de poliestireno con grupo entrecruzante divinilbenceno, la diferencia entre ambas resinas es el grupo espaciador, siendo más largo el de la resina Wang. Tanto la resina de Merrifield (M) como la de Wang (W) utilizadas en este trabajo presentan como grupo enlazante al ion cloruro. Como se indica en la primera etapa de la síntesis, Esquema 1 de la sección anterior, ocurre una reacción de sustitución del ion cloruro por un grupo amino de la diamina. Se utilizaron dos diaminas de diferente tamaño, butilendiamina y hexametilendiamina. Para confirmar que las reacciones se llevaron a cabo, se realizó una prueba cualitativa del tipo colorimétrico, que confirma la presencia de grupos amino primario, la prueba se llama de Káiser, y si este grupo se encuentra, la resina se colorea de color azul. En los cuatro materiales la prueba presentó un resultado positivo. También se adquirieron espectros de infrarrojo en pastillas de KBr de las resinas modificadas con los espaciadores de las diaminas y se encontró que, los cuatro materiales presentan bandas de vibración de estiramiento N-H en la región de  $3300\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la flexión N-H, además de las vibraciones características de las resinas de M y W.

### **Caracterización de los productos finales**

Una vez obtenidas las resinas modificadas con las diaminas se llevaron a cabo las reacciones de los productos con EDTA dianhídrido. De esta reacción se obtuvieron amidas, al llevarse a cabo la reacción entre el grupo amino de la resina con un carbonilo del grupo anhídrido. El producto obtenido en esta reacción no se caracterizó debido a que el grupo anhídrido es muy sensible a la humedad. Pasado el tiempo de reacción se continuó con la siguiente etapa, que nuevamente es la formación de un enlace amida entre el grupo amino

del ácido 1-aminonaftalen-4-sulfónico y el grupo carbonilo del anhídrido del EDTA. De estas reacciones se obtuvieron los productos M1, M2, W1 y W2.

### **Caracterización por IR**

Los espectros de IR de los cuatro productos; M1, M2, W1 y W2 se obtuvieron en pastillas de KBr, en ellos, se observó la aparición de nuevas bandas de vibración con respecto a los espectros de IR de las respectivas resinas de partida. En la Figura 6 se presenta el espectro de IR para la resina W1 y en el anexo se muestran los espectros de los otros tres materiales. En la Tabla 4 se presentan las frecuencias de vibración de las nuevas bandas presentes en todos los materiales sintetizados. Los espectros de IR de los materiales presentan bandas de vibración características de amidas, grupos esperados por la reacción entre el grupo amino del grupo enlazante con el EDTA dianhídrido por un lado y con el grupo amino del ácido 1-amino-4-naftalensulfónico. En el espectro de IR de M1, aparece la banda de estiramiento de NH amida en  $3433\text{ cm}^{-1}$  y en  $1700\text{ cm}^{-1}$  la banda de estiramiento del grupo carbonilo. En el rango de  $3500$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda ancha correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo O-H del grupo carboxílico del ácido. En  $1093\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda de vibración del grupo sulfónico y en la región de  $800\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas de vibración de tipo flexión del grupo naftaleno. Debido a la presencia de estas bandas en los espectros de IR se puede concluir que las moléculas esperadas se encuentran inmovilizadas en las resinas. En la Figura 7 se muestra el espectro del compuesto M1.

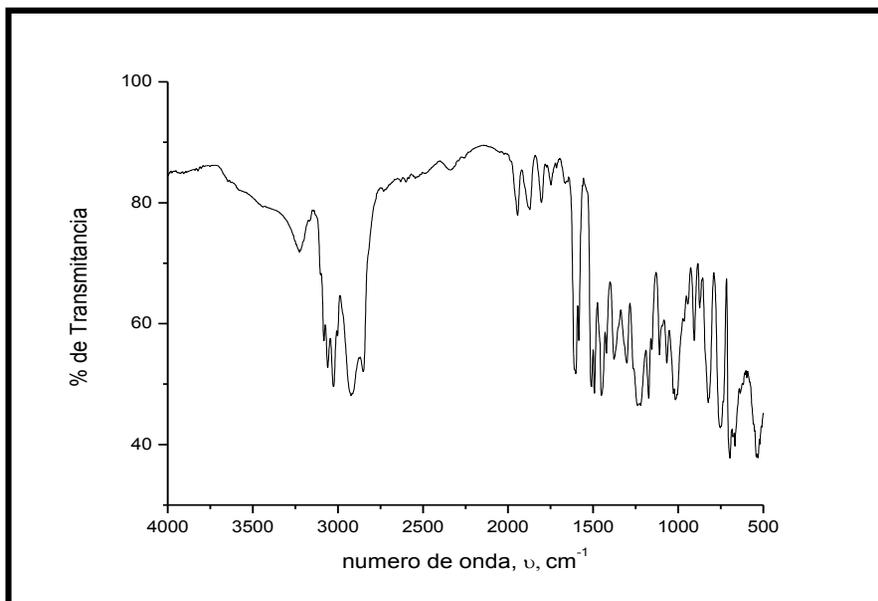


Figura 6. Espectro de infrarrojo del compuesto W1 en pastilla de KBr.

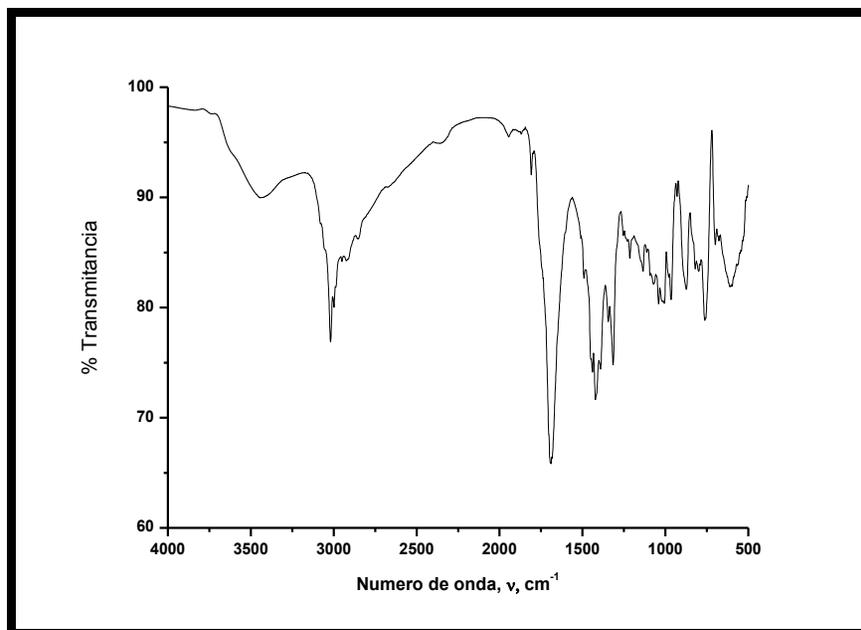


Figura 7. Espectro de infrarrojo del compuesto M1 en pastilla de KBr.

## Caracterización por Fluorescencia

Después de realizar la caracterización mediante el equipo de fluorescencia se generaron los resultados que se muestran en las Figuras 8, 9, 10 y 11, en donde claramente se observan los espectros de excitación y de emisión. La resina de Merrifield presenta longitudes de onda de excitación y de emisión a 360 y 420 nm y la resina de Wang a 375 y 435 nm respectivamente. Al llevar a cabo la modificación con las diaminas no provocaron cambios en la posición de las bandas de excitación y de emisión pero si en el valor de la intensidad, lo que indicó que se llevó a cabo la modificación. En los productos finales se encontró en los cuatro materiales que la longitud de onda de excitación se encuentra alrededor de los 360 nm y la de emisión alrededor de los 420 nm, los cuales coinciden con lo reportado por Santacruz y colaboradores en el 2009, lo que indica que se obtuvieron los materiales esperados. La longitud de onda de emisión corresponde a la posición de la emisión del grupo naftalensulfónico.

**Tabla 4.** Diferentes grupos funcionales encontrados en los espectros, de M1, M2, W1 y W2 así como su respectiva ubicación en el espectro.

Grupo funcional / Resina	M 1	M2	W1	W2
Alcano C-H (2853-2962)	2960	2960	2890	2950
C-H <sub>2</sub> (1445-1485)	1485	1480	1450	1450
C-H <sub>3</sub> (1380-1385)	1380	1385	1380	1385
Ácido Carboxílico O-H (2900-3300)	3000	3010	3020	3015
C=O (1705-1750)	1700	1720	1720	1700
Amina N-H ( 650-900)	660	780	750	850
Secundaria (3100-3500)	3430	3500	3480	3080
Aromático C=C (1450-1600)	1580	1500	1450	1500
Sobretonos (1600-2000)	1810	1830	1950	1980
Para-disustituído (800-860)	800	850	800	810

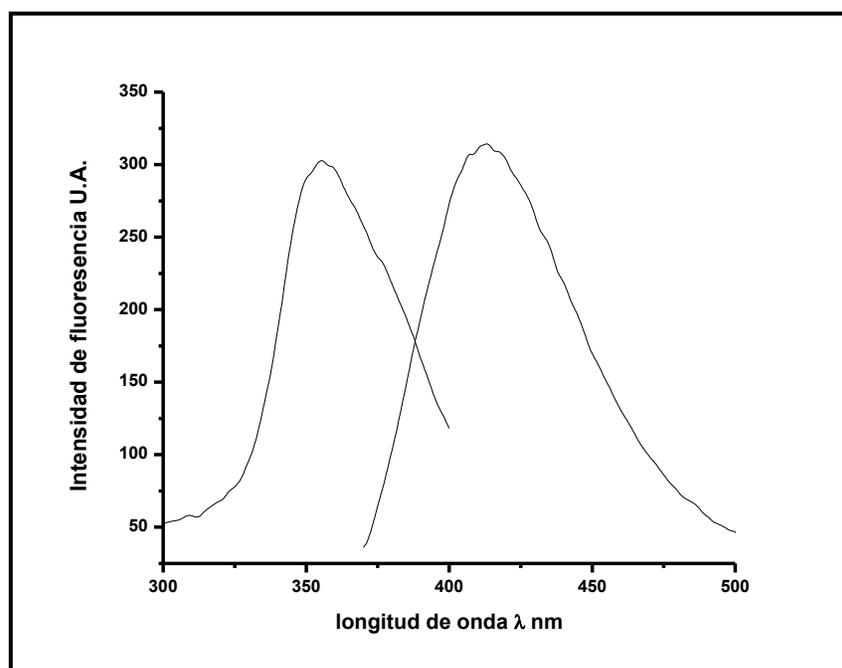


Figura 8. Espectro de fluorescencia del compuesto soportado en resina Merrifield, M1

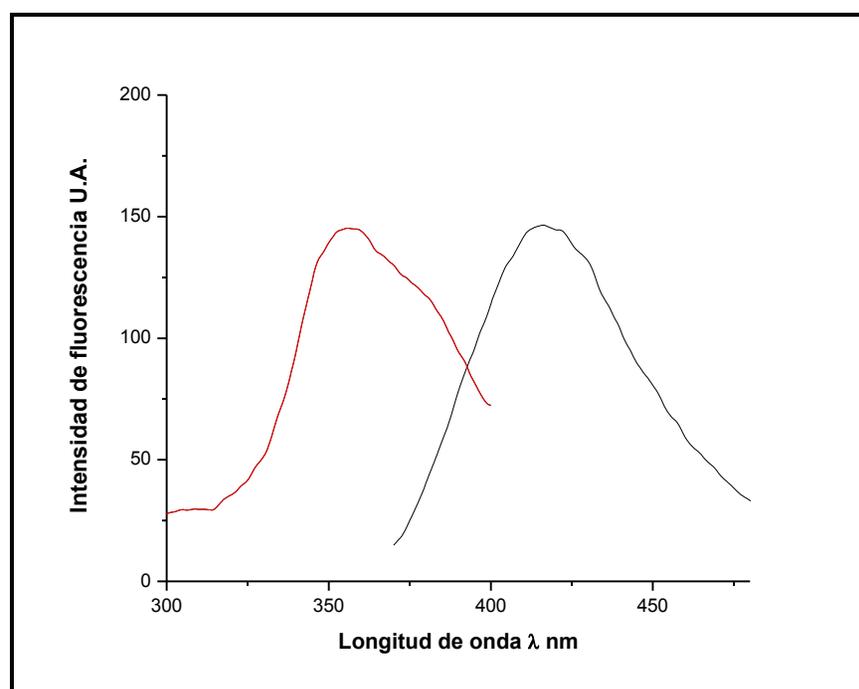


Figura 9. Espectro de fluorescencia del compuesto soportado en resina Merrifield, M2.

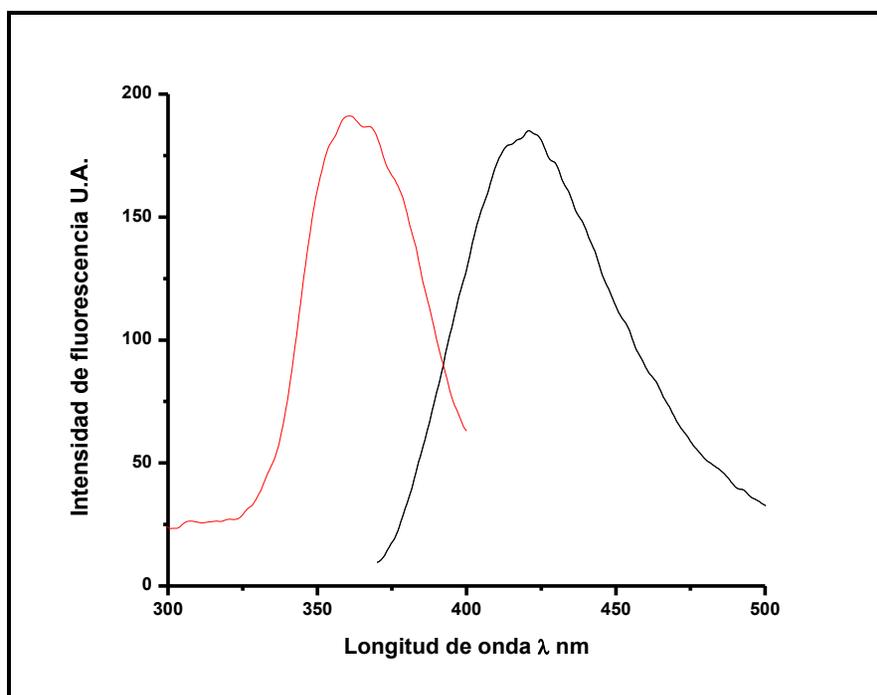


Figura 10. Espectro de fluorescencia del compuesto soportado en resina Wang, W1.

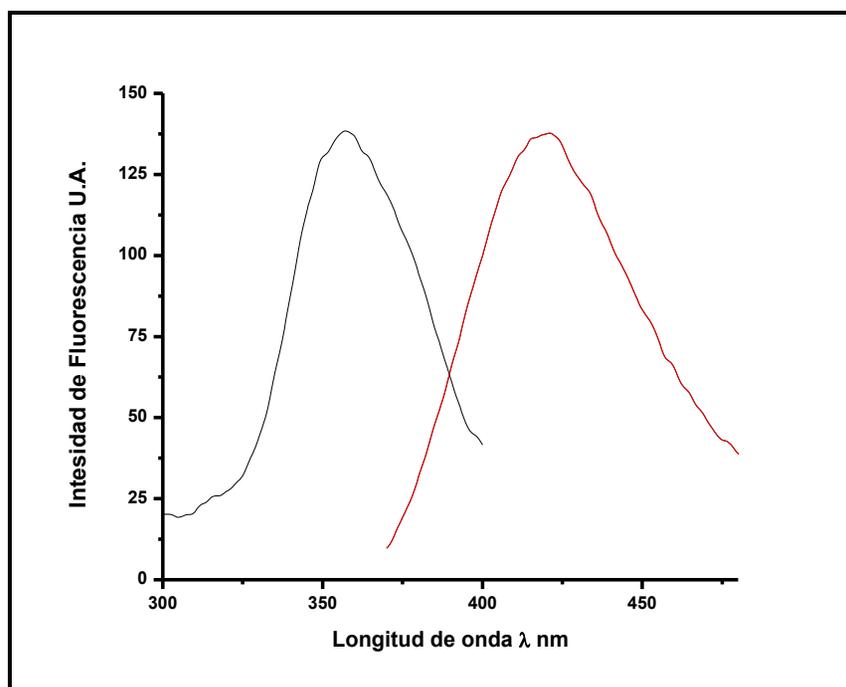


Figura 11. Espectro de fluorescencia del compuesto soportado en resina Wang, W2.

## **Evaluación de la capacidad de los materiales para recuperar cobre a diferentes valores de pH.**

La capacidad de un material para la recuperación de un analito es midiendo la capacidad de sorción. La sorción se define como la interacción de una fase líquida con una sólida, y dentro de la sorción se incluye el proceso de adsorción el cual consiste en la acumulación de una especie que se encuentra en un líquido (que en este caso sería los iones presentes en la solución) sobre la superficie de una fase sólida (que en este caso sería las resinas modificadas). Es un proceso complejo, en el que se establecen fuerzas de asociación entre ambos componentes de muy diverso tipo. Existen varias metodologías para llevar a cabo esta evaluación, en este trabajo de investigación se realizaron estudios en columna y en batch o lote. A continuación se presentan los resultados obtenidos de cada metodología.

### **Estudios en columna.**

Para este estudio se utilizaron columnas de 6 cm de longitud y 4 mm de diámetro interno, donde se empacó con 0.1 g de la resina a evaluar y en cada extremo se colocó un tapón de algodón. La capacidad de adsorción por los materiales se llevó a cabo a tres diferentes concentraciones: 2, 5 y 10 ppm y a diferentes valores de pH: 2, 3, 4, 5, 6. Se realizó a través de las columnas 50 ml de la solución a evaluar. Las mediciones se realizaron por duplicado. Para cuantificar la concentración de las soluciones se utilizó la técnica de AA, y para obtener el porcentaje de recuperación de cobre se utilizó la ecuación 3:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{C_i - C_e}{C_i} (100) \quad (3)$$

Donde  $C_i$  es la concentración inicial y  $C_e$  es la concentración encontrada después de salir de la columna. En las Figuras 12, 13 y 14 se presentan los resultados de la capacidad de recuperación de los materiales para las soluciones evaluadas por el método de columna. En las tres diferentes concentraciones se observó el mismo comportamiento como se muestra en las gráficas, la capacidad de recuperación del metal aumenta a medida que el pH tiende hacia la neutralidad. La molécula responsable de unir al metal es la unidad de

EDTA, que contiene grupos aminos y grupos carboxílicos, que dependiendo del pH del medio, éstos grupos pueden protonarse o desprotonarse. Se encuentra reportado (Alguacil, 2003) que estos sitios activos para coordinar iones metálicos se protonan alrededor de pH 6, para los grupos aminos y de pH 3 para los grupos carboxílicos. El comportamiento observado en los materiales se puede atribuir que a valores de pH menores los sitios de coordinación están protonados por el medio y disminuye la capacidad de unir al metal, y a medida que aumenta el pH los sitios de coordinación se encuentran desocupados para que puedan unirse al cobre.

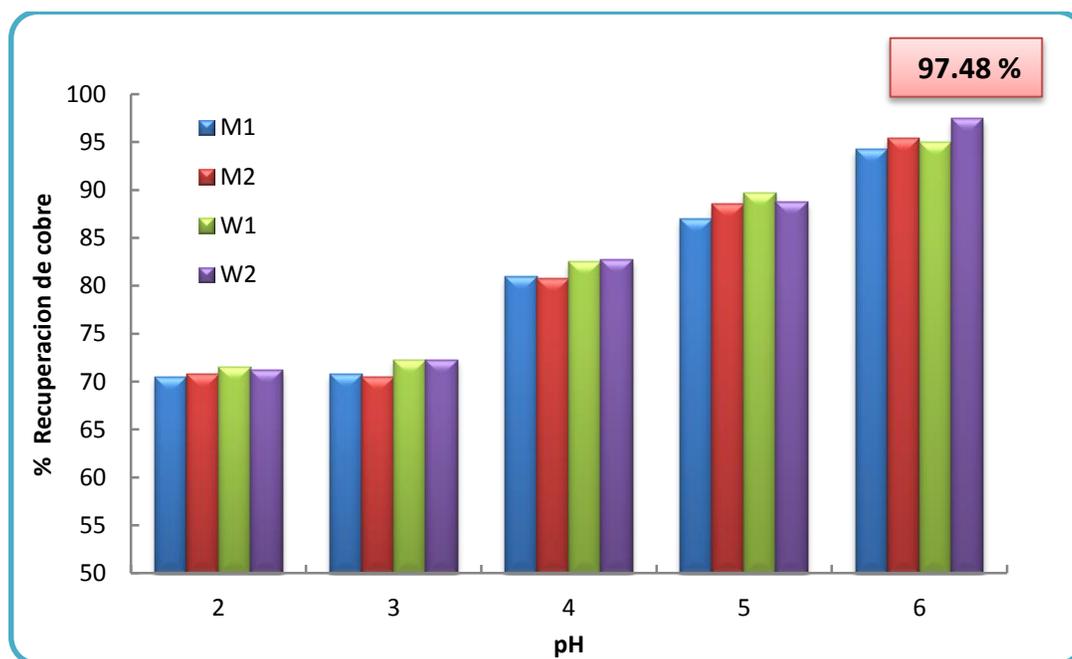


Figura 12. Efecto del pH en la capacidad de recuperación del  $\text{Cu}^{2+}$  por los materiales en solución inicial de 2 ppm, en estudio por columna.

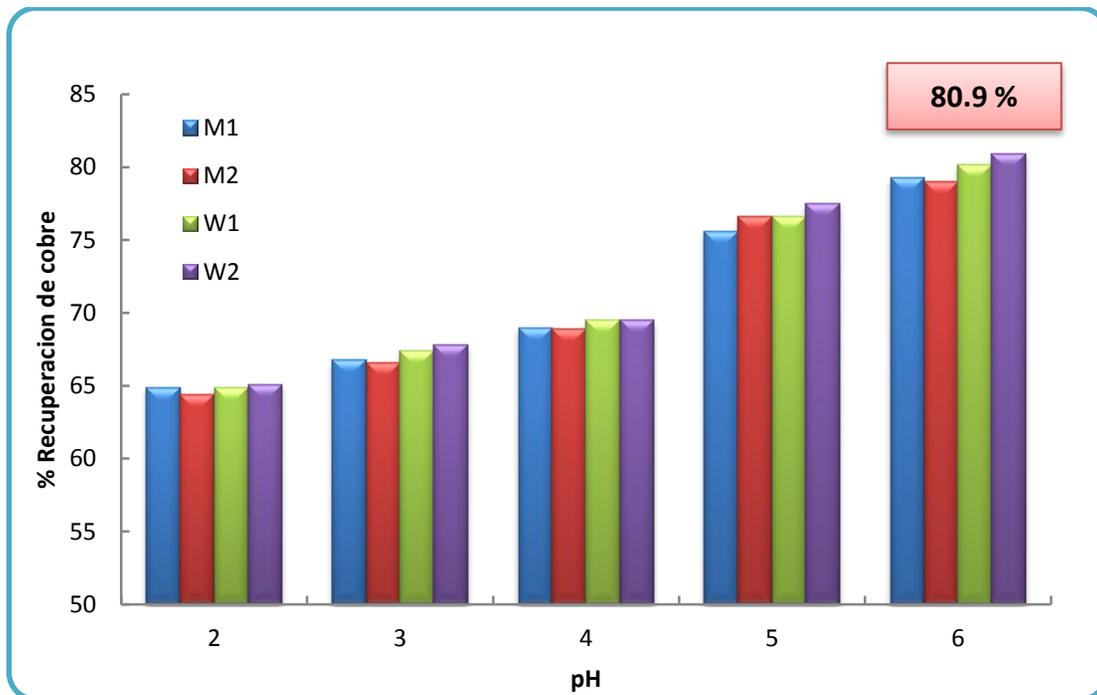


Figura 13. Efecto del pH en la capacidad de recuperación del  $\text{Cu}^{2+}$  por los materiales en solución inicial de 5 ppm, en estudio por columna.

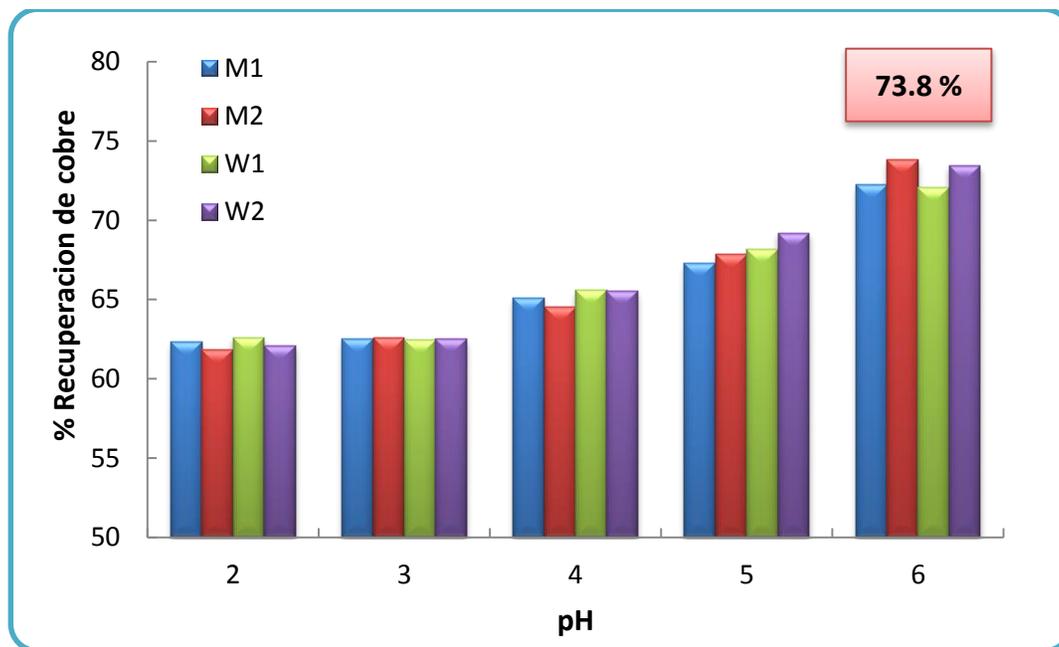


Figura 14. Efecto del pH en la capacidad de recuperación del  $\text{Cu}^{2+}$  por los materiales en solución inicial de 10 ppm, en estudio por columna.

En la Figura 15, se muestra el máximo de recuperación de cobre de las tres concentraciones evaluadas a un pH de 6. Los resultados indican que la solución a 2 ppm presenta la mayor eficiencia para la recuperación del metal con un 97.46%, para la resina W2, 80.9% para W2 con la solución a concentración de 5 ppm y 73.4%, para M2 en la de 10 ppm. Este comportamiento se puede explicar de la siguiente manera: a bajas concentraciones de iones  $\text{Cu}^{2+}$  ocupan los sitios de coordinación de la molécula y al aumentar la concentración de los iones, estos compiten entre sí por los sitios de coordinación de la molécula, disminuyendo la eficiencia de la recuperación del metal, este mismo comportamiento lo reporta Alguacil F.J (2003) para resinas de intercambio iónico. Utilizando esta metodología, la aplicación de estos materiales para aguas contaminadas con cobre a concentraciones menores o iguales a 5 ppm permitirían eliminar el ion metálico y el agua filtrada estaría en concentraciones por debajo de la Norma Oficial Mexicana (NOM 127, menores a 2 ppm) para poder ser utilizada.

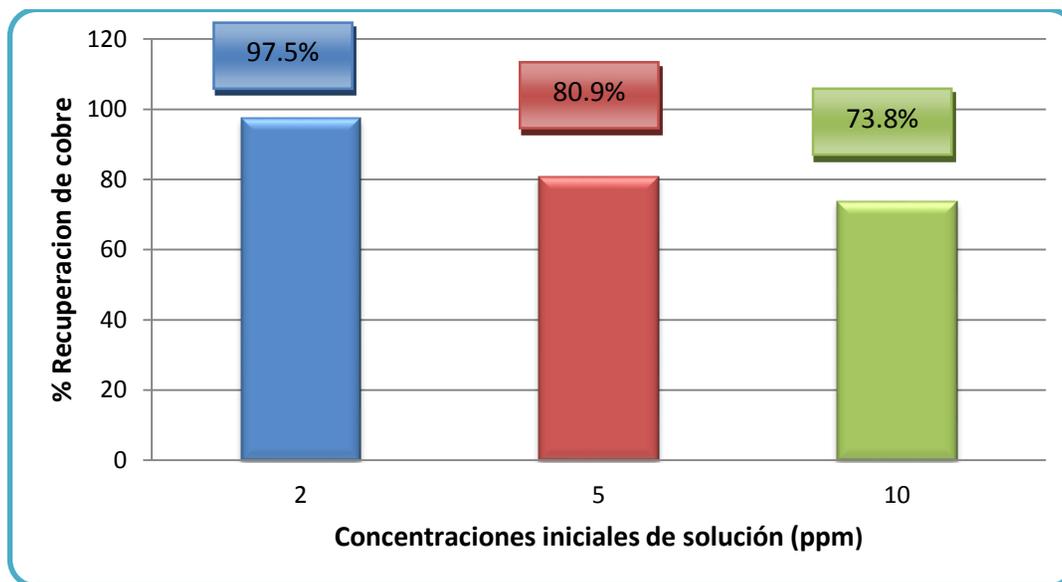


Figura 15. Gráfica de máxima eficiencia de recuperación de cobre con respecto a las concentraciones iniciales, 2, 5, 10 ppm, a pH de 6.

Para evaluar la aplicación práctica de las resinas en un sistema continuo de eliminación de iones metálicos en solución, se elaboraron una serie cálculos para el sistema de columna los cuales brindaran información importante, de la capacidad de adsorción de las resinas. Para realizar los cálculos de capacidad de adsorción se usó la siguiente ecuación:

$$Q_e = (C_i - C_e) \frac{V/1000}{m} \quad (4)$$

Donde  $Q_e$  es la concentración de metal en la fase sólida o también conocida como capacidad de adsorción (mg/g),  $C_e$  es la concentración de metal remanente en la fase líquida o concentración de equilibrio (mg/ml),  $m$  es la cantidad de adsorbente introducido (g),  $C_i$  es la concentración de metal inicial (mg/ml) y  $V$  es el volumen de disolución (ml). En la Tabla 5 se presentan los valores de la capacidad de adsorción y las máximas eficiencias, la altura del lecho empacado y el flujo de operación para las diferentes concentraciones iniciales.

**Tabla 5.** Valores calculados de capacidad de adsorción a diferentes concentraciones iniciales de cobre.

Concentración inicial (ppm)	Capacidad de adsorción (mg/g)	Máxima eficiencia (%)	Altura del lecho (m)	Flujo (ml/min)
2	0.5732	97.48	0.002	10
5	1.190	80.9	0.002	10
10	2.170	73.8	0.002	10

Utilizando esta metodología, la aplicación de estos materiales para aguas contaminadas con cobre a concentraciones menores o iguales a 5 ppm permitirían eliminar el metal y el agua filtrada estaría en concentraciones por debajo de lo que marca la Norma Oficial Mexicana (NOM 127, concentraciones de cobre menores a 2 ppm) para poder utilizar el agua sin riesgo a la salud.

### **Estudios en Lote o Batch**

Los estudios de adsorción por batch consisten en mezclar y agitar una cantidad determinada de la solución del metal con una cierta cantidad de la resina a evaluar a diferentes tiempos de contacto. Los resultados obtenidos se muestran en una gráfica que representa el metal adsorbido contra el tiempo se le llama isoterma de adsorción (Lazo y col., 2008)

En el presente estudio se realizó la metodología siguiente, se colocó 0.05 g de resina a evaluar en siete diferentes contenedores, a cada contenedor se le adicionó 25 ml de la solución a evaluar. Inmediatamente se colocaron los contenedores en un agitador orbital y se dejó en contacto con la solución por tiempos de 10, 20, 30, 40, 50, 60 minutos y 24 horas. Cuando se cumplió el tiempo de contacto se procedió a realizar un filtrado para recuperar la resina y la solución filtrada y recuperada, se analizó por AA. En las Figuras 16, 17, 18 y 19 se muestran las isotermas del porcentaje de recuperación de cobre en fun-

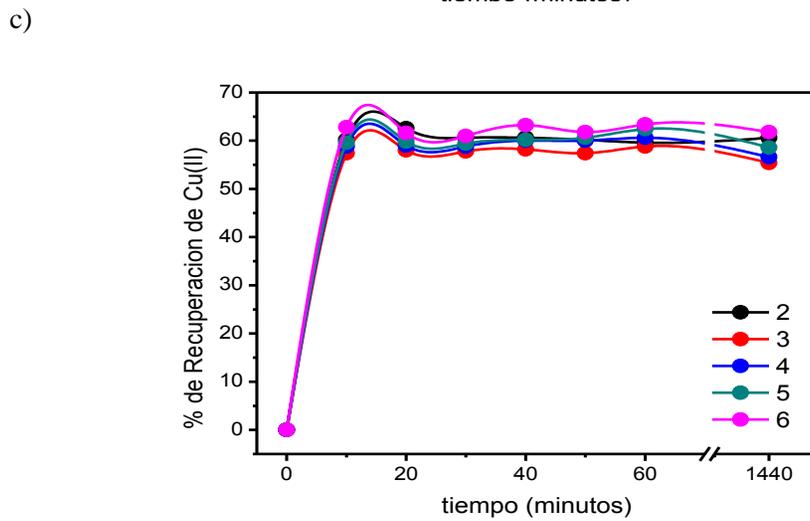
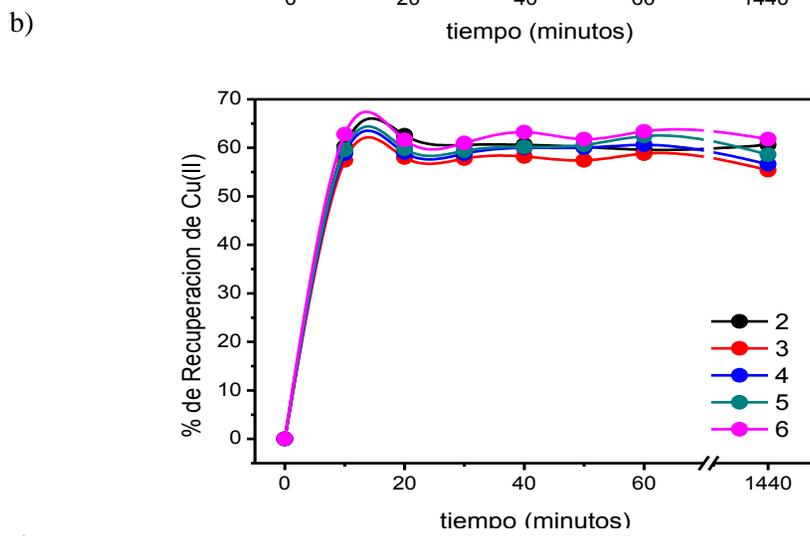
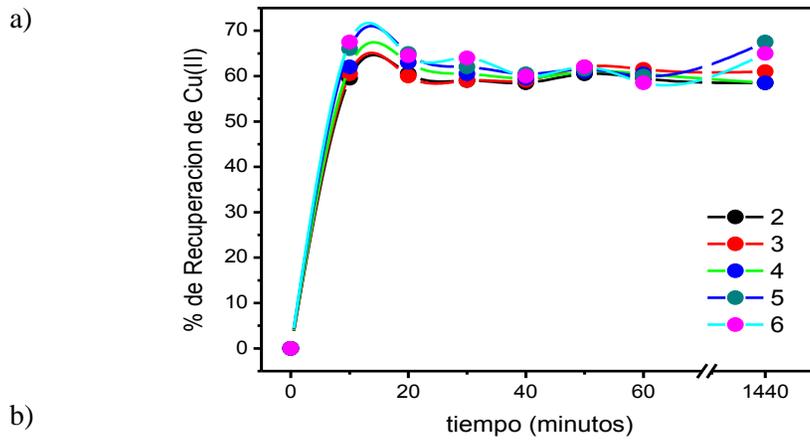


Figura 16. Recuperación de  $\text{Cu}^{2+}$  por el material M1 a diferentes tiempos de contacto y de pH para las soluciones de concentración inicial de a) 2 ppm, b) 5 ppm y c) 10 ppm.

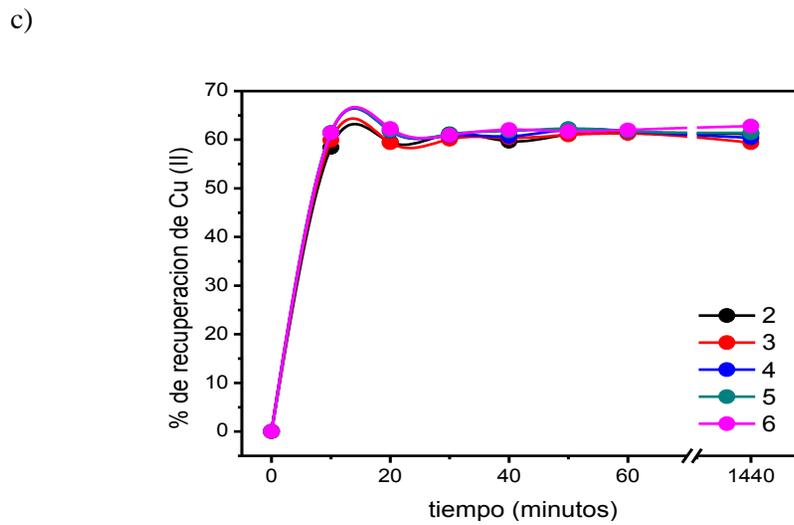
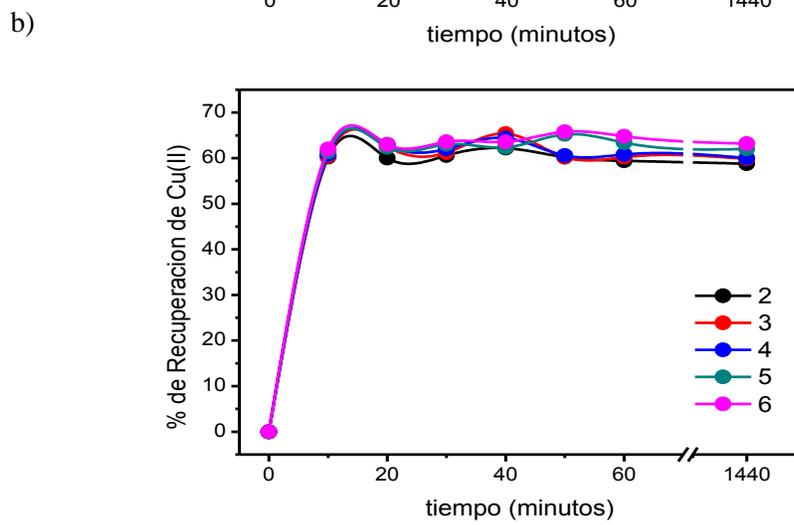
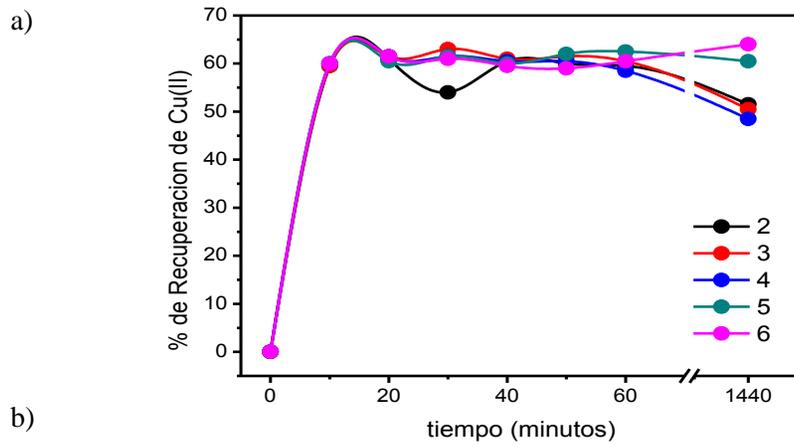


Figura 17. Recuperación de  $\text{Cu}^{2+}$  por el material M2 a diferentes tiempos de contacto y de pH para las soluciones de concentración inicial de a) 2 ppm, b) 5 ppm y c) 10 ppm.

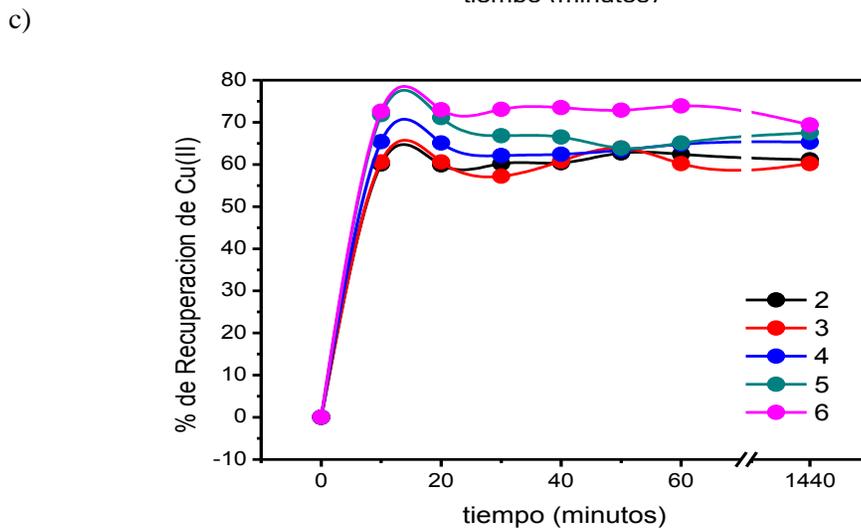
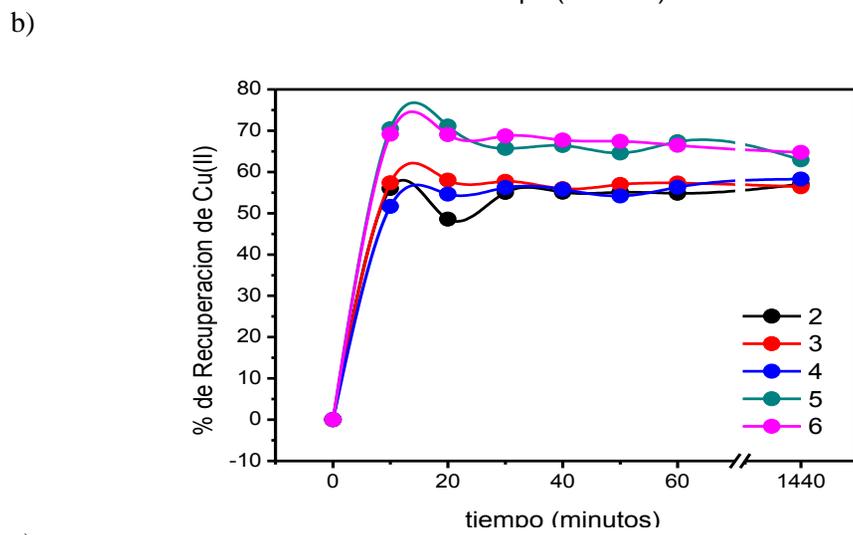
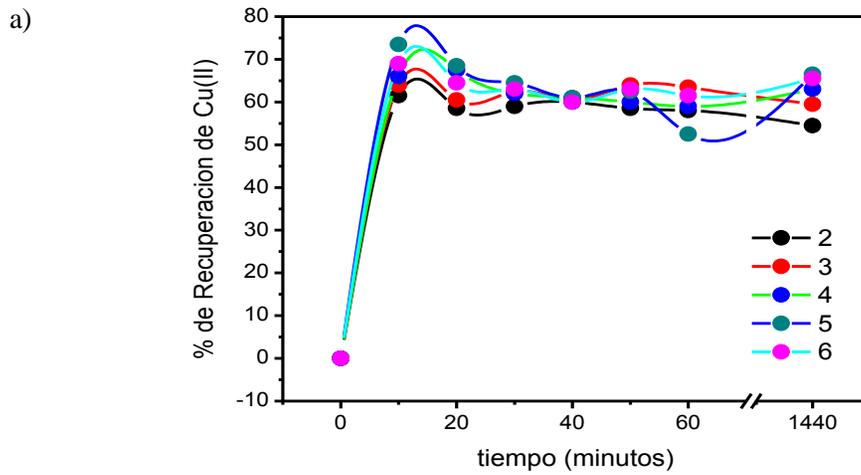


Figura 18. Recuperación de  $\text{Cu}^{2+}$  por el material W1 a diferentes tiempos de contacto y de pH para las soluciones de concentración inicial de a) 2 ppm, b) 5 ppm y c) 10 ppm.

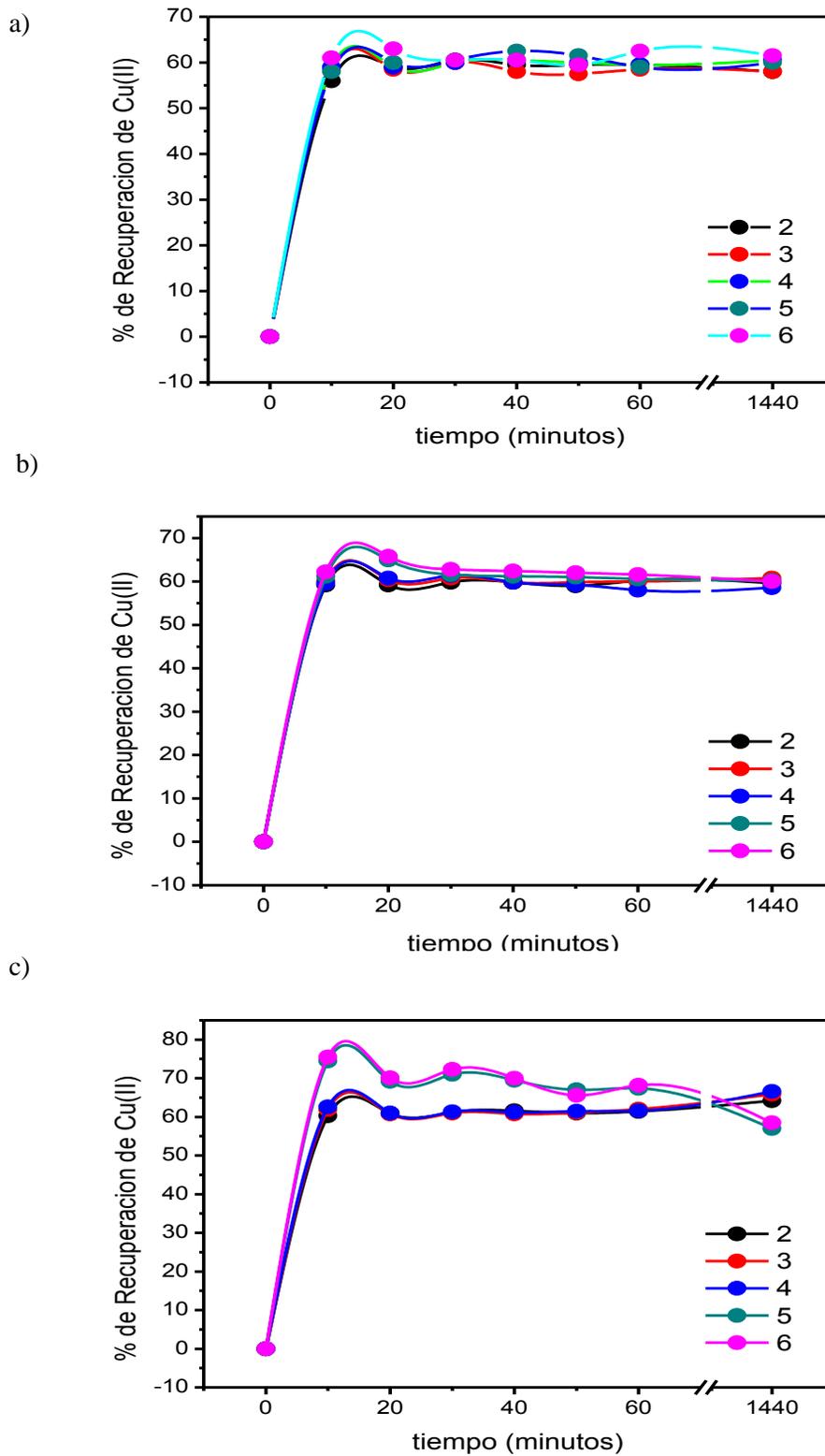


Figura 19. Recuperación de  $\text{Cu}^{2+}$  por el material W2 a diferentes tiempos de contacto y de pH para las soluciones de concentración inicial de a) 2 ppm, b) 5 ppm y c) 10 ppm.

-ción del tiempo de contacto a diferentes valores de pH. En todos los sistemas se encontró que el tiempo de contacto necesario para que el material recupere al metal es de 10 minutos, después de este tiempo el sistema llega a un equilibrio, variando ligeramente la capacidad de recuperación del metal. También se observó que en el caso de los materiales M1 y M2, no importa el pH del medio y de la concentración de la solución de partida, los materiales recuperan alrededor del 60% del metal. En el caso de los materiales soportados en las resinas Wang, las respuestas variaron para las soluciones de 10 ppm en las soluciones a pH de 5 y 6 en donde se recuperó mayor porcentaje de cobre, alrededor del 70%, mientras que en el resto de los sistemas se recuperó alrededor del 60%.

### **Isotermas de adsorción**

Las isotermas de adsorción son utilizadas para medir la capacidad de adsorción del sustrato (en este caso los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ) en el adsorbente (la resina) que se representa con la letra “q” y el parámetro “C” que expresa la cantidad del sustrato en la solución después de haber llegado al equilibrio en el proceso de adsorción.

El comportamiento ideal de la recuperación de un metal por material dado es el que a medida que aumenta el tiempo de contacto aumente en forma lineal la recuperación del material, es decir una isoterma lineal, sin embargo esa respuesta no es muy común encontrarla, cuando la isoterma no es lineal hay otras aproximaciones para describir la distribución entre el analito y el material adsorbente. Las aproximaciones más utilizadas son las isotermas de Freundlich y Langmuir.

La isoterma de Freundlich: en la que asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. También en esta isoterma se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que sólo se adsorbe una monocapa. Se define por la ecuación:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{(1/n)} \quad (5)$$

Donde  $K_f$  es la constante de capacidad de adsorción y  $n$  la constante de intensidad de adsorción. La ecuación linealizada de Freundlich se expresa usualmente en su forma logarítmica:

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + 1/n \ln(C_e) \quad (6)$$

Los valores de  $K_f$  y  $1/n$  pueden ser obtenidos de la intercepción con el eje “Y” y la pendiente que resulta de graficar  $\ln(q_e)$  vs  $\ln(C_e)$ . En la Figura 20 se muestra una gráfica representativa del ajuste de isoterma Freundlich.

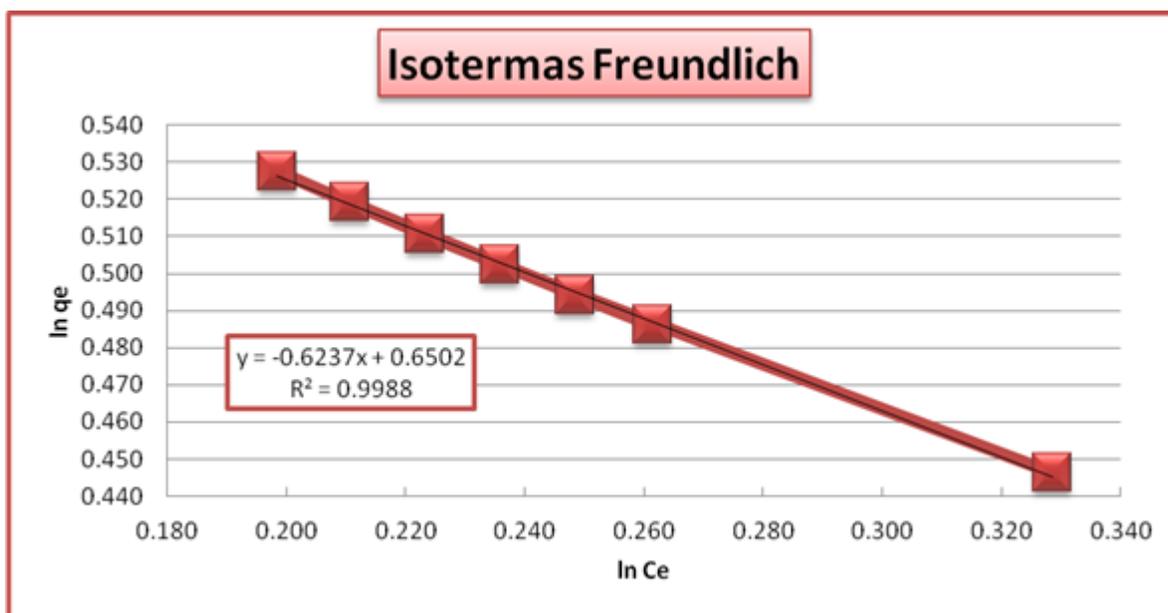


Figura 20. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Merrifield 2 (M2), concentración inicial de 2 ppm a pH 6.

La isoterma de Langmuir: se basa en la hipótesis que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la adsorción se restringe a una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato. La isoterma está representada por la ecuación:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Siendo  $C_e$  la concentración del metal en el equilibrio (en mg/L),  $q_m$  la capacidad máxima de adsorción (en mg/g),  $q_e$  la cantidad de iones adsorbidos en el punto de equilibrio (en mg/g) y  $K_L$  es la constante de Langmuir de afinidad o energética en unidades de L/mg. La ecuación linealizada de Langmuir se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (8)$$

La Figura 21 muestra el comportamiento de una resina ante el ajuste lineal de Langmuir.

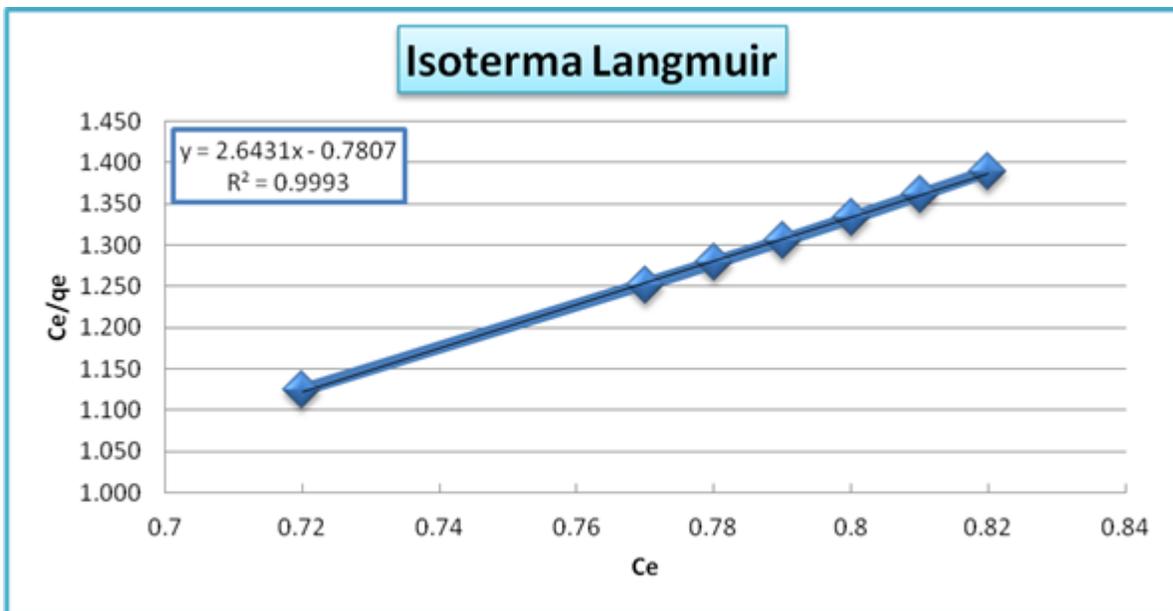


Figura 21. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Merrifield 2 (M2), concentración inicial de 2 ppm a pH 6.

La forma de las isotermas de adsorción obtenidas indica que el tipo de gráficas obtenidas en los sistemas estudiados, claramente puede apreciarse que existe un mejor ajuste por parte de la isoterma de Langmuir. En la Tabla 6, se muestran toda la serie de

valores obtenidos gracias a linealización de isothermas por medio de Freundlich y Langmuir, las gráficas respectivas se encuentran en los anexos respectivos.

Después de realizar las pruebas con los dos sistemas en estudio se procedió a comparar un método con el otro; esta evaluación demostró una significativa ventaja por parte del método de columna, esto se atribuye al hecho de que en este método existe una mayor superficie de contacto, además de un tiempo óptimo de interacción. Los resultados comparativos se muestran en la Figura 22.

Tabla 6. Valores obtenidos gráficamente para linealización de isothermas de Freundlich y Langmuir, para las 4 resinas modificadas.

		Freundlich		Langmuir	
		$K_f$ (L/g)	n	$K_L$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)
<b>2 ppm</b>	<b>M1</b>	1.900	1.698	3.629	0.393
	<b>M2</b>	1.916	1.603	3.386	0.378
	<b>W1</b>	1.874	1.833	3.990	0.415
	<b>W2</b>	1.918	1.587	3.345	0.376
<b>5 ppm</b>	<b>M1</b>	2.272	1.651	1.326	1.028
	<b>M2</b>	2.226	1.777	1.542	1.022
	<b>W1</b>	2.140	2.036	1.842	1.122
	<b>W2</b>	2.253	1.713	1.468	0.993
<b>10 ppm</b>	<b>M1</b>	6.610	1.764	0.763	2.032
	<b>M2</b>	7.065	1.620	0.686	1.912
	<b>W1</b>	5.421	2.510	1.232	2.552
	<b>W2</b>	5.929	2.058	0.913	2.193

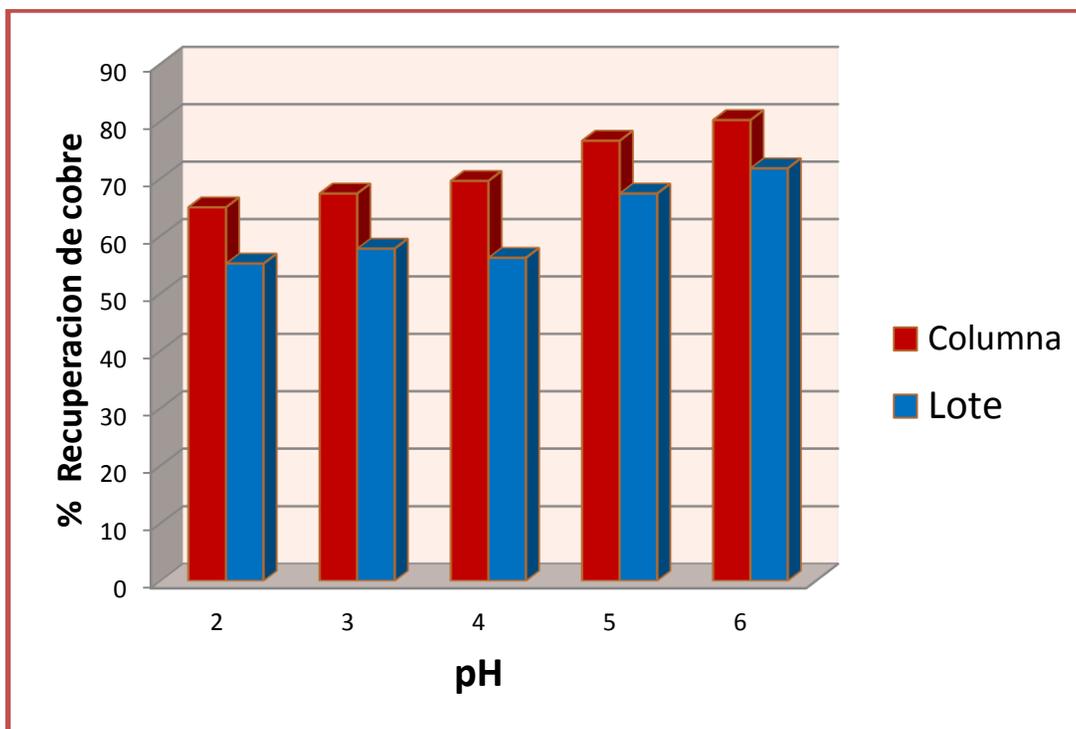


Figura 22. Comparación entre el método de columna y el método de lote.

### Pruebas de Reusabilidad de los Materiales (Resinas modificadas)

Por los resultados obtenidos en la capacidad de recuperación de cobre se eligió el método de columna para realizar las pruebas de reusabilidad de los materiales. Para esta prueba se realizaron diez ciclos de adsorción-desorción. Se colocó 0.1 g de resina en cada columna y se le hizo pasar 50 mL de una agua de un pozo contaminado con cobre. Después del contacto con la resina, se hizo pasar aproximadamente 5 ml de una solución de HNO<sub>3</sub> al 5% y posteriormente 50 ml de agua desionizada, para limpiar la resina. Para esta prueba se utilizó una muestra de agua proveniente de un pozo llamado “Jaralito”, clausurado por la alta concentración de metales, el pozo se encuentra en el cauce del arroyo “el Jaralito” cerca de la ciudad de Cananea, Sonora. Esta agua presentó un valor de pH de 3.73 y una temperatura de 20°C al momento del muestreo, y mediante la técnica de AA se determinaron las concentraciones de los metales cobre, manganeso, hierro y zinc, cuyos valores fueron los siguientes: 11.32 ppm, 12.3 ppm, 0.04 ppm y 0.68 ppm, respectivamente.

En la Figura 23 se muestran los resultados de las pruebas de reusabilidad de los materiales soportados en las resinas de Merrifield y Wang respectivamente. En todos los casos se observó lo siguiente: después del primer ciclo adsorción-desorción, la capacidad de recuperar cobre disminuyó, indicando que se pierde la capacidad de los materiales. En el caso de los materiales M1 y M2, en el primer ciclo la capacidad para estos materiales con la muestra de agua del “Jaralito” fue de 47% y 40% la capacidad de recuperación de cobre, en el segundo ciclo disminuyó a un 25% y 20% la recuperación de cobre, es decir casi a la mitad, en el tercer y cuarto ciclo continuo disminuyendo, pero a partir del quinto ciclo la capacidad de recuperación de cobre aumento en el caso del material M1 hasta un 35% y esta recuperación se mantuvo para el sexto, noveno y décimo ciclo. En el caso del material M2, a partir del ciclo 5 aumentó la capacidad de recuperación del material y disminuye nuevamente a partir del ciclo 8.

En el caso de los materiales W1 y W2, los resultados de las pruebas de reusabilidad se muestran en la Figura 24. El comportamiento para el W1, la capacidad de recuperación disminuyó de un ciclo a otro, empezando con una recuperación del 60% y terminando con un 20%. En el caso de W2, la respuesta fue variable en todos los ciclos. En el primer ciclo se recuperó cobre en un 55%, en el segundo ciclo disminuyó a un 38%, en el tercer y cuarto ciclo disminuyó y en el quinto ciclo aumentó nuevamente, en el sexto bajó y fue aumentando gradualmente hasta el octavo, en el noveno y décima la respuesta se mantuvo. En la Figura 25 se muestra el promedio de recuperación de cobre en las muestras analizadas, en general todas presentan un porcentaje de recuperación alrededor del 30%.

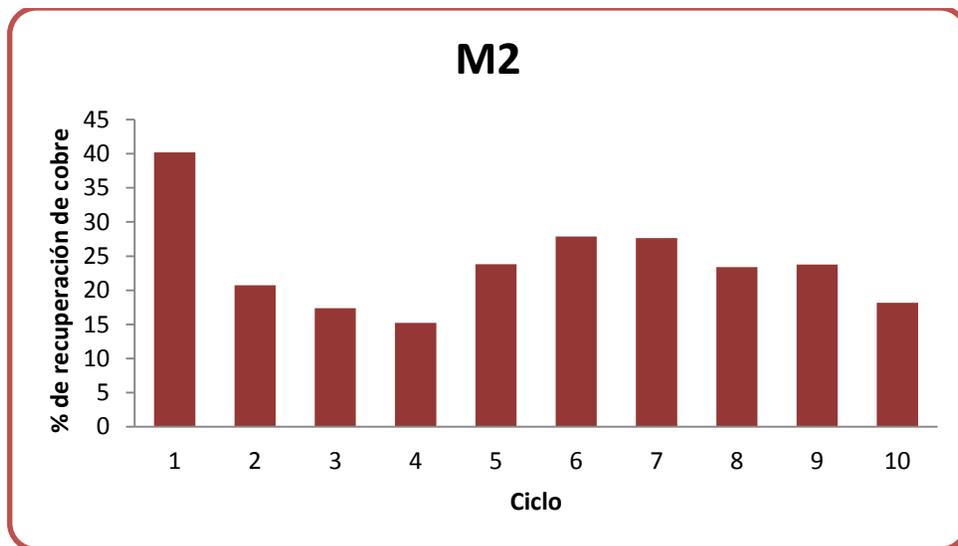
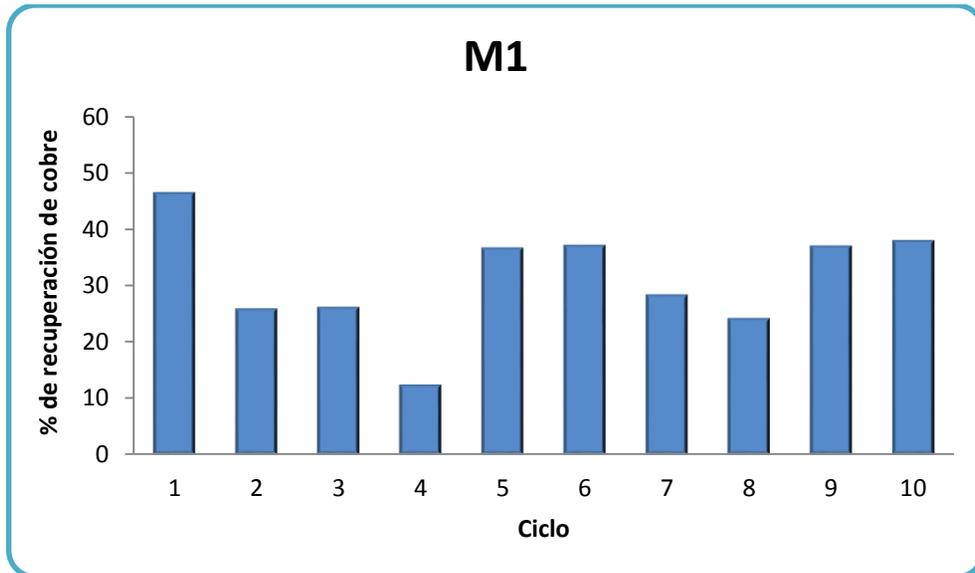


Figura 23. Porcentajes de remoción de iones  $\text{Cu}^{2+}$  de agua del pozo “Jaralito”, por las resinas M1 y M2 después de los ciclos de adsorción-desorción.

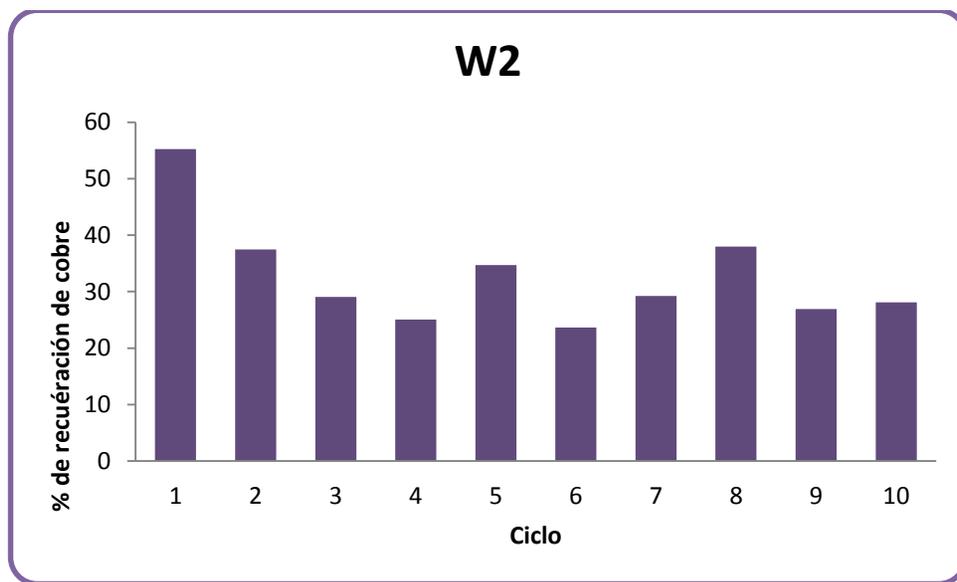
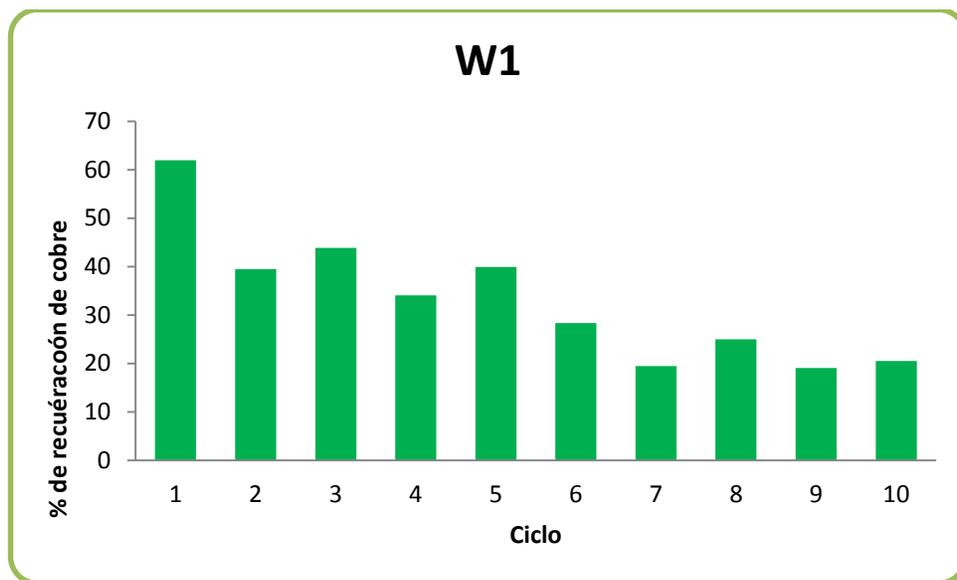


Figura 24. Porcentajes de remoción de iones  $\text{Cu}^{2+}$  de agua del pozo “Jaralito”, por las resinas W1 y W2 después de los ciclos de adsorción-desorción.

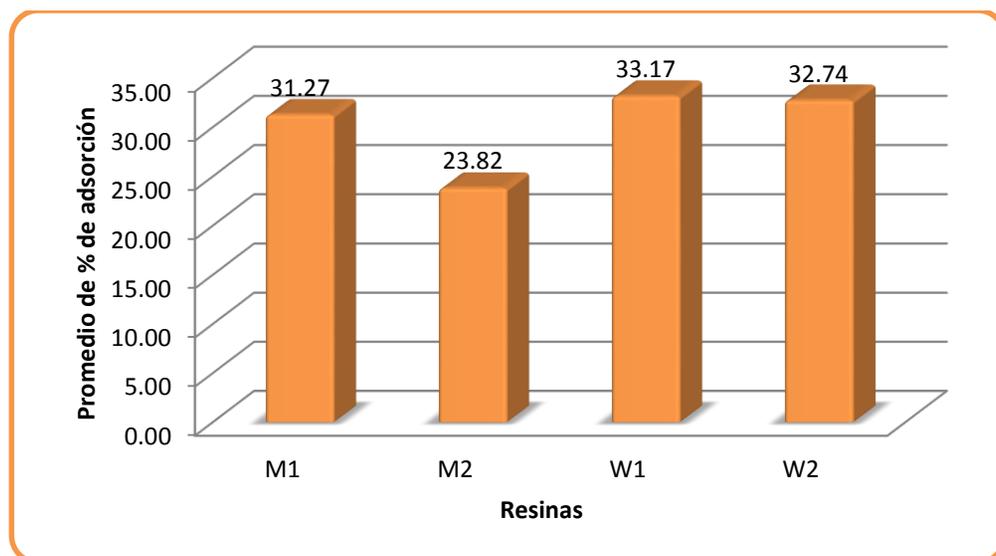


Figura 25. Promedio del Porcentaje de remoción de  $\text{Cu}^{2+}$  de agua del pozo “Jaralito”, por los materiales en las pruebas de reusabilidad. M1 = 31.27%; M2 = 23.82%; W1 = 33.17%; W2 = 32.74.

Al comparar el estudio de recuperación de iones de  $\text{Cu}^{2+}$ , de las soluciones preparadas bajo condiciones ideales, es decir a nivel laboratorio, se obtuvo un porcentaje de recuperación del 63%. Al comparar este resultado con los resultados que se obtuvieron en las pruebas de reusabilidad durante el primer ciclo, claramente se notó que las resinas W2, M1 y M2 muestran una recuperación menor y para el caso de W1 los resultados son similares. Esto se puede atribuir a que en la muestra de agua de pozo se encuentran presentes otros iones como son el manganeso, hierro y zinc, lo cual es posible que se presente una competencia entre los diferentes iones por los sitios de coordinación, y esto provoque que disminuya la eficiencia de recuperación de cobre.

## PROPUESTA DE REMOCIÓN DE COBRE EN AGUAS CONTAMINADAS POR ACTIVIDAD MINERA.

Como parte de las actividades a realizar dentro del proyecto de investigación, se planteó armar un sistema real para reducir la concentración de cobre de los pozos contaminados. De acuerdo a los resultados obtenidos, el método más favorable para la remoción de cobre es por columna, por lo tanto con éste método se propuso un sistema para remoción de cobre, y se sugiere un prototipo integral que se puede elaborar como se ilustra en la Figura 26

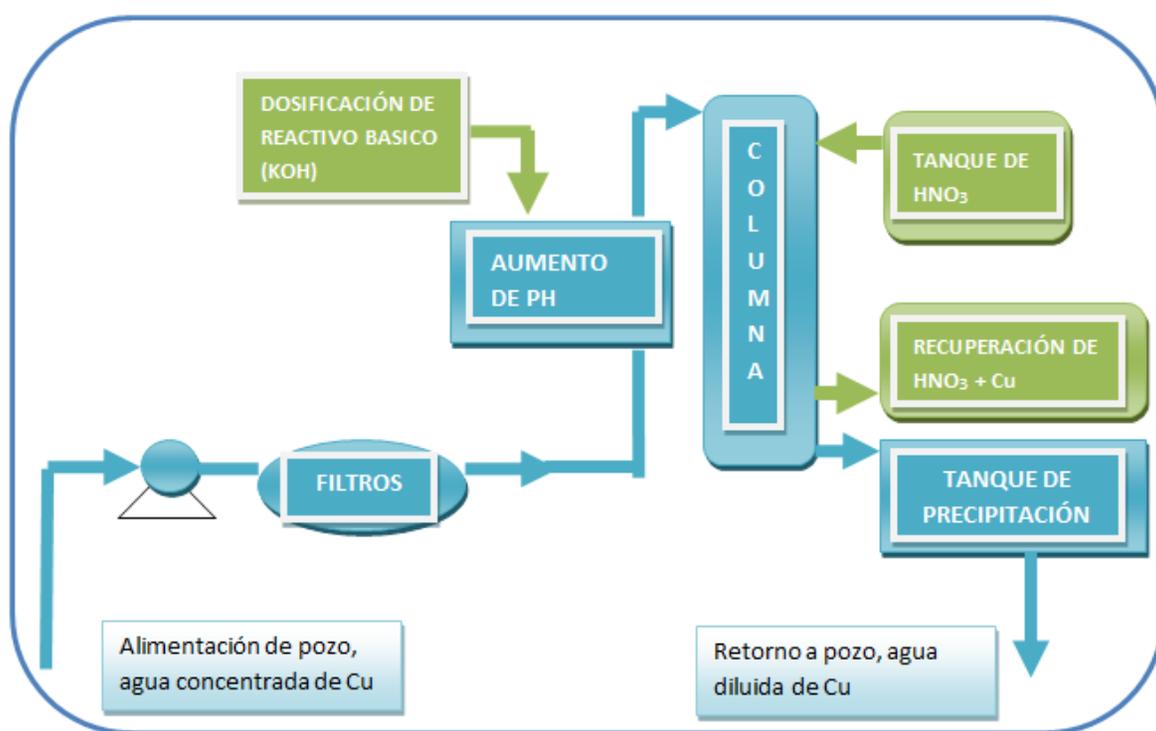


Figura 26. Propuesta de sistema de remoción de cobre para pozo contaminado.

Primeramente el agua es extraída del pozo por medio de una bomba centrífuga, de determinado caballaje; seguidamente el agua pasará a través de una serie de filtros para eliminar sólidos, residuos orgánicos, entre otros. El tercer paso consistirá en aumentar el pH del medio, ya que originalmente se encuentra ácido (pH 3), hasta que se vuelva ligeramente ácido (pH 5 ó 6), agregando una dosis de reactivo básico (KOH). Después el

agua pasará a través de una columna empacada con la resina modificada de mejor capacidad de recuperación, disminuyendo así su concentración de cobre. El líquido bajará por gravedad hasta un contenedor donde se agregaran reactivos, para precipitar los últimos residuos de metal, así rebosará únicamente agua de mejor calidad y retornará de nuevo a la corriente natural del pozo. El sistema contará con un tanque de ácido nítrico al 10% para regenerar la resina cuando se encuentre saturada de cobre, además contará con un tanque de confinamiento para el ácido nítrico altamente cargado con cobre, el cual pasará a un proceso de recuperación de metales.

## CONCLUSIONES

Para obtener los materiales se utilizó el método de síntesis en fase sólida, el cual es relativamente sencillo y de bajo costo. Se generaron materiales derivados del ligante EDTA y unidad indicadora 1-aminonaftalen-4-sulfónico utilizando como soporte las resinas Merrifield y Wang, con la finalidad de otorgar características específicas que se esperaban previamente.

Se estudió la adsorción, de cobre en soluciones acuosas, con agentes quelantes soportados en resinas a diferentes condiciones tales como tiempo de contacto, pH y concentración inicial; para investigar los valores óptimos de los parámetros mencionados y lograr así la eliminación de los iones metálicos. Los cambios en las variables afectan el proceso de adsorción y por ende las cantidades de iones adsorbidos. Todas las resinas se trabajaron en medios ácidos y nunca degradó o limitó las propiedades del quelante. Su comportamiento siempre generó buenos resultados, lo cual lleva a la idea de que la resina es un excelente material de soporte, siendo la resina Wang con un grupo hexametildiamina la que presentó resultados ligeramente superiores.

Se encontró que a medida que el pH aumenta la recuperación de cobre también aumenta; esto debido que a mayor pH no existe una competencia por los sitios activos, el cobre tiene mayor afinidad por dichos sitios, en cambio a menor pH existe una fuerte competencia entre los iones hidronio de la solución, los cuales al igual que el cobre tienen una gran afinidad por el adsorbente, esto lleva a una competencia continua y así una menor recuperación de cobre.

El sistema en columna presentó resultados más favorables cuando las concentraciones iniciales son menores (2 ppm 97.48%, 5 ppm 80.95% y 10 ppm 2.17%). En el sistema de lote o batch sucede un efecto contrario, a mayor concentración inicial, mayor grado de recuperación (10 ppm, 75%). En el sistema batch se encontró que a pH 6, concentraciones altas de cobre (10 ppm) y un tiempo de contacto entre 10 y 20 minutos, se generan las condiciones óptimas para obtener la máxima cantidad de adsorción. Haciendo

un estudio comparativo entre ambos métodos se determinó que el sistema por columna brinda resultados de mayor calidad que el sistema de lote.

Las resinas pueden ser totalmente regeneradas usando una solución de ácido nítrico al 5% y el uso subsiguiente de la resina regenerada no presentó ningún cambio en la absorción, siendo un material altamente reusable.

Las pruebas de reusabilidad de todos los materiales (M1, M2, W1 y W2) con aguas contaminadas obtenidas de un pozo real, muestran en promedio un porcentaje de adsorción de cobre de alrededor del 30%. Se presentan altibajos de concentración a lo largo de los ciclos; la explicación razonable a esto es la presencia de una gran cantidad de elementos y compuestos en las aguas de pozo, todo el contenido interactuó con las resinas de una manera muy variable, generando incertidumbre.

La aplicación de estos materiales (M1, M2, W1 y W2) como alternativa para la remoción de cobre en aguas contaminadas, demostró una mayor eficiencia en concentraciones por debajo de las 5 ppm de cobre, dando como resultado agua por debajo de las 2 ppm de cobre, lo cual se encuentra acorde a la Norma Oficial Mexicana (NOM 127, concentraciones de cobre menores a 2 ppm).

Los materiales presentan alta capacidad de adsorber un ion metálico, alta tasa de regeneración, varias ventajas en síntesis, una buena relación costo-eficacia, reúnen las condiciones perfectas y realzan una perspectiva ventajosa para la remoción y recuperación de cobre en soluciones acuosas y aguas contaminadas (a bajas concentraciones) por parte de las resinas presentadas en esta investigación.

## LISTA DE REFERENCIAS

- 1) Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ASTDR). Toxicological Profile for Copper. U.S. Department of Health and Human Services, US. **2004**.
- 2) Alguacil F. J.” The removal of toxic metals from liquid effluents by ion Exchange resins”. *Rev. Metal. Madrid. España*. **2003**. 205-209.
- 3) Alvarenga P, Goncalves AP, Fernandes RM, de Varennes A., Duarte E., Cunha-Queda AC., Vallini G. “Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (I) Effects on soil chemical characteristics”. *Waste management & Research*. **2009**. 27. 101.
- 4) Beati R., D. “Conceptos, instrumentación y técnicas de espectrofotometría de absorción atómica”. Perkin Elmer Corporation. **1979**. U.S.A. 11-30. 71 p.
- 5) Boyd. R.S. “Heavy Metal Pollutants and Chemical Ecology: Exploring New Frontiers”. *Journal of Chemical Ecology*. **2010**. 36.46-58
- 6) Chang FC, Lo SL, Ko CH. “A Copper Removal Process for Printed Circuit Board Wastewater Sludge Applying Extraction and Cementation with Chelating Agents Recovery”. *Environmental Engineering Science*. **2007**. 24. 106.
- 7) Chen, A.H., Chen, S.M. “Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans”. *J. Hazard Mater*. **2009**. 172, 1111–1121.
- 8) Christian, G. *Química analítica*. McGraw-Hill Interamericana. 6ta edición. México. México D.F. **2009**. 522-528. 856 p.
- 9) Contreras, G., Duran, P., Rodríguez, M. *Impactos asociados a la Minería del Cobre*. Chile. **2009**.

- 10) Donati E.R., Viera M.R., Tavani E.L., Giaveno M.A., Lavalle T.L., Chiacchiarini P.A. “Biohydrometallurgy: a meeting point between microbial ecology, metal recovery processes and environmental remediation”. *Advanced Materials Research*. **2009**. 71-73. 549.
- 11) Eccles, H. *Removal of heavy metals from effluent streams: why select a biological process? Biodeter. Biodegr.* **1995**. 1–3, 5–16.
- 12) Eilbeck W.J., G. Mattock-Chichester. “Chemical processes in waste water treatment”. Ellis Horwood Limited ; New York : Halsted Press, **1987**. 331 p.
- 13) Fang D, Zhao L, Zhou LX, Shan HX. *Journal of Enviromental Science and Health part A-toxic/hardous Substances & Environmental Engineering*. **2009**. 44.
- 14) Gabaldón, C., Marzal, P., Seco, A., González, J.A. “Cadmium and copper removal by a granular activated carbon in laboratory column systems”. *Sep. Sci. Technol.* **2000**. 35, 1039–1053.
- 15) Higson, S. *Química analítica*. McGraw-Hill Interamerican. Mexico. Mexico D. F. **2007**. 180, 183, 188,189. 464 p.
- 16) Izquierdo, M. “Eliminación de metales pesados en aguas mediante Bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso”. Tesis doctoral, Universidad de Valencia. Valencia, España. **2010**.
- 17) Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W-H., Babel, S. “Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals”. *J. Chem. Engin.* **2006**. 118, 83–98.
- 18) Lazo J. C., Navarro A. E., Sun-Kou M. R., Llanos B. P. “Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol M. R”. *Rev Soc Quím Perú*. **2008**, 74, N° 1 (3-19).

- 19) Li, H. Shi, W.Y., Shao H.B., Shao, M.A. “Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite”. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**. 169. 1106.
- 20) Martínez P.J. Rus E. *Operaciones de separación de ingeniería química. Métodos de Cálculo*. Editorial Pearson, Prentice Hall. Madrid, España. **2004**. 1040 p.
- 21) Ministerio de Medio Ambiente. Real Decreto Legislativo 1/2001, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas. BOE núm. 176, Madrid, España el 24 de julio de **2001**.
- 22) Ncibi, M.C., Mahjoub, B., Seffen, M. “Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dye onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modelling analysis”. *Bioresour. Technol.* **2008**. 99, 5582–5589.
- 23) Nurchia, V. Villaescusab, I. “Sorption of toxic metal ions by solid sorbents: A predictive speciation approach based on complex formation constants in aqueous solution”. *Coordination Chemistry Reviews*. **2012**.
- 24) Organización Mundial de la Salud (OMS). Copper in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking water Quality. Ginebra, Suiza. **2004**.
- 25) Palma, G., Freer, J., Baeza, J. “Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions”. *Water Res.* **2003**. 37, 4974–4980.
- 26) Pedron, F., Petruzzelli, G., Barbafieri, M., Tassi, E. “Strategies to use phytoextraction in very acidic soil contaminated by heavy metals”. *Chemosphere*. **2009**. 75. 808.
- 27) Pina L. G., Badía R., Díaz G. M. E., Rivero I. A. “Fluorometric Monitoring Of Organic Reactions On Solid Phase”. *J. Comb. Chem.* **2004**, 6, 391-397.

- 28) Pina L. G., Rosquete P. G. A., Valdés G. A. C., Ochoa T. A., Rivero E. I., Díaz G. M. E. “Morin functionalized Merrifield’s resin: A new material for enrichment and sensing heavy metals”. *Reactive and Functional Polymers Volume 72, Issue 1*. **2012**. 61–68.
- 29) Pina L. G., Ochoa T. A., Rivero I. A. “Solid Phase Synthesis of *N*-Alkyl-bis-*o*-aminobenzamides for Metal Ion Sensing Based on a Fluorescent Dansyl Platform”. *J. Comb. Chem.* **2009**, *11*, 83–90.
- 30) INEGI. La minería en México 2013. Series estadísticas sectoriales.
- 31) Rivero I. A., Gonzalez T., Pina L. G., Diaz G. M. E. “Library Preparation of Derivatives of 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diaza-cycloctadecane and Their Fluorescence Behavior for Signaling Purposes”. *J. Comb. Chem.* **2005**, *7*, 46-53.
- 32) Ruta, L., Paraschivescu, C., Matache, M., Avramescu, S., Farcasanu, I. C. “Removing heavy metals from synthetic effluents using “kamikaze” *Saccharomyces cerevisiae* cells”. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **2010**. *85*, 763.
- 33) Santacruz, H., Pina, G., López S., Rivero I. “Preparation of a Library of EDTA Amide  $\alpha$ -Aminonaphthalene- $\gamma$ -sulfonic Acid Derivatives on Solid Phase and their Fluorescence Behavior toward Transition Metals”. **2009**.
- 34) Schiewer, S., Volesky, B. “Modeling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption”. *Environ. Sci. Technol.* **1995**. *29*, 3049–3058.
- 35) Seader, J.D., Henley, E.J. *Separation process principles*. 2<sup>a</sup> Edición, editado por Welter, J., McFadden, P., Kulesa, T., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey. **2006**. 800 p.

- 36) Silva, J.E., Paiva, A.P., Soares, D., Labrincha, A., Castro, F. “Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge”. *Journal of Hazardous Materials*. **2005**. 120, 113–118.
- 37) Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. *Wastewater Engineering: treatment and Reuse*. Metcalf & Eddy Inc. 4ª edición, McGraw-Hill, New York. **2003**. 1848 p.
- 38) Tuncan A, Tuncan M, Koyuncu H, Guney Y. “Use of natural zeolites as a landfill liner”. *Waste Management & Research*. **2003**. 21. 54.
- 39) Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S., Loureiro, J.M., Boaventura, R.A.R. “Biosorption of copper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column”. *Bioresour. Technol*. **2008**. 99, 5830–5838.
- 40) Wu, Y.J., Zhang, L.J., Gao, C.L., Ma, J.Y., Ma, X.H., Han, R.P. “Adsorption of copper ions and methylene blue in a single and binary system on wheat straw”. *J. Chem. Eng*. **2009**. 54, 3229–3234.

## APÉNDICE A

### **Espectroscopia Atómica.**

Los átomos son la forma más sencilla y pura de la materia y no pueden girar ni vibrar como lo hace una molécula, solo pueden efectuarse transiciones electrónicas dentro de ellos cuando se absorbe energía. Las técnicas espectroscópicas atómicas se clasifican de acuerdo a su mecanismo de acción, *emisión atómica* y *absorción atómica*. La espectroscopia de emisión atómica implica, la emisión de fotones cuando los electrones regresan de estados excitados a sus estados fundamentales. En contraste, las técnicas de absorción atómica se basan en la captura de fotones, cuando los electrones son promovidos (Higson, 2007; Christian, 2009).

### **Naturaleza de los espectros de absorción atómica.**

Los espectros atómicos provienen de las transiciones electrónicas entre orbitales atómicos y generan líneas de absorción extremadamente delgadas, con anchos de banda de longitud de onda de 0.1 nm, aproximadamente, debido principalmente a que dichas transiciones son discretas (están cuantizadas). Para generar dichas transiciones es necesario aspirar la solución de la muestra hacia una flama y transformarlo a un vapor atómico, una parte de los átomos son excitados térmicamente y mediante colisiones, con lo cual asciende a un nivel mayor de energía; seguidamente, los átomos regresan a su estado fundamental de energía, al mismo tiempo un haz de luz de una longitud de onda característica de cada elemento, producido por una lámpara especial, se dirige a través del eje longitudinal de la flama, hacia un espectrofotómetro. Los átomos en estado fundamental comienzan a absorber parte de la luz emitida por la lámpara. Dicha absorción se mide y se relaciona con la concentración. Los picos de absorción atómica son más angostos que los que se ven en espectroscopia de UV-visible, ya que no hay orbitales enlazantes en la capa electrónica de valencia externa (Higson, 2007; Christian, 2009).

## Espectroscopia de absorción atómica.

El principio fundamental en la absorción atómica es la ley de Beer (eq. 1 y 2) la que indica que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de vapor atómico presente en la trayectoria de la flama, representado en la Figura A 1.

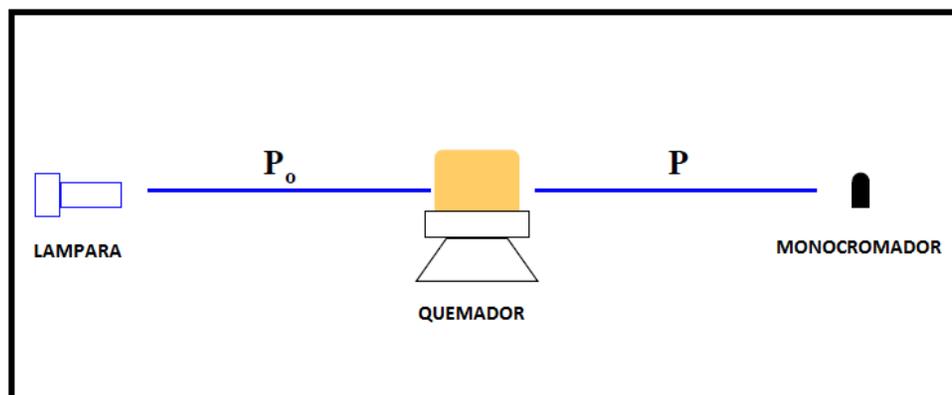


Figura A 1. Diagrama de Ley de Beer.  $P_o$  luz inicial y  $P$  luz final (Beatty, 1979).

Ambas variables son difíciles de determinar, pero se puede mantener constante la longitud de trayectoria y entonces la concentración del vapor atómico será directamente proporcional a la concentración del analito en la solución que se aspira. La ley de Beer únicamente es válida a bajas concentraciones, después de determinada concentración deja de ser lineal (Christian, 2009).

$$\log P/P_o = - Kbc \quad (1)$$

$$A = Kbc \quad (2)$$

Donde  $P_o$  es la radiación de la luz incidente,  $P$  es la radiación de la luz transmitida,  $b$  es la longitud del paso óptico,  $A$  representa la absorbancia y  $C$  es la concentración de la especie absorbente. El procedimiento consiste en preparar una curva de calibración, en función de la absorbancia, tal y como se muestra en la Figura A 2. Una de las desventajas

principales de esta técnica es que cada elemento requiere de su propia fuente de luz (Christian, 2009).

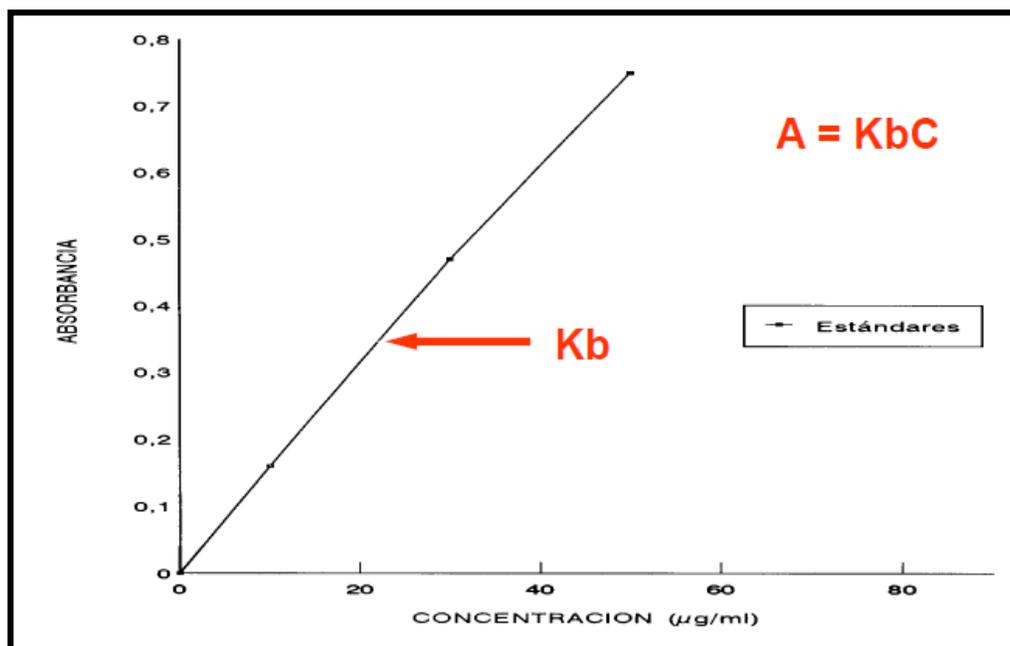


Figura A 2. Curva de calibración y su relación con la ley de Beer. A = absorbancia, K = coeficiente de absorción (constante), b = Longitud de paso (constante), C = concentración de la muestra (Beaty, 1989).

### Instrumentación

Los componentes básicos de un sistema de un equipo de absorción atómica se presentan esquemáticamente en la Figura A 3 y pueden resumirse de la siguiente manera:

1. Fuente de luz.
2. Nebulizador-quemador
3. Flama
4. Monocromador
5. Detector
6. Sistema de registro

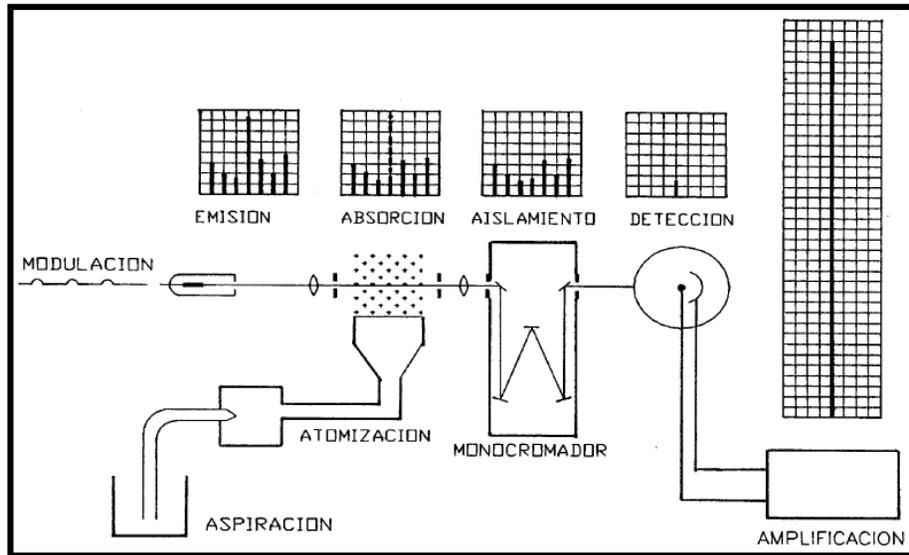


Figura A 3. Componentes básicos de un equipo de absorción atómica (Beaty, 1989).

### Fuente de luz

Se requiere una fuente de líneas nítidas en absorción atómica (AA) porque el ancho de la línea de absorción es muy estrecho. La fuente más común es la lámpara de cátodo hueco (HCL, hollow-cathode lamp). Se trata de una fuente de líneas de finidas que emite longitudes de onda específicas (en escénica, monocromáticas) cuya construcción básica consiste en un cátodo cilíndrico hueco hecho del elemento que se va a determinar o alguna aleación del mismo y ánodo de tungsteno. Ambos están encerrados en un tubo de vidrio que suele tener una ventana de cuarzo. El tubo se encuentra a presión reducida relleno con un gas inerte como argón o neón. Entre los electrodos se aplica un alto voltaje que causa la ionización de los átomos del gas en el ánodo. Estos iones positivos son acelerados hacia el cátodo negativo, y cuando lo bombardean hacen que algo del metal se desprenda y se evapore. El metal vaporizado se excita a niveles electrónicos debido a las continuas colisiones con los iones gaseosos de alta energía; cuando los electrones regresan a su estado fundamental emiten las líneas características de ese elemento metálico. También se emiten las líneas del gas de relleno, pero en general no están lo suficientemente cerca de las del elemento como para interferir. Estas líneas emitidas por la lámpara de cátodo hueco atraviesan la flama y pueden ser absorbidas por el elemento que se analiza debido a que poseen exactamente la energía necesaria (la longitud de onda adecuada) para producir

transiciones electrónicas discretas. Todo el procedimiento anterior se resume en la Figura A 4 (Higson, 2007; Christian, 2009).

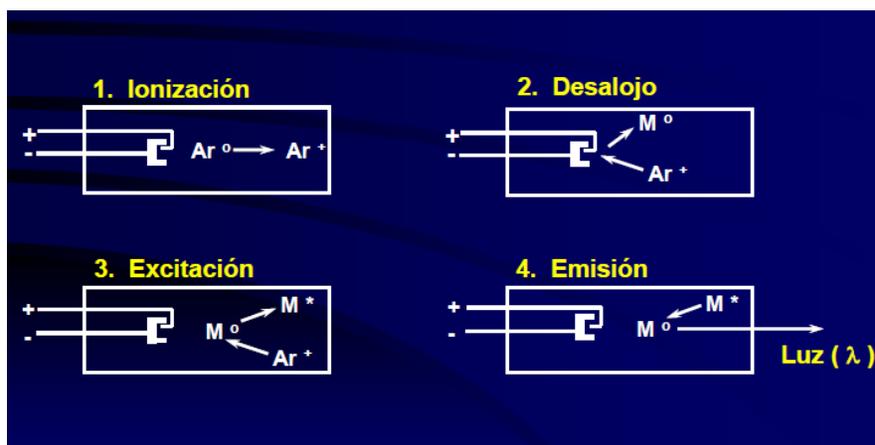


Figura A 4. Etapas secuenciales del funcionamiento de la lámpara de cátodo hueco (Beauty, 1989).

### Quemador-Nebulizador

Se utilizan gases combustibles como el acetileno y gases oxidantes como aire y óxido nitroso. El combustible y los oxidantes se mezclan en una cámara antes de entrar a la cabeza del quemador (a través de una rendija) donde se queman. La solución de la muestra se aspira a través de un capilar gracias a un efecto Venturi creado por el gas de soporte. El aire crea un vacío parcial al final del capilar y succiona la muestra. Debido a una chispa de ignición los gases reaccionan y producen una flama con ciertas características dependiendo de los gases. La muestra se divide y forma una aspersion fina en la punta o un proceso normal de nebulización. Los gases con las finas gotas de muestra emergen por la cabeza del quemador con un flujo laminar, hacia la flama, en ésta las gotas de muestra se evaporan y se descomponen en átomos del analito. Las gotas más grandes del aerosol que se produce se condensan y drenan de la cámara. Las restantes se mezclan con los gases de combustión y entran en la flama, solo el 10% de las gotas entra a la flama, el otro 90% se condensa y se desecha. La Figura A 5 resume los partes principales de un quemador de flujo laminar (Beaty, 1989; Higson, 2007; Christian, 2009).

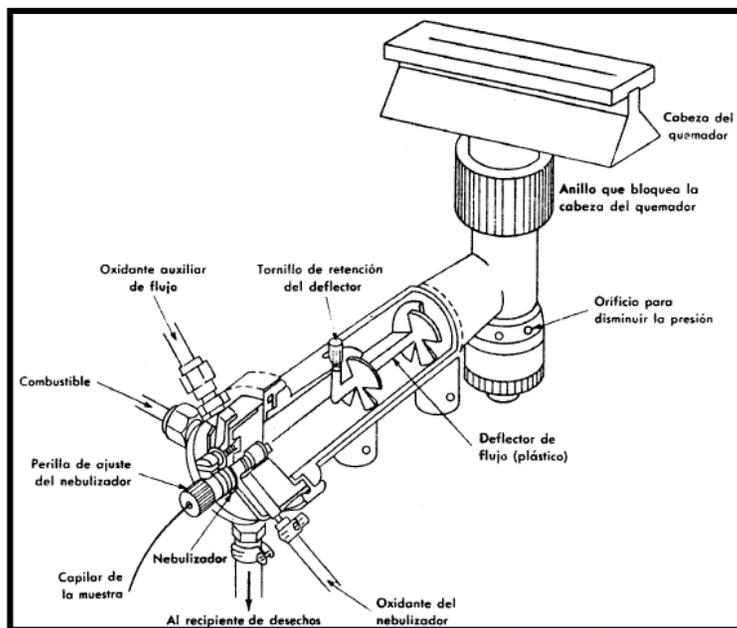


Figura A 5. Diagrama esquemático de un quemador de flujo laminar (Beaty, 1989).

## Flama

La función principal de la flama de absorción atómica es transformar la sustancia analizada del estado líquido o sólido al estado gaseoso, vaporización, y para la conversión de las entidades moleculares a vapor atómico, atomización. Las características más importantes que debe reunir la flama de AA, es que tenga la temperatura adecuada o la proporción adecuada de combustible y oxidante. Además que el espectro de la propia flama no interfiera con la observación de la característica de absorción que se está midiendo. La Figura A 6 muestra los distintos procesos que se generan durante la formación de la flama de combustión (Christian, 2009).

Las flamas que más se utilizan en absorción atómica son la de aire-acetileno y óxido nitroso-acetileno. Esta última, de alta temperatura puede ser perjudicial para muchos casos en AA debido a que causa la ionización de átomos gaseosos. Sin embargo, es útil para elementos que tienden a formar óxidos termoestables en la flama de aire-acetileno. (Higson, 2007).

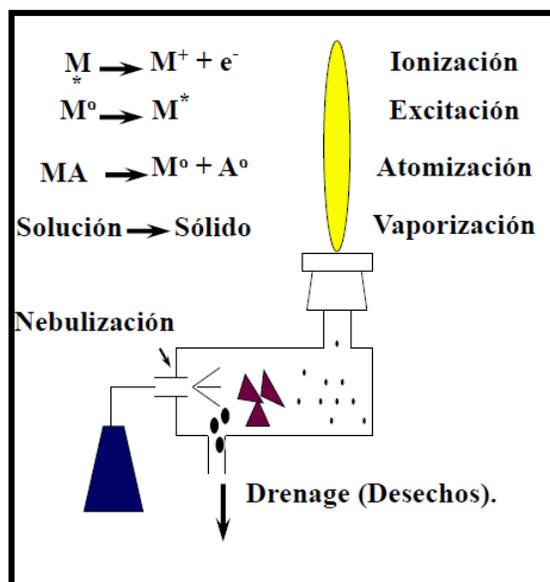


Figura A 6. Proceso de la flama (Beauty, 1989).

El **Monocromador** es un dispositivo óptico que sirve para aislar las líneas de resonancia y dispersa la luz policromática en varias longitudes de onda (Beauty, 1989).

El **Detector** mide la intensidad de la luz y amplifique la señal, convirtiendo la energía radiante en energía eléctrica (Beauty, 1989).

El **Sistema de registro** que muestre las lecturas después que ha sido procesada por el **detector** del instrumento (Beauty, 1989).

## APÉNDICE B

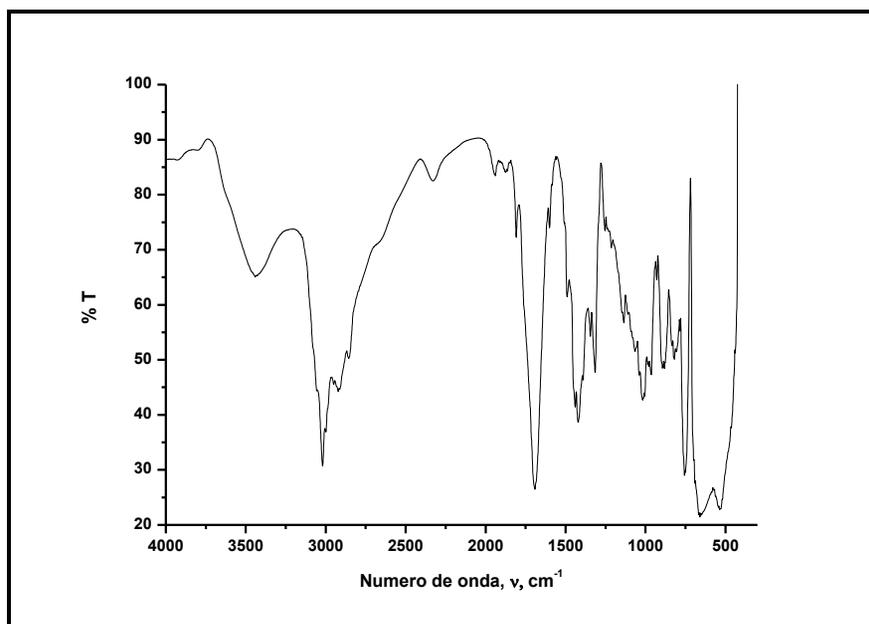


Figura A 7. Espectro de infrarrojo de compuesto soportado en resina Merrifield, M2.

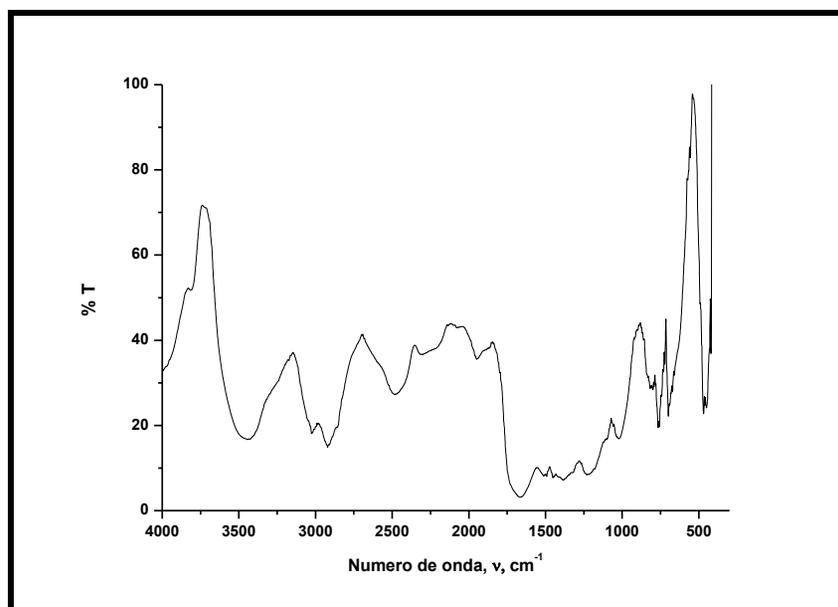


Figura A 8. Espectro de infrarrojo de compuesto soportado en resina Wang, W1.

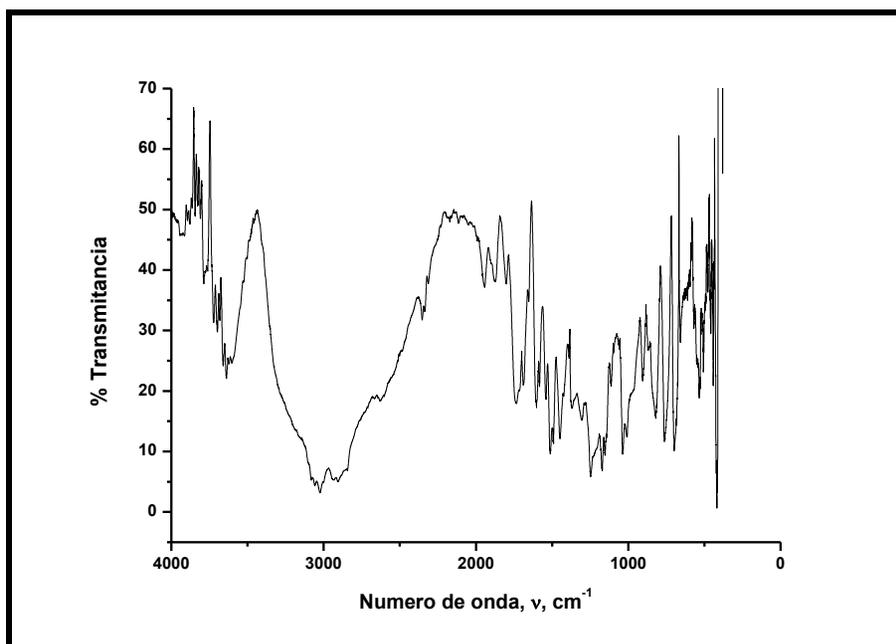


Figura A 9. Espectro de infrarrojo de compuesto soportado en resina Wang, W2.

## APÉNDICE C

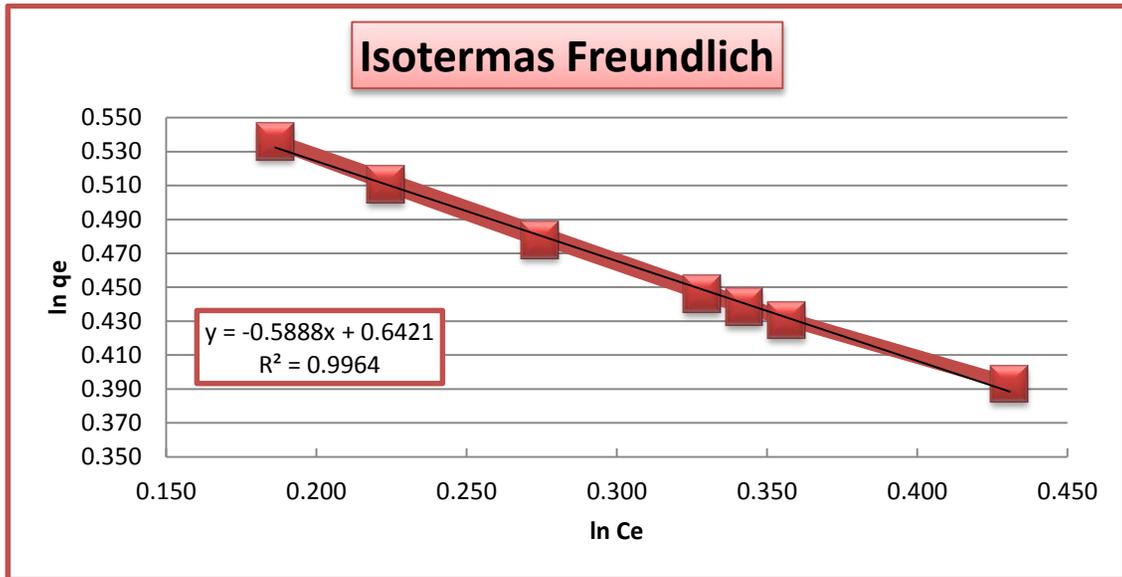


Figura A 10. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Merrifield 1 (M1), concentración inicial de 2 ppm a pH 6.

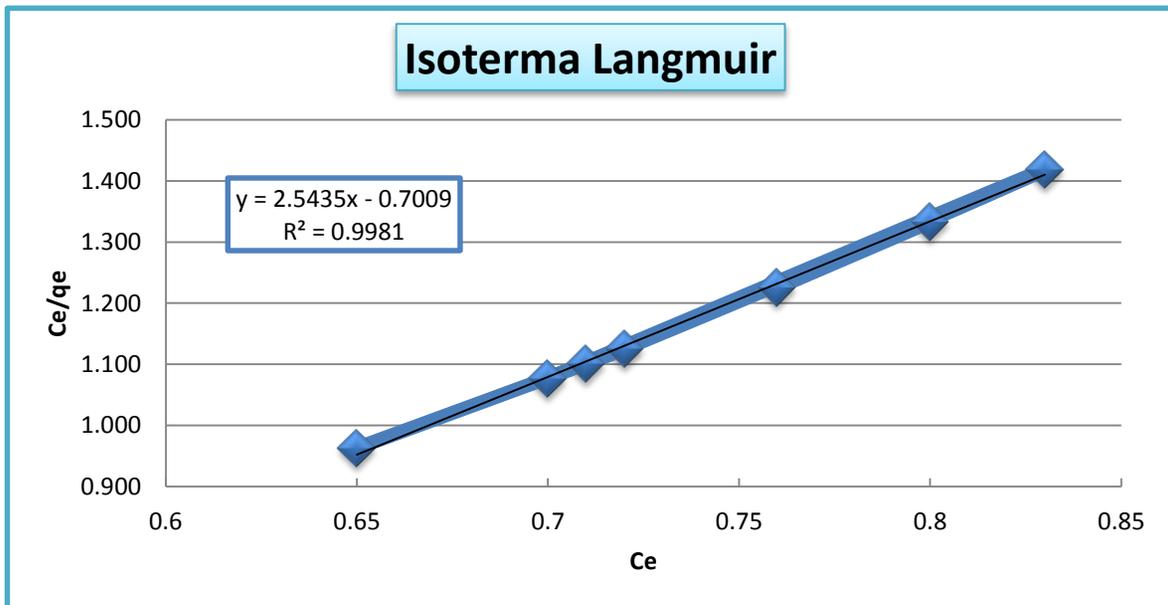


Figura A 11. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Merrifield 1 (M1), concentración inicial de 2 ppm a p

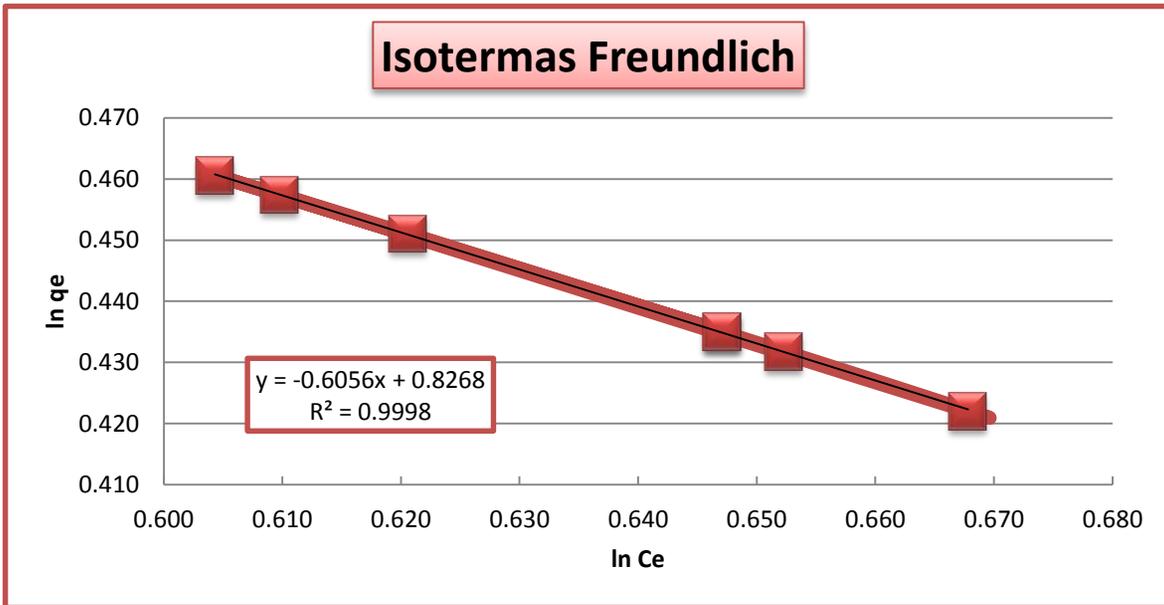


Figura A 12Figura A 6. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Merrifield 1 (M1), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.

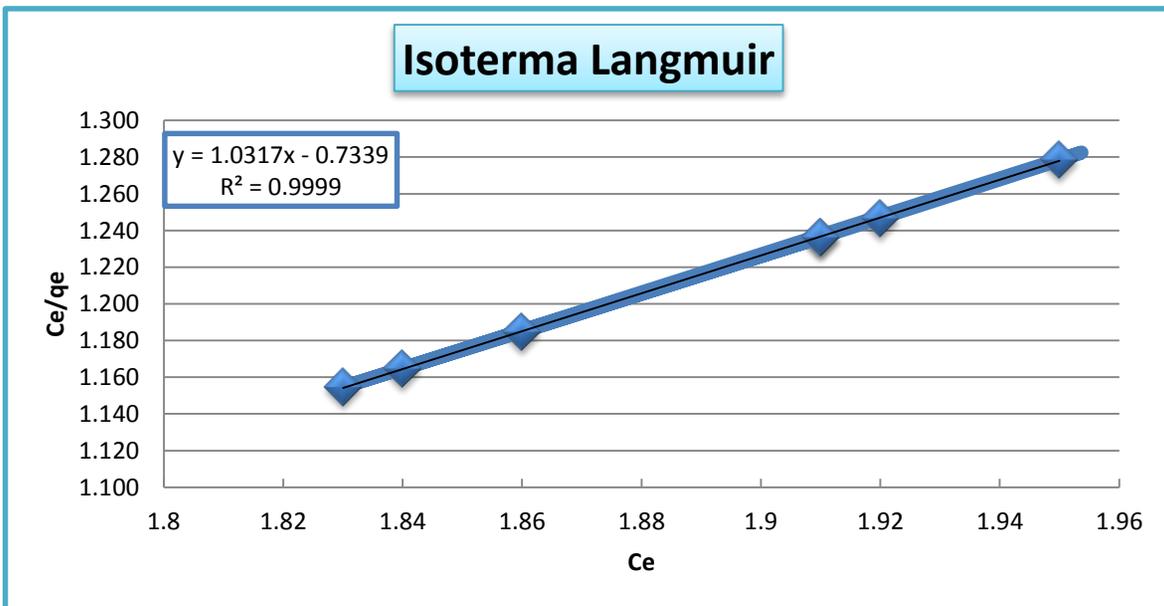


Figura A 13. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Merrifield 1 (M1), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.

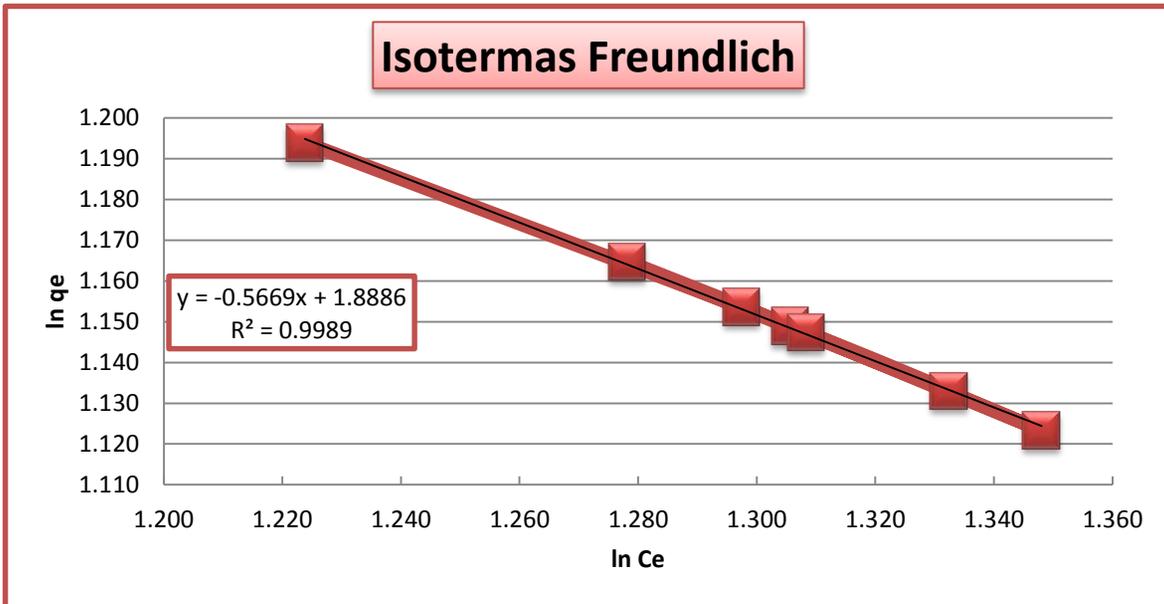


Figura A 14. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Merrifield 1 (M1), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.

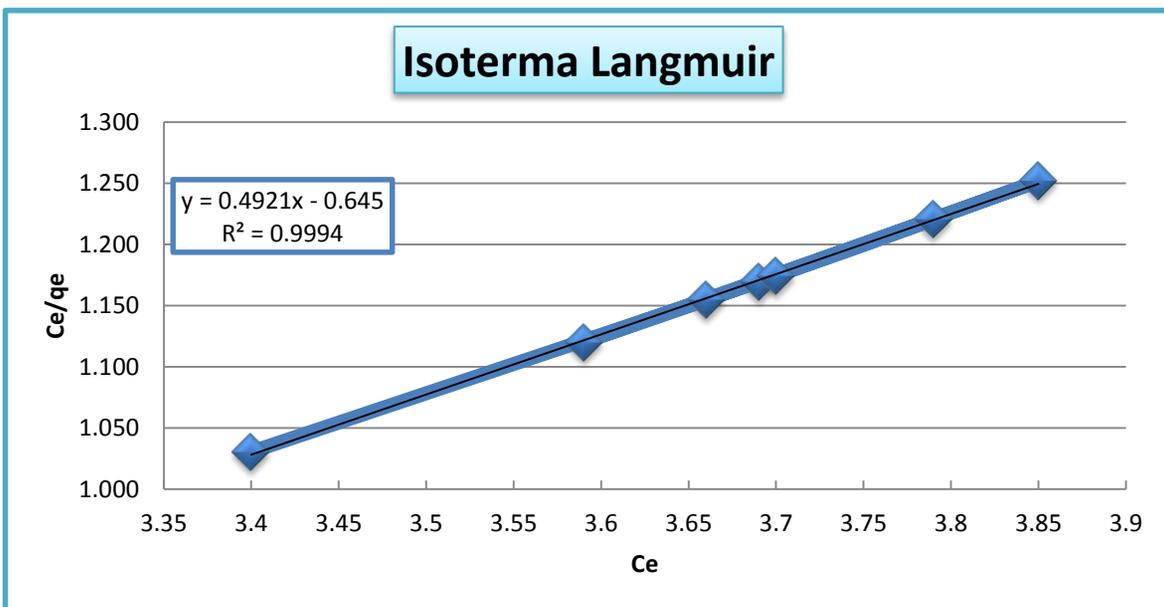


Figura A 15 Ajuste lineal de Langmuir para la resina Merrifield 1 (M1), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.

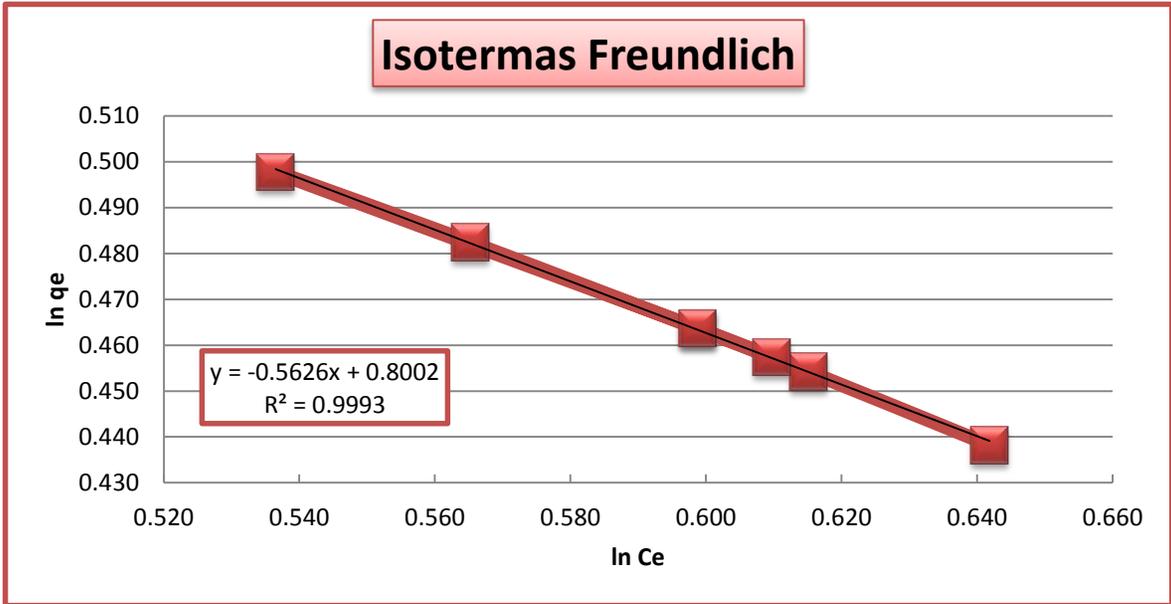


Figura A 16. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Merrifield 2 (M2), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.

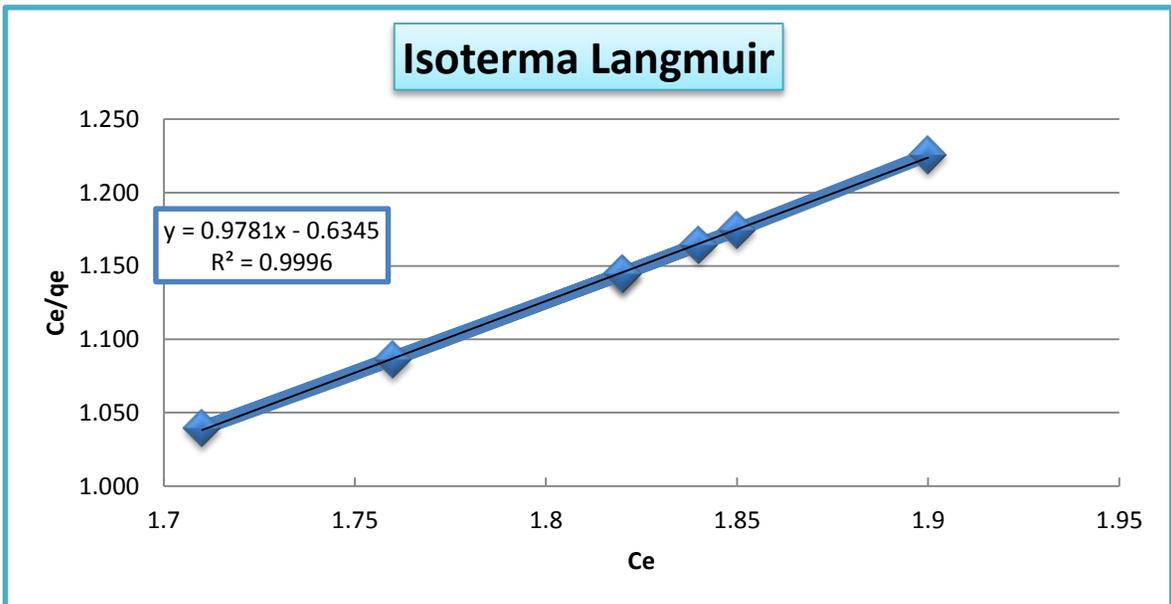


Figura A 17. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Merrifield 2 (M2), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.

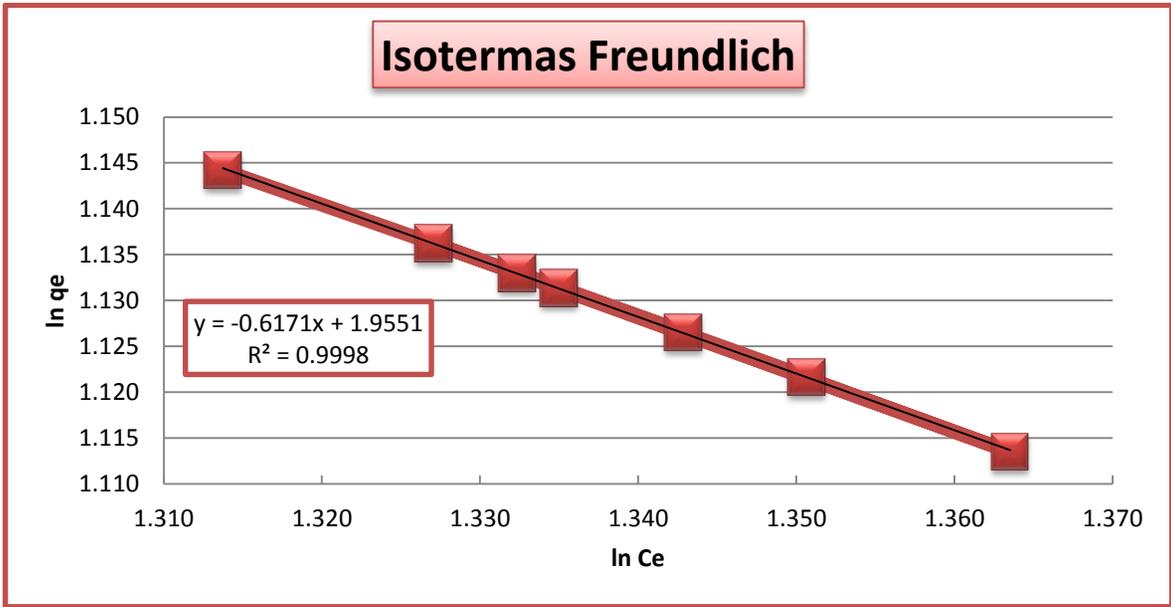


Figura A 18. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Merrifield 2 (M2), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.

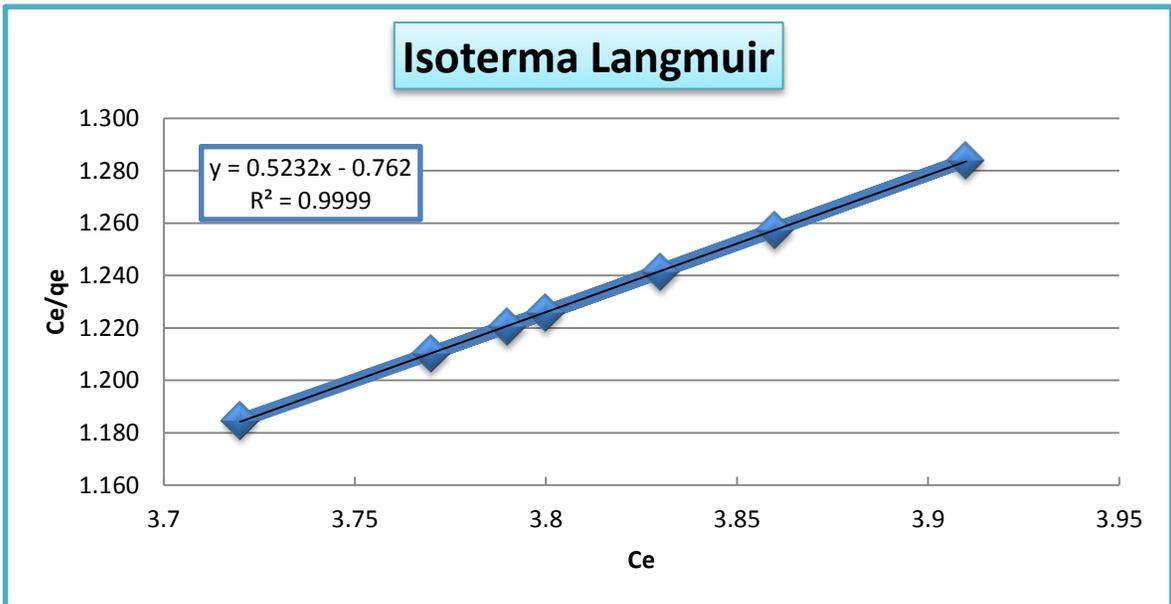


Figura A 19. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Merrifield 2 (M2), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.

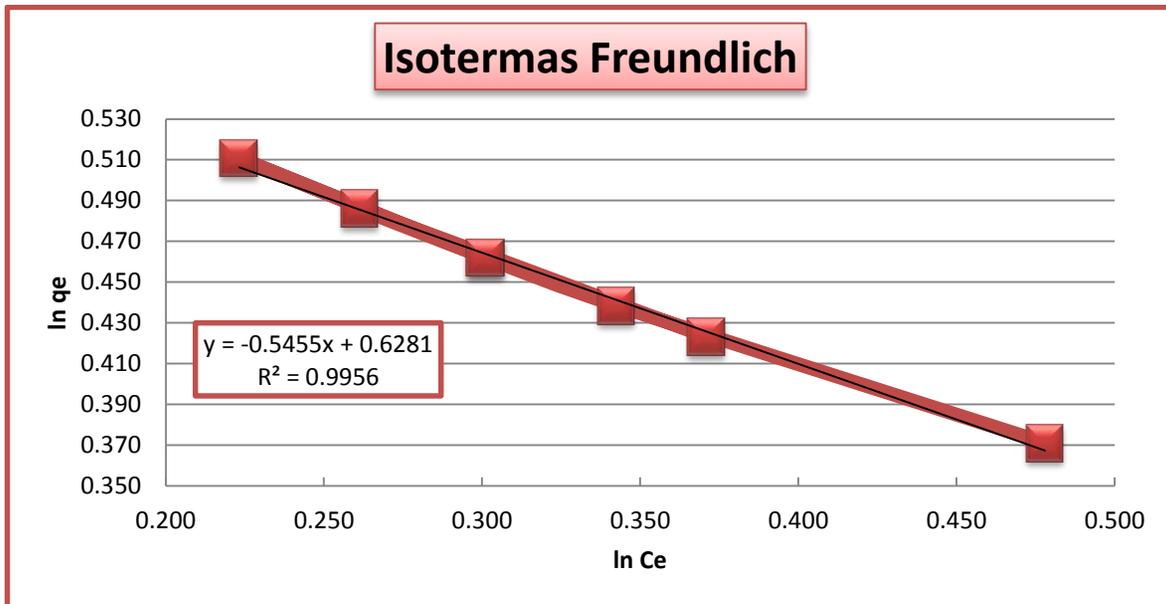


Figura A 20. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Wang 1 (W1), concentración inicial de 2 ppm a pH 6.

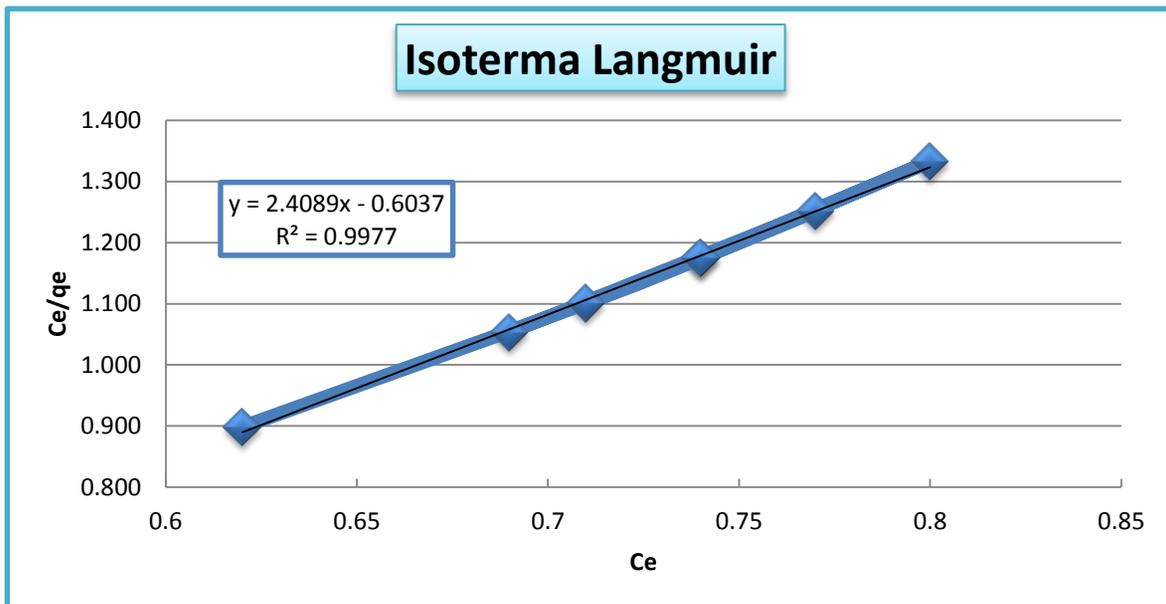


Figura A 21. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Wang 1 (W1), concentración inicial de 2 ppm a pH 6.

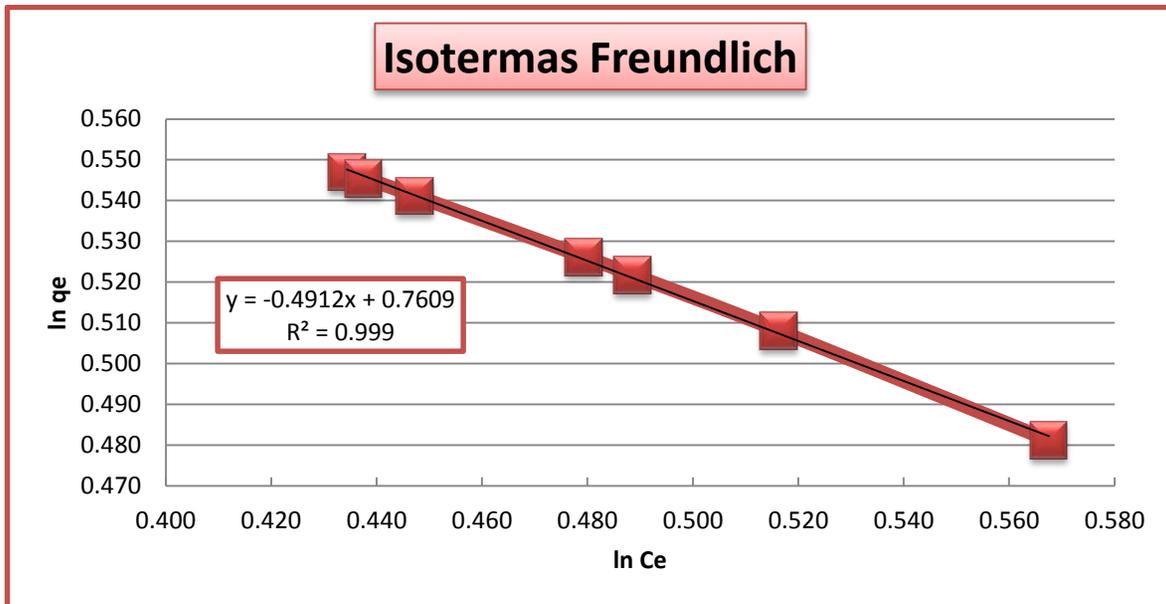


Figura A 22. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Wang 1 (W1), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.

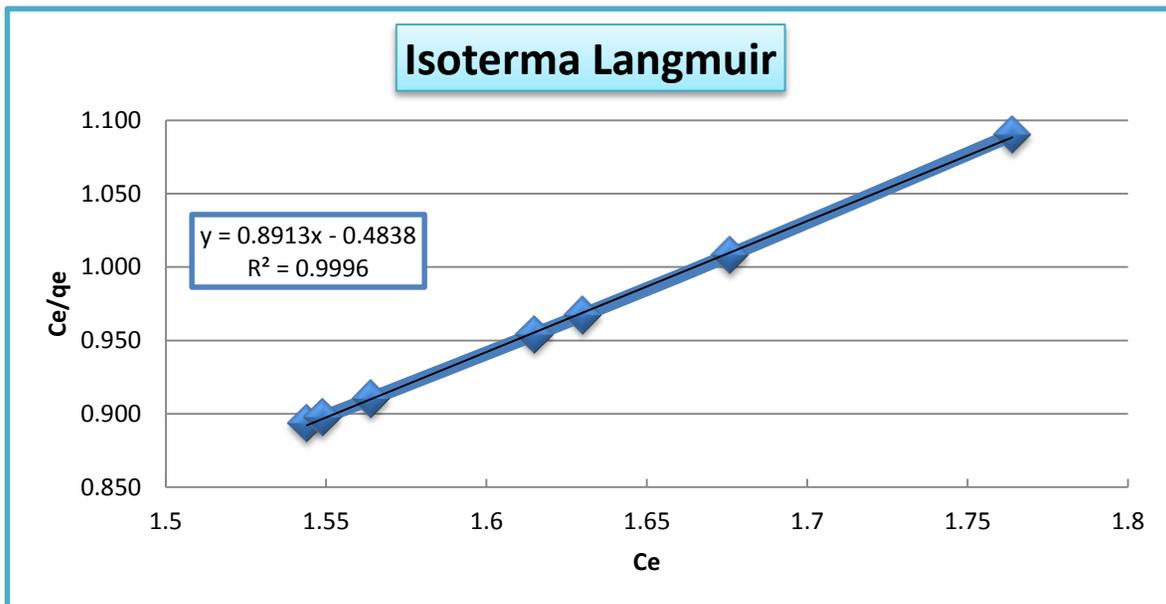


Figura A 23. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Wang 1 (W1), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.

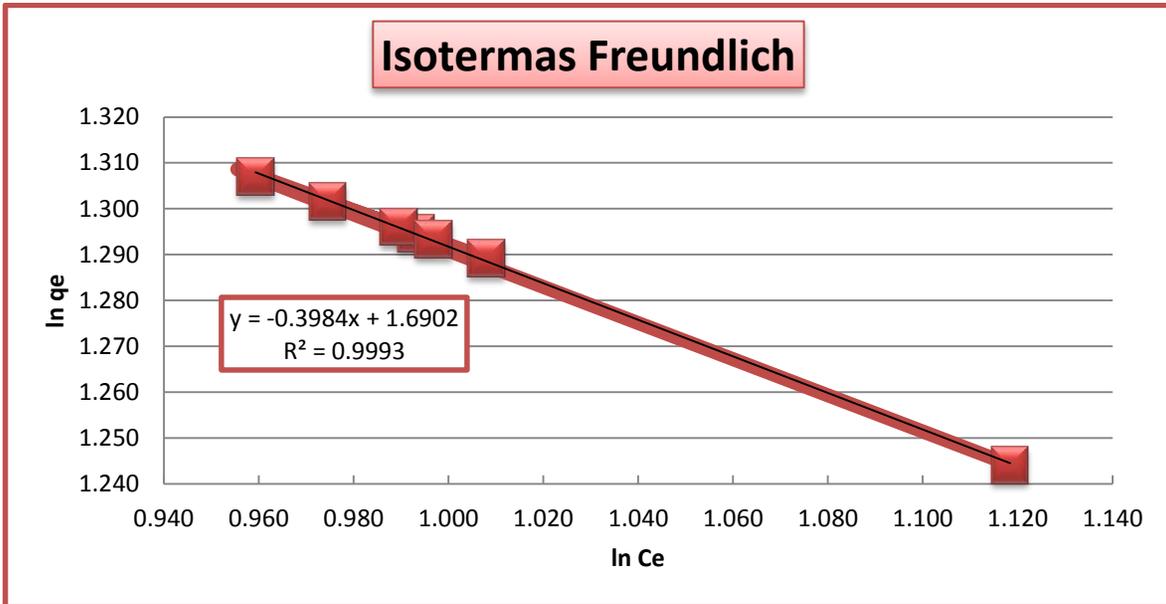


Figura A 24. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Wang 1 (W1), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.

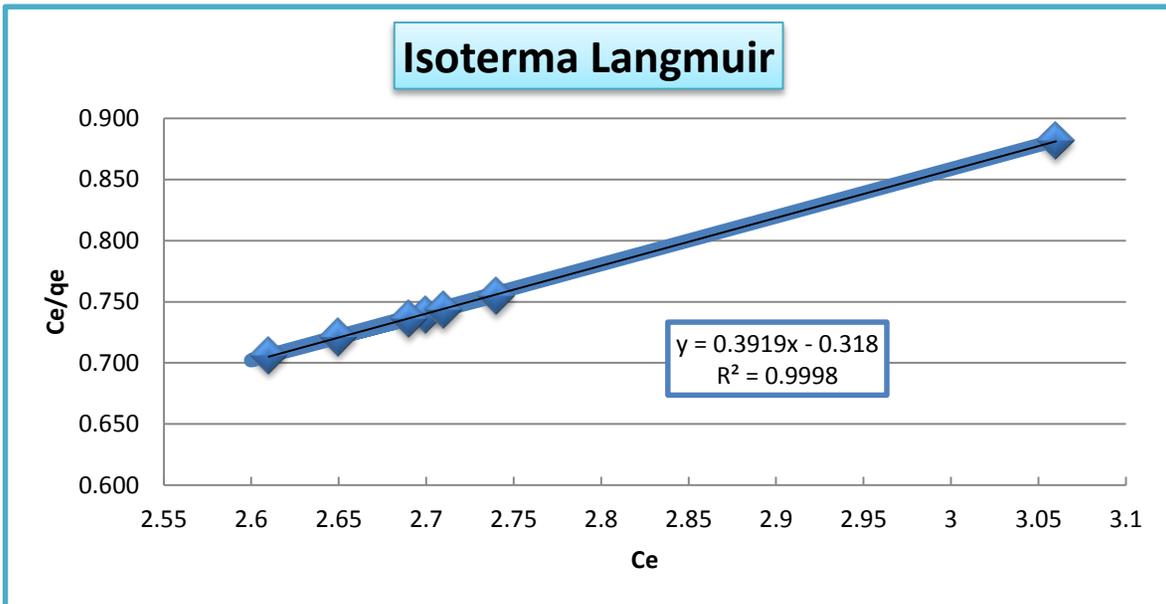


Figura A 25. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Wang 1 (W1), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.

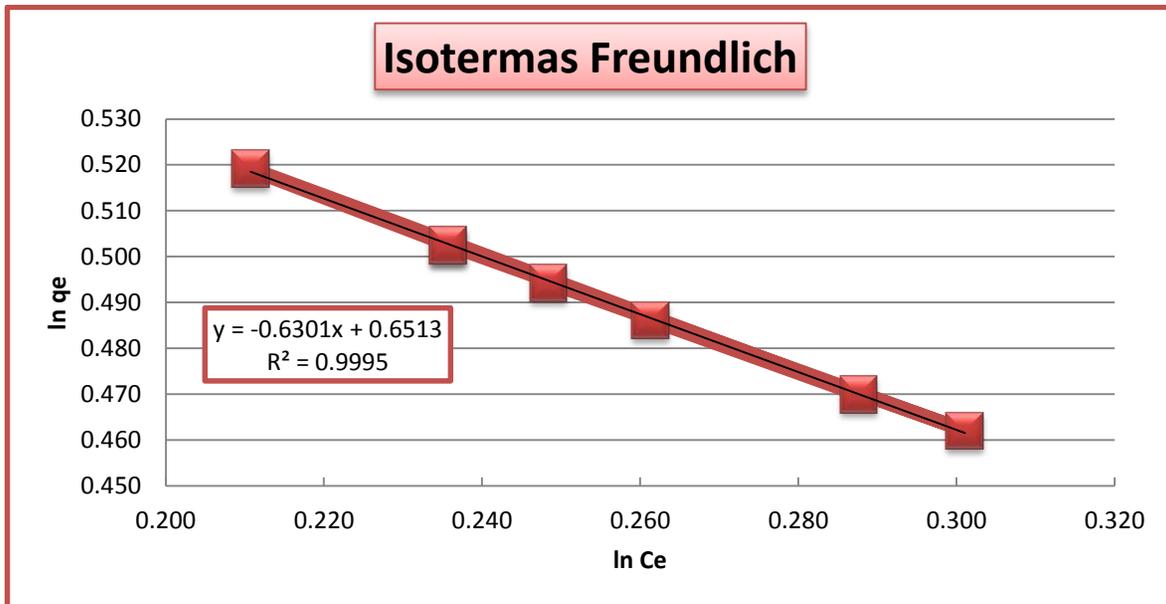


Figura A 26. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Wang 2 (W2), concentración inicial de 2 ppm a pH 6.

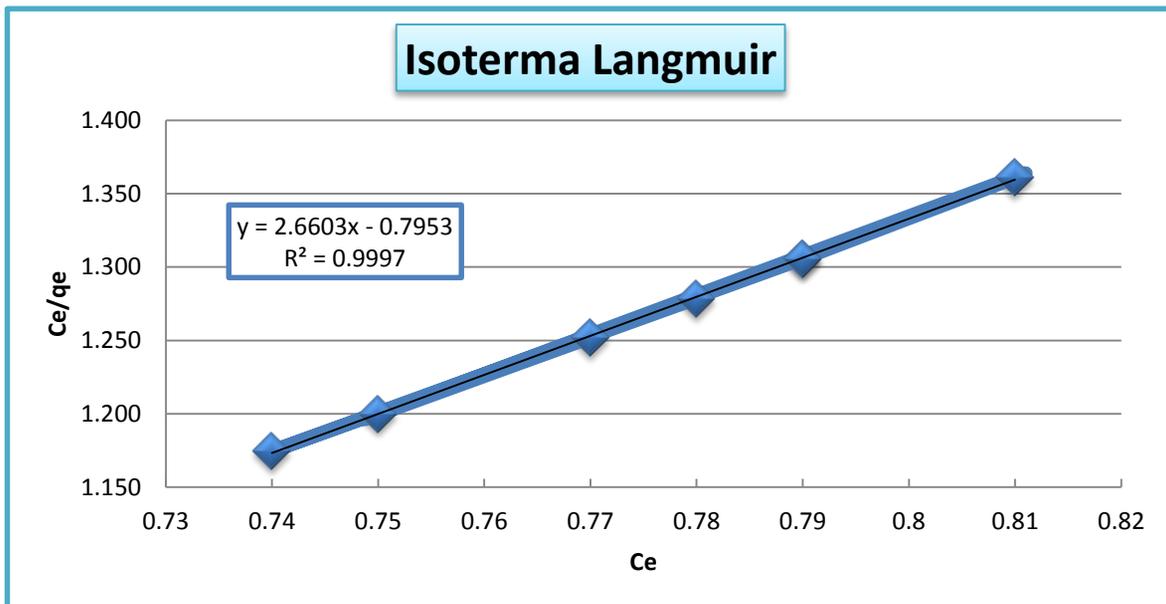


Figura A 27. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Wang 2 (W2), concentración inicial de 2 ppm a pH 6.

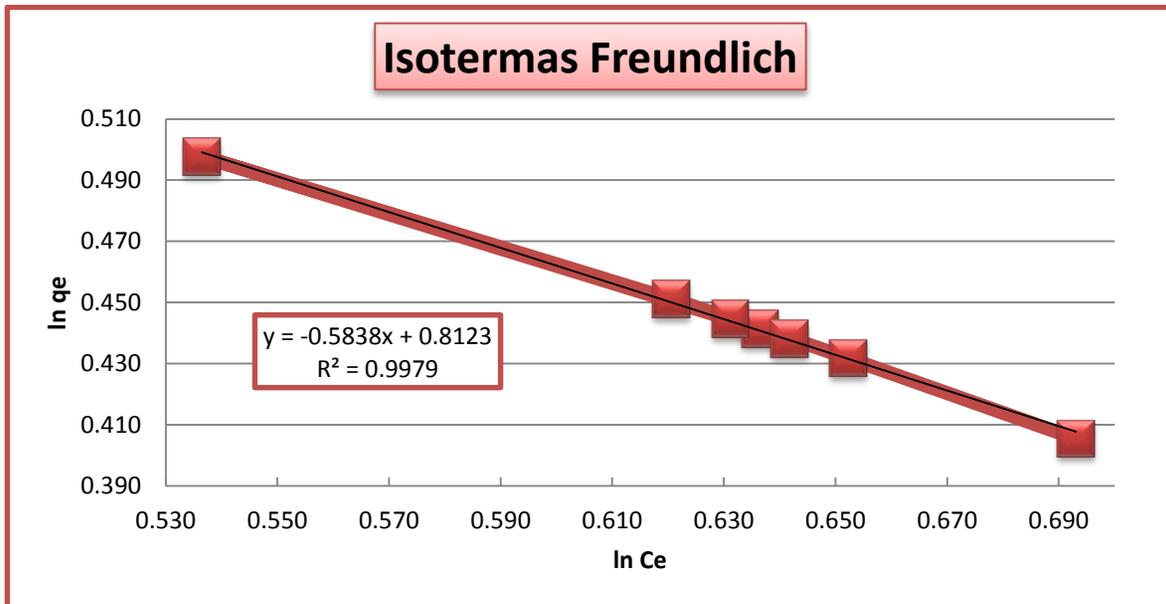


Figura A 28. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Wang 2 (W2), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.

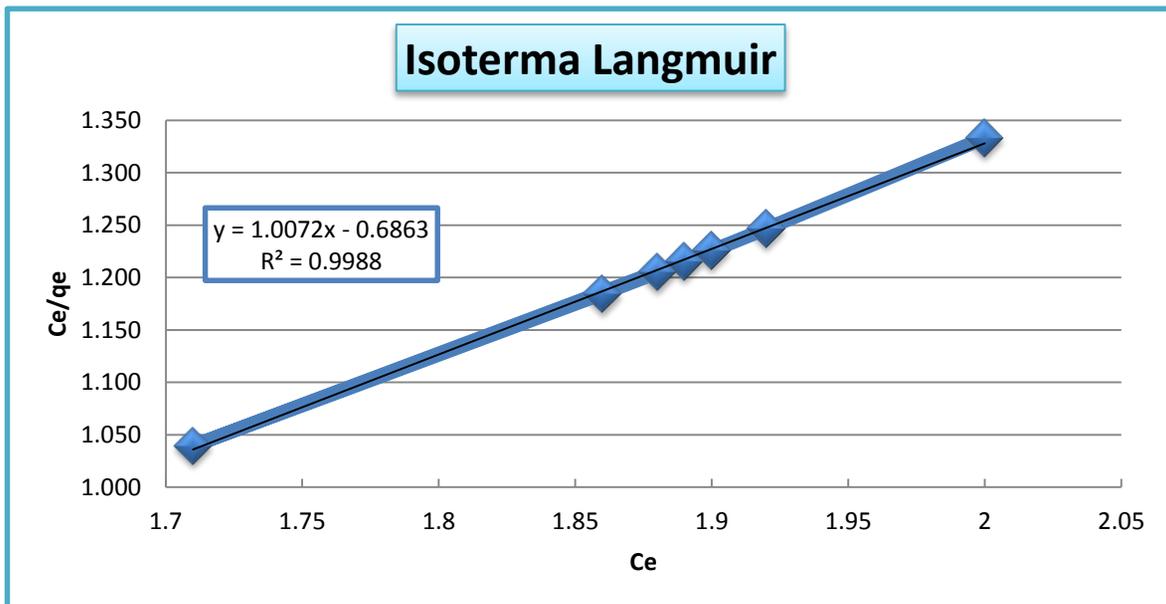


Figura A 29. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Wang 2 (W2), concentración inicial de 5 ppm a pH 6.

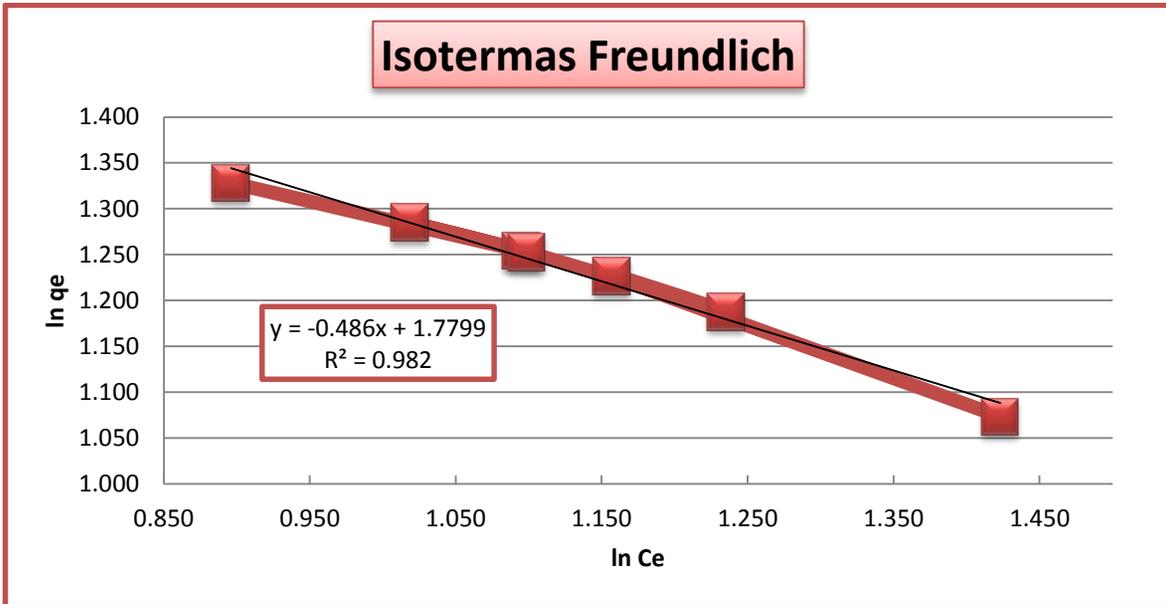


Figura A 30. Ajuste lineal de Freundlich para la resina Wang 2 (W2), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.

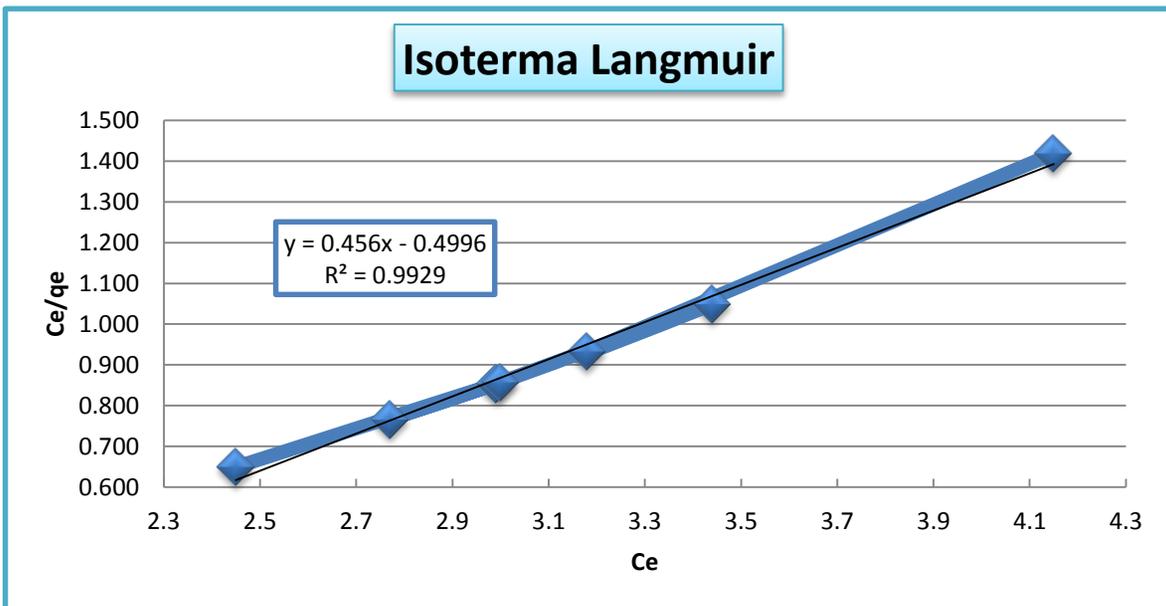


Figura A 31. Ajuste lineal de Langmuir para la resina Wang 2 (W2), concentración inicial de 10 ppm a pH 6.