

**Evaluación teórico-experimental del proceso de adsorción de  
oxianiones de cromo y arsénico en resinas porosas altamente  
entrecruzadas utilizando un modelo hidrogeoquímico.**

Tesis que presenta

**Daniel Villegas Martínez**

Para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias (Energía y Medio Ambiente)**





**Casa abierta al tiempo**  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
METROPOLITANA UNIDAD  
IZTAPALAPA**

**POSGRADO DE ENERGÍA Y  
MEDIO AMBIENTE**

---

**Evaluación teórico-experimental del proceso de adsorción de  
oxianiones de cromo y arsénico en resinas porosas altamente  
entrecruzadas utilizando un modelo hidrogeoquímico.**

---

**TESIS**

**Que para obtener el grado de**

**MAESTRO EN CIENCIAS (ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE)**

**PRESENTA:**

**Daniel Villegas Martínez**

**Codirectores:**

**Dra. Judith Cardoso Martínez**

**Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas**

**Junio 2018**

## **Agradecimientos.**

La Maestría en Ciencias (Energía y Medio Ambiente) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, pertenece al Padrón Nacional de Posgrados de Calidad del CONACyT y cuenta con apoyo del mismo Consejo con el convenio 003893; por lo que agradece la beca recibida, a través del convenio No. 76222 para el desarrollo de esta tesis.

Esta tesis fue desarrollada gracias al apoyo recibido del proyecto: “Diseño de resinas macroporosas para eliminar oximetales de efluentes industriales por electrodeionización” con No. de Proyecto 220232 apoyado por CONACyT

## **Agradecimientos personales.**

Agradezco inmensamente a mi padre Arturo Raúl Villegas Guerra y a mi madre María Guadalupe Martínez Castillo por su apoyo y guía en todo momento, ya que gracias a ellos he logrado salir adelante.

A la Dra. Judith Cardoso Martínez y Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas por permitirme realizar este proyecto bajo su asesoría; por los consejos, enseñanzas tanto en lo académico como en el aspecto personal y su apoyo recibido durante esta etapa de mi vida.

A mi amiga Dulce Carolina Martínez Rangel por estar presente en los buenos y malos momentos y por su apoyo incondicional.

Al Dr. José Antonio Arcos Casarrubias por brindarme parte de su tiempo y conocimientos que fueron parte fundamental para el logro de este objetivo.

## **Comité tutorial.**

*Co-directora:*

**Dra. Judith Cardoso Martínez.** Departamento de Física. División de Polímeros.  
Universidad Autónoma Metropolitana.

*Co-directora:*

**Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas.** División de Geociencias Aplicadas.  
Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C.

El jurado designado por la Comisión Académica del Posgrado en Energía y Medio Ambiente de la Unidad Iztapalapa aprobó la tesis que presentó

**Daniel Villegas Martínez**

El día 8 de junio del año 2018.

**Miembros del Jurado**

**Dr. Humberto Vázquez Torres**

*Presidente*

**Dra. Araceli Tomasini Campocosio**

*Secretario*

**Dr. Mario Villalobos Peñalosa**

*Vocal*

## ÍNDICE GENERAL.

RESUMEN. ....	16
ABSTRACT. ....	18
1. INTRODUCCIÓN.....	20
2. ANTECEDENTES.....	23
2.1. Química del agua.....	23
2.2. Complejos y pares iónicos.....	24
2.3. Calidad del agua. ....	25
2.4. Química y toxicidad del arsénico. ....	26
2.4.1. Normatividad respecto al arsénico. ....	29
2.5. Química y toxicidad del cromo. ....	29
2.5.1. Normatividad respecto al cromo. ....	31
2.6. Tecnologías de remoción: resinas adsorbentes. ....	31
2.7. Interacciones en la interfaz sólido líquido: proceso de adsorción. ....	36
2.7.1. Características electroquímicas de la interfaz sólido-líquido. ....	36
2.7.2. Punto de carga cero. ....	38
2.7.3. Química de complejación superficial. ....	39
2.8. Modelos cinéticos de adsorción. ....	42
2.8.1. Modelo de Pseudo Primer Orden. ....	43
2.8.2. Modelo de Pseudo segundo Orden. ....	43
2.8.3. Modelo de Elovich. ....	44
2.9. Modelos para la cuantificación de la adsorción. ....	44
2.9.1. Isotermas de adsorción. ....	45
2.9.1.1. Modelo de Langmuir. ....	45
2.9.1.2. Modelo de Freundlich. ....	46
2.9.1.3. Modelo de Redlich-Peterson. ....	46
2.9.2. Enfoque mecanístico de la adsorción. ....	47
2.9.2.1. La doble capa eléctrica. ....	47
2.9.2.2. Modelo de la capacitancia constante. ....	48
2.9.2.3. Modelo CD-MUSIC. ....	49
2.10. Programas empleados en el modelamiento hidrogeoquímico. ....	50
2.10.1. Programa PHREEQC. ....	50

2.10.2. Programa Protofit. ....	51
2.10.3. Programa Pest. ....	52
3. JUSTIFICACIÓN. ....	54
4. OBJETIVOS. ....	55
4.1. Objetivo general. ....	55
4.2. Objetivos Específicos ....	55
5. HIPOTESIS. ....	56
6. METODOLOGÍA. ....	57
6.1. Síntesis de resinas hiper entrecruzadas macroporosas. ....	57
6.2. Análisis de la morfología superficial mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). ....	59
6.3. Determinación de área superficial específica (ASS). ....	59
6.4. Prueba de adsorción a diferentes pH. ....	60
6.5. Isotermas de adsorción con Cr(VI) y As(V). ....	61
6.6. Cinética de adsorción. ....	65
6.7. Cuantificación de Cr(VI) mediante el método colorimétrico.....	65
6.8. Cuantificación de As total por medio de absorción atómica con horno de grafito. ....	67
6.9. Caracterización superficial por medio de las titulaciones potenciométricas. ....	67
6.10. Modelación hidrogeoquímica. ....	69
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....	75
7.1. Síntesis de las resinas hiper-entrecruzadas macroporosas. ....	75
7.2. Estudios con microscopia electrónica de barrido. ....	75
7.3. Determinación de área superficial específica (ASS) por el método de EGME. ....	77
7.4. Cinéticas de adsorción. ....	78
7.4.1. Cinéticas de adsorción para cromo. ....	78
7.4.2. Cinéticas de adsorción para. ....	80
7.5. Isotermas de adsorción y modelos empíricos.....	82
7.5.1. Capacidad de adsorción de Cromo . ....	82
7.5.2. Capacidad de adsorción Arsénico. ....	84
7.6. Caracterización por medio de titulaciones potenciométricas.	86
7.6.1. Determinación de la concentración de sitios activos. ....	87

7.6.2. Determinación de la densidad de carga superficial neta por protones y punto de carga cero. ....	90
7.7. Pruebas de adsorción en función del pH y fuerza iónica y modelación hidrogeoquímica .....	92
8. CONCLUSIÓN. ....	105
9. PERSPECTIVAS. ....	107
10. REFERENCIAS. ....	108
APÉNDICE 1 .....	115
APÉNDICE 2 .....	123
APÉNDICE 3 .....	129



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Distribución del agua en el planeta tierra. ....	<b>21</b>
<b>Figura 2.</b> Estado iónico y covalente del puente de hidrógeno. ....	<b>24</b>
<b>Figura 3.</b> Diagrama de especiación del arsénico en función del pH y Eh. ....	<b>27</b>
<b>Figura 4.</b> Diagramas de especiación de a) As(V) y b) As(III) como función del pH. ....	<b>28</b>
<b>Figura 5.</b> Diagrama de especiación del cromo en función del pH y el potencial redox ( $E_h$ ). ....	<b>30</b>
<b>Figura 6.</b> Especies dominantes de Cr(VI) en función del pH y la concentración. ....	<b>31</b>
<b>Figura 7.</b> Esquema general para selección adecuada de una tecnología de remediación. ....	<b>32</b>
<b>Figura 8.</b> Clasificación de polímeros en función de su estructura: a) lineal, b) ramificada, c) entrecruzada y d) reticulada. ....	<b>33</b>
<b>Figura 9.</b> Esquema general de la polimerización por radicales libres. ....	<b>34</b>
<b>Figura 10.</b> Ejemplo de copolímero entrecruzado. ....	<b>35</b>
<b>Figura 11.</b> Representación esquemática de la interfaz sólido-líquido y las capas que la conforman. ....	<b>38</b>
<b>Figura 12.</b> Representación esquemática del a) complejo superficial de esfera externa y b) complejo superficial de esfera interna. ....	<b>41</b>
<b>Figura 13.</b> Estructuras del complejo de esfera interna del fosfato. ....	<b>42</b>
<b>Figura 14.</b> Modelos conceptuales de la doble capa eléctrica. ....	<b>47</b>
<b>Figura 15.</b> Esquema de la interfase sólido-líquido del modelo de capacitancia constante (MCC). ....	<b>48</b>
<b>Figura 16.</b> Esquema de la interfase sólido-líquido del modelo extendido de Stern con Cr(VI). ....	<b>49</b>
<b>Figura 17.</b> Diagrama general de la metodología. ....	<b>57</b>
<b>Figura 18.</b> Esquema general de síntesis de las resinas. ....	<b>58</b>
<b>Figura 19.</b> Sistema para la determinación del área superficial específica (ASS) por el método etilen glicol monoetil éter (EGME). ....	<b>60</b>
<b>Figura 20.</b> Esquema del desarrollo experimental para las isotermas de Cr(VI). ..	<b>63</b>
<b>Figura 21.</b> Esquema del desarrollo experimental para las isotermas de As(V) ...	<b>64</b>
<b>Figura 22.</b> Sitios activos de la resina y su representación en PHREEQC. ....	<b>70</b>

<b>Figura 23.-</b> Sustitución de cloro por iones hidroxilo. ....	<b>72</b>
<b>Figura 24.-</b> Resina hiper-entrecruzadas macroporosas: a) funcionalizada con piridina y b) funcionalizada con propanosulfona. ....	<b>75</b>
<b>Figura 25.-</b> Micrográficas de resinas por microscopía electrónica de barrido: a) precursor, b) resina funcionalizada con piridina (RPD) y c) resina funcionalizada con propanosulfona (RPS) .....	<b>76</b>
<b>Figura 26.</b> Cinéticas de adsorción con Cr(VI) para las resinas a) RPD y b) RPS.	<b>79</b>
<b>Figura 27.</b> Cinéticas de adsorción con As(V) para las resinas a) RPD y b) RPS.	<b>81</b>
<b>Figura 28.</b> Isotermas de adsorción con Cr(VI) para las resinas a) RPD y b) RPS.	<b>83</b>
<b>Figura 29.</b> Isotermas de adsorción con As(V) para las resinas a) RPD y b) RPS.	<b>85</b>
<b>Figura 30.</b> Gráficas del método de Gran junto con su las gráficas pH-V de la titulación para la resina RPD. ....	<b>87</b>
<b>Figura 31.</b> Gráficas del método de Gran junto con su las gráficas pH-V de la titulación para la resina RPS. ....	<b>89</b>
<b>Figura 32.</b> Densidad de carga superficial neta por protones para la resina a) RPD y b) RPS. ....	<b>91</b>
<b>Figura 33.</b> Adsorción de Cr(VI) a 100 ppm en función del pH y de la fuerza iónica a) RPD y b) RPS. ....	<b>93</b>
<b>Figura 34.</b> Representación de las principales reacciones del proceso de adsorción de Cr(VI) en PHREEQC. ....	<b>95</b>
<b>Figura 35.</b> Datos experimentales y modelamiento de Cr(VI) de la resina RPD. .	<b>96</b>
<b>Figura 36.</b> Efecto del pH y la fuerza iónica en los complejos superficiales de esfera externa $\text{Surfa\_bOH}_2\text{OCrO}_3\text{H}$ y los complejos superficiales de esfera interna $\text{Surfa\_cOCrO}_3^-$ . ....	<b>98</b>
<b>Figura 37.</b> Cambio de coloración de la resina a pH 2: a) antes del contacto con Cr(VI), b) durante el contacto y c) posterior del contacto. ....	<b>99</b>
<b>Figura 38.</b> Adsorción de As(V) a 100 ppm en función del pH y de la fuerza iónica sobre a) RPD y b) RPS. ....	<b>100</b>
<b>Figura 39.</b> Sustitución del Cl por un OH en la resina y su posterior complejación con As(V). ....	<b>101</b>
<b>Figura 40.</b> Datos experimentales y modelamiento de As(V) de la resina RPD. ....	<b>101</b>
<b>Figura 41.</b> Representación de las principales reacciones del proceso de adsorción de As(V) en PHREEQC. ....	<b>103</b>



## ÍNDICE DE TABLAS.

<b>Tabla 1.</b> Reacciones de ionización del arsénico y sus constantes de disociación ácida. ....	<b>28</b>
<b>Tabla 2.</b> Tiempos de contacto en cinéticas de Adsorción. ....	<b>65</b>
<b>Tabla 3.</b> Volúmenes para preparación de curva de calibración de Cr(VI). ....	<b>66</b>
<b>Tabla 4.</b> Diseño de los archivos de entrada para la adsorción de As(V) y Cr(VI) con la resina RPD. ....	<b>71</b>
<b>Tabla 5.</b> Área superficial específica determinada por el método EGME. ....	<b>77</b>
<b>Tabla 6.</b> Constantes cinéticas con Cr(VI) para las resinas RPD y RPS. ....	<b>79</b>
<b>Tabla 7.</b> Constantes cinéticas con As(V) para las resinas RPD y RPS. ....	<b>82</b>
<b>Tabla 8.</b> Constantes de las isotermas para la adsorción de Cr(VI) a 25 °C.. ....	<b>84</b>
<b>Tabla 9.</b> Constantes de las isotermas para la adsorción de As(V) a 25 °C.. ....	<b>86</b>
<b>Tabla 10.</b> Concentración y densidad de sitios activos de las resinas RPD y RPS. ....	<b>88</b>
<b>Tabla 11.</b> Reacciones superficiales, valores de distribución de carga del modelo CD-MUSIC y valores de log K para el modelamiento con Cr(VI). ..	<b>95</b>
<b>Tabla 12.</b> Concentración de sitios activos estimados en el modelo de adsorción de Cr(VI) y As(V). ....	<b>96</b>
<b>Tabla 13.</b> Reacciones superficiales, valores de distribución de carga del modelo CD-MUSIC y valores de log K para el modelamiento con As(V). ....	<b>103</b>



## RESUMEN

En este estudio se analizó el mecanismo de adsorción de los oxianiones de Cr(VI) y As(V) empleando una resina hiperentrecruzada funcionalizada con piridina (RPD) y funcionalizada con piridina y propanosulfona (RPS). El copolímero precursor se sintetizó mediante la técnica de polimerización por radicales libres en suspensión y posteriormente se funcionalizó con los respectivos grupos funcionales. Ambas resinas se caracterizaron para evaluar la morfología superficial por medio de microscopía electrónica de barrido, el área superficial específica por medio del método EGME, la concentración de sitios activos y sus constantes de disociación junto con la carga superficial y el punto de carga cero por titulaciones potenciométricas y el programa Protofit. El posible mecanismo de adsorción se analizó usando modelos empíricos y mecanísticos. El análisis por medio de modelos empíricos se realizó usando isotermas de adsorción con Cr(VI) y As(V) para ambas resinas, probando los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson y cinéticas de adsorción evaluando los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de Elovich. La cuantificación de Cr(VI) en la solución se realizó por el método de la difenilcarbazida y la cuantificación de As total por medio de espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito. El análisis por medio de modelos mecanísticos se realizó utilizando el modelo de complejación superficial CD-MUSIC por medio del programa PHREEQC usando la resina RPD. Las constantes de complejación de las reacciones empleadas se determinaron por medio del programa PEST, las capacitancias, junto con los valores de distribución de carga de los planos en el modelo avanzado de la triple capa de Stern, fueron obtenidas de la literatura y optimizadas con PEST. Las resinas presentaron un diámetro promedio de 0.95  $\mu\text{m}$  con formación de mesoporos. Ambas resinas, RPD y RPS, presentaron una elevada área superficial específica de 951 y 822  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Tanto la resina RPD como la RPS presentaron el doble de capacidad de remoción de Cr(VI) (aproximadamente 100  $\text{mg g}^{-1}$ ) en comparación a As(V) (aproximadamente 50  $\text{mg g}^{-1}$ ). Las isotermas de adsorción de Cr(VI) presentaron más características del modelo de Langmuir y las de As(V) más del modelo de Freundlich. El modelo cinético de pseudo segundo orden se ajustó mejor en la mayoría de las resinas evaluadas con Cr(VI) y As(V) a excepción de la cinética de As(V) con la resina RPS, la cual se ajustó al modelo de pseudo primer orden. Los resultados del modelamiento con la resina RPD usando el modelo CD-MUSIC mostraron un mejor ajuste con As(V) que con Cr(VI). En ambos casos predominó la formación de complejos monodentados mononucleares.

## ABSTRACT

In this study the mechanism of adsorption of the oxyanions of Cr(VI) and As(V) was analyzed on a hyper-cross-linked resin functionalized with pyridine (RPD) and functionalized with pyridine and propanosultone (RPS). The precursor copolymer was synthesized by the technique of free radical polymerization in suspension and subsequently functionalized with the respective functional groups. Resins surface morphology was evaluated by scanning electron microscopy, while specific surface area was evaluated by the EGME method. The number of active sites, their dissociation constants, surface charge, and zero point charge were evaluated by potentiometric titration and Prototit.

The evaluation of the adsorption mechanism was done using empiric and mechanistic models. Adsorption data of Cr(VI) and As(V) on the two types of the resins were analysed according to Freundlich, Langmuir and Redlich-Peterson adsorption models. Pseudo first order, pseudo second order and Elovich Kinetic models were analysed too. Cr(VI) at the solution was quantified by a colorimetric method based on diphenylcarbazide and As(V) through graphite furnace atomic absorption spectroscopy. The mechanistic analysis was done using the CD-MUSIC model included in PHREEQC using the RPD resin. The complexation constants of the reactions were determined with the software PEST, the capacitances and the charge distribution at the different planes into the advanced triple layer model were obtained from the literature and optimized by PEST.

Results showed that the resins had an average diameter of 0.95  $\mu\text{m}$  with mesoporous formation. Both resins, RPD and RPS, had a high specific surface area of 951 and 822  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectively. The removal capacity of Cr (VI) (approximately 100  $\text{mg g}^{-1}$ ) was twice the removal capacity of As (V) (approximately 50  $\text{mg g}^{-1}$ ) for both RPD and RPS resins. Cr(VI) experimental data were better fitted to the Langmuir equation than to Freundlich equation. In contrast, As(V) experimental data were better fitted to the Freundlich equation than to Langmuir equation. For the kinetics, Cr(VI) and As(V) experimental data were better fitted to the pseudo first order model, except for As(V) on RPS, which was better fitted to the pseudo second order model. As(V) adsorption on RPD using the CD-MUSIC model in PHREEQC showed a better fit than Cr(VI) adsorption on RPD. In both cases, As(V) and Cr(VI) adsorption on RPD was mostly explained by the formation of mononuclear monodentate complexes as calculated by surface complexation modelling.



## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de los ecosistemas puede ser por una gran variedad de materiales y sustancias como son los metales pesados, compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos y materiales sintéticos, entre otros. Estos contaminantes pueden proceder de fuentes naturales o antropogénicas. El efecto de éstos en los sistemas fisiológicos de los animales y humanos es conocido para algunas especies y estudiados en la actualidad para otras; sin embargo, el daño a la salud va a depender de diversos factores como: el contacto con uno o más contaminantes al mismo tiempo, el tiempo de exposición a éstos, la concentración presente en el ambiente, la vía de absorción, el metabolismo después de la absorción, así como la tasa de acumulación entre otros más (Rhind, 2009).

Existen diferentes medios por donde los contaminantes pueden ser distribuidos a zonas con las que pueden tener contacto con seres vivos, siendo el agua uno de los principales medios de distribución. Debido a sus características fisicoquímicas, el agua es considerada como un medio ideal para la disolución de gran cantidad de sustancias (Essington, 2015). Este recurso es uno de los componentes más abundantes de nuestro planeta, distribuido en diferentes reservorios como: los océanos, los cascos polares y los glaciares, el agua subterránea, el agua superficial y el agua atmosférica, de los cuales cerca del 2.5% del total es agua dulce y menos del 1 % se encuentra disponible para consumo humano en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos (Appelo, 2005). En la figura 1, se muestra un esquema general de la distribución del agua en el planeta.

En la actualidad, la disponibilidad del agua se ha vuelto más escasa debido al incremento en la demanda ocasionada por la sobrepoblación. La urbanización, el desarrollo de las actividades industriales, el ineficiente tratamiento de las aguas residuales, la contaminación por fuentes naturales, el cambio climático y la falta de educación y cultura de la población, han contribuido al deterioro de la calidad de las diferentes fuentes de este recurso; lo cual genera problemas ambientales y a la salud humana, tales como: las alergias, cáncer, enfermedades en el sistema respiratorio y nervioso, entre otros (Su et al., 2011).



Figura 1. Distribución del agua en el planeta tierra (CONAGUA, 2011).

La creciente demanda del agua para consumo de la población ha impulsado a desarrollar tecnologías que permitan solucionar problemas relacionados con la contaminación del recurso y su reúso. El objetivo principal de estas tecnologías empleadas para el tratamiento de aguas es reducir los contaminantes presentes a niveles que no generen un riesgo a la salud.

Algunas tecnologías ocupadas para el tratamiento de agua son: membranas de filtración, tecnologías térmicas, filtros biológicos aireados, oxidación química, electrodiálisis y adsorción, por mencionar algunas (Igunnu & Chen, 2014).

Un método que ha sido ampliamente utilizado por sus ventajas sobre las demás técnicas, es el uso de resinas funcionalizadas para remover contaminantes debido a que éstas ofrecen mayor estabilidad estructural que otros adsorbentes, pueden sintetizarse para ser más selectivas con respecto al contaminante que se desea eliminar, pueden presentar un área específica mayor que otros materiales, lo cual implica una mayor capacidad de remoción, y pueden regenerarse una vez que hayan sido utilizadas, alargando su vida útil al mismo tiempo que reducen los costos del tratamiento (Xu, Zhang, & Fang, 2003).

Con el fin de tener un mejor entendimiento de los procesos químicos utilizados para el tratamiento del agua, existen diferentes herramientas como es el caso de la modelación hidrogeoquímica que, con base en la teoría termodinámica, puede predecir cómo reaccionaran los componentes en sistemas de diferente complejidad y cuál será el estado final (estado de equilibrio) del sistema una vez finalizado el proceso químico (Morán Ramírez, 2012).

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Química del agua.

El agua es un gran disolvente y el medio donde se llevan a cabo gran cantidad de reacciones químicas. Su molécula está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, cuya fórmula general es  $H_2O$ . Una de sus características es que tiene un alto valor de la constante dieléctrica, es decir, tiene una alta capacidad para mantener separados los iones de cargas opuestas, la cual se debe principalmente a su configuración molecular no lineal en estado líquido (ángulo entre protones:  $104.52-109.5^\circ$ ; longitud del enlace O-H:  $95.7 - 100$  pm) (Rodríguez Mellado, 1999).

El enlace entre el oxígeno y el hidrógeno formado presenta un carácter 61% covalente y es considerada como una molécula neutra; sin embargo, debido a que el oxígeno presenta una alta electronegatividad, éste polariza la molécula dejando una carga parcial negativa en el oxígeno y cargas parciales positivas en los hidrógenos. Esta característica de presentar ambas cargas, hace que entre todas las moléculas exista una atracción mutua, y también que sea atractiva para iones de carga opuesta y otras sustancias polares, característica que le confiere la capacidad de poder disolver una gran cantidad de sustancias y, por lo tanto, adquiere el nombre de disolvente universal (Brezonik & Arnold, 2011).

Otra característica de la molécula del agua que se origina a partir de su polarización es la capacidad de formar puentes de hidrógeno debido a una interacción dipolo-dipolo. Este puente es considerado como un enlace débil y no direccionado. La energía del enlace del puente de hidrógeno es de  $23.3 \text{ KJ mol}^{-1}$  comparado con  $470 \text{ KJ mol}^{-1}$  del enlace 61% covalente del O-H dentro la molécula aislada. Por otro lado, cuando existen dos o más moléculas de agua, el enlace por puente de hidrógeno puede clasificarse como 90% iónico y 10% covalente distribuido entre las moléculas de agua (figura 2). Este tipo de enlaces cambian totalmente las propiedades fisicoquímicas de la especie en cualesquiera de sus estados físicos (vapor, líquido o sólido).

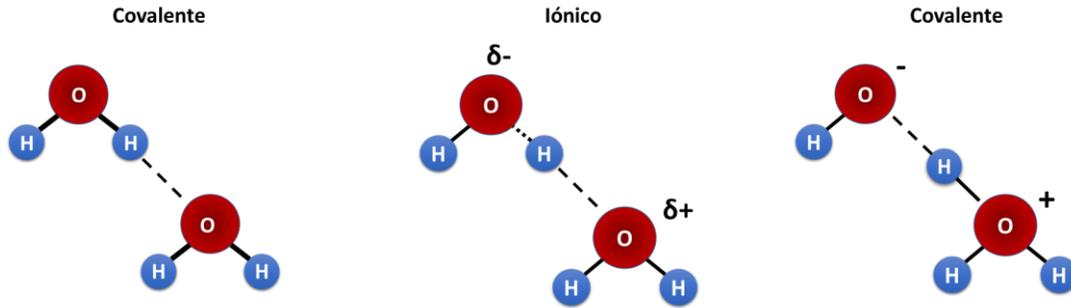


Figura 2. Estado iónico y covalente del puente de hidrógeno.

Cada molécula de agua puede formar cuatro puentes de hidrógeno con sus moléculas vecinas, de tal manera que entre las moléculas del agua se forman redes efímeras pero constantes, es decir formándose y disociándose en cuestión de picosegundos (Brezonik *et al.*, 2011)

Con respecto al agua en estado sólido, la cual se forma a bajas temperaturas, las moléculas de agua se estabilizan y ordenan en una estructura sólida formada de celdas hexagonales; esta estructura deja espacios vacíos entre las moléculas de agua de la celda, provocando que la densidad del agua sólida (hielo) sea menor a la de la líquida favoreciendo la vida de las especies marinas.

## 2.2. Complejos y pares iónicos en solución.

Una propiedad que tiene el agua en su estado líquido es disolver diversas sustancias que pueden estar presentes en la solución de forma independiente; los iones presentes en ésta son capaces de interactuar con otros iones o moléculas, formando complejos y/o pares iónicos en solución (Essington, 2015).

Los complejos en solución consisten básicamente en un ion metálico central, el cual se comporta como un ácido de Lewis, junto a uno o más ligantes que se comportan como bases de Lewis (tienen un átomo electronegativo que presenta al menos un par de electrones disponible para formar un enlace con el metal). Los ligantes generalmente están clasificados de acuerdo con el número de sitios de enlaces que pueden tener: ligantes monodentados son aquellos ligantes que contienen un átomo con un par de electrones disponibles para compartir con el ion metálico y ligantes bidentados son aquellos que contienen más de un sitio para formar enlaces. De manera general, la fuerza de enlace entre el ligante y el ion metálico aumenta con el número de sitios de enlace (Brezonik *et al.*, 2011).

La complejación en solución es sumamente importante para comprender mejor la química involucrada en los sistemas acuosos. La importancia de este tipo de reacciones se ve reflejada, por ejemplo, en la especiación del ion metálico del complejo o par iónico en los sistemas acuosos, de tal manera que el comportamiento del ion puede verse afectado. Es decir, la complejación del metal con ligantes aniónicos afecta la carga neta de tal forma que un catión puede ser transformado en anión, como es el caso de los iones Au, As (III, V) y Cr (VI), que en conjunto con sus ligantes forman aniones (Brezonik *et al.*, 2011).

Existen básicamente tres tipos de complejos en una solución: i) Complejos de solvatación que son aquellos iones metálicos los cuales sólo tienen como ligantes moléculas de agua; ii) Iones complejos o complejos de esfera interna en solución que son aquellos en donde el ion metálico y los ligantes (moléculas diferentes al agua, por ejemplo, iones OH) están directamente ligados, es decir, que entre el ligante y el ion metálico no hay moléculas de agua, por lo que se forma un enlace fuerte; y iii) Pares iónicos o complejos de esfera externa en solución que son una especie soluble, en la cual el ion metálico y el ligante son unidos por encima de la esfera de hidratación del ion, lo que significa que ninguna molécula de agua de la esfera de hidratación se pierde, por lo que este tipo de complejo se considera que forma un enlace débil (Brezonik *et. al*, 2011).

### **2.3. Calidad del agua.**

La calidad del agua es un tema que preocupa en países de todo el mundo, por su repercusión en la salud de la población y su impacto en el ambiente. Ésta se determina mediante la caracterización física, química y biológica de muestras de agua y su comparación con normas y estándares de calidad, los cuales van a estar definidos de acuerdo al uso que se le va dar (CONAGUA, 2016); por ejemplo, para consumo humano o para riego. Muchos de los problemas de la sociedad actual están relacionados con la disponibilidad y calidad de este recurso, los cuales, en conjunto con complicaciones como el cambio climático y el crecimiento poblacional, se agravan con el tiempo.

La calidad del agua puede analizarse en tres perspectivas: primero, la calidad del agua en cuerpos superficiales y subterráneos, que puede servir como un indicador en forma general del grado de contaminación del país; segundo, la calidad del agua potable por ser de interés nacional en temas relacionados con la salud de la población; y, tercero, la cantidad de contaminantes descargados al ambiente y el grado de afectación que tienen éstos en los

cuerpos de agua, ya que reflejarán la aplicación y control de las políticas gubernamentales en este tema (Cisneros Jiménez, Torreguresa & Armentia, & Aboites Aguilar, 2010).

#### **2.4. Química y toxicidad del arsénico.**

El arsénico (As) es uno de los contaminantes presente en el agua, es frecuentemente encontrado en agua subterránea y deriva tanto de procesos naturales como de actividades antropogénicas, como la industria minera y metalúrgica, genera, además, problemas de salud a los que se encuentran en contacto con él.

El arsénico es un metaloide con un número atómico 33 y un peso atómico de 74.9 U.M.A.. En su estado sólido es cristalino, quebradizo y presenta un color gris plateado. Los estados de oxidación del arsénico son arsina (-III), arsénico (0), arsenito (+III) y arseniato (+V). Los dos últimos son los más importantes ambiental y toxicológicamente hablando. Generalmente, en los cuerpos de agua, el arsénico se encuentra principalmente en su forma inorgánica. Las especies predominantes en el agua van a depender del pH y de la actividad del electrón (pE), la cual también se puede expresar en forma de potencial redox (Eh) (figura 3); el arsénico trivalente predomina en ambientes moderadamente reducidos como en el agua subterránea, siendo las especies  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  y  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  las que se encuentran con mayor frecuencia. El arsénico pentavalente predomina en ambientes óxicos y las especies más frecuentemente presentes son  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (Mohan & Pittman, 2007) (figura 3).

Un factor que influye en las propiedades fisicoquímicas del ambiente y en la especiación del arsénico es el pH. Las propiedades ácidas y básicas del ácido arsénico y ácido arsenioso se ejemplifican en la tabla 1 y en la figura 4.

Alrededor del mundo, más de 100 millones de personas están expuestas a este contaminante, principalmente por medio de la ingesta de agua y alimentos, aunque también por la inhalación de sus vapores en la agricultura y en la industria (Dangleben, Skibola, & Smith, 2013).

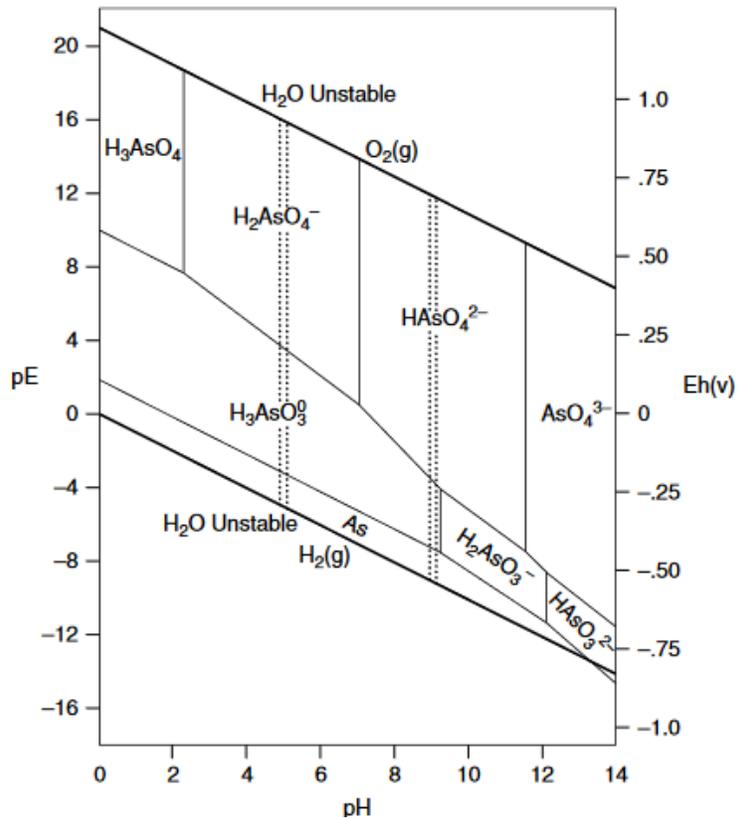


Figura 3. Diagrama de especiación del arsénico en función del pH y Eh (El área con barras verticales representa el dominio pE - pH común en aguas naturales) (Cornelis et al., 2005).

Una exposición prolongada a este contaminante, principalmente en su forma inorgánica presente en agua y alimentos, puede generar diferentes problemas de salud a la población. Algunos de los efectos en el humano pueden variar desde dolor abdominal, diarrea, calambres musculares, lesiones en la piel, disminución de apetito en un corto plazo de tiempo. A largo plazo, el arsénico puede causar daño al ácido desoxirribonucleico (ADN), estrés oxidativo, problemas de cáncer en la piel, en el pulmón, desórdenes neurológicos, o llegar hasta la muerte (Dangleben et al., 2013; Mohan et al., 2007).

**Tabla 1. Reacciones de ionización del arsénico y sus constantes de disociación ácida.**

Estado de oxidación	Reacción	pKa
Ácido arsénico (V)	$H_3AsO_4 + H_2O \rightarrow H_2AsO_4^- + H_3O^+$	pKa= 2.2
	$H_2AsO_4^- + H_2O \rightarrow HAsO_4^{2-} + H_3O^+$	pKa=6.97
	$HAsO_3^{2-} + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + H_3O^+$	pKa=11.53
Ácido arsenioso (III)	$H_3AsO_3 + H_2O \rightarrow H_2AsO_3^- + H_3O^+$	pKa= 9.22
	$H_2AsO_3^- + H_2O \rightarrow HAsO_3^{2-} + H_3O^+$	pKa=12.13
	$HAsO_3^{2-} + H_2O \rightarrow AsO_3^{3-} + H_3O^+$	pKa=13.4

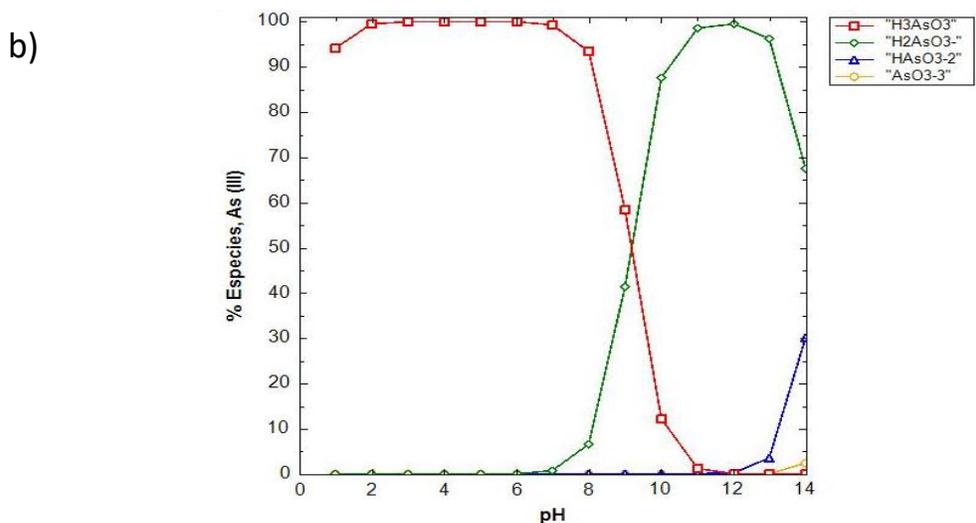
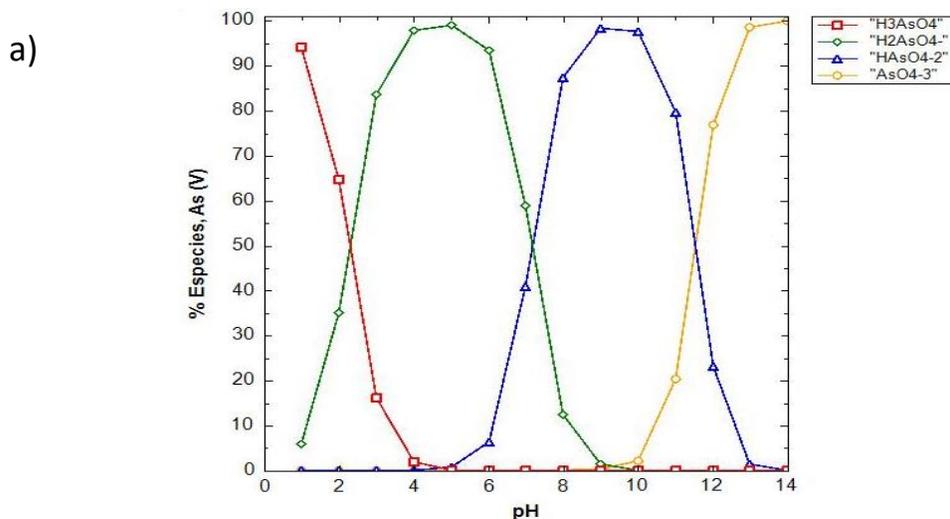


Figura 4. Diagramas de especiación de a) As(V) y b) As(III) como función del pH.

#### **2.4.1. Normatividad respecto al arsénico.**

Dada la toxicidad que presenta este contaminante para los humanos, a nivel internacional, instituciones como la Organización Mundial de la Salud (OMS) han propuesto un límite permisible para agua potable de 10 µg/litro para arsénico total (Cornelis et al., 2005). A nivel nacional el estándar de calidad con respecto a arsénico total para agua potable, de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, es de 25 µg/litro.

#### **2.5. Química y toxicidad del cromo.**

El cromo (Cr) es un elemento ampliamente distribuido en los ecosistemas. El origen de este elemento puede ser natural o antropogénico. Su importancia radica en que es considerado como un micronutriente importante para la regulación del metabolismo en los organismos vivos; sin embargo, la presencia en exceso de este elemento, puede afectar la salud de los seres vivos generando diferentes complicaciones en los organismos como pueden ser algunos tipos de cáncer (Kubrak & Lushchak, 2011).

El cromo se encuentra dentro de los metales de transición. En su forma elemental el cromo tiene el aspecto de un metal duro, lustroso y es de color gris acero. El número atómico del cromo es 24 y su peso atómico es de 51.99 U.M.A. Este elemento presenta diferentes estados de oxidación dentro del intervalo de -II a +VI. Sin embargo, los estados de oxidación predominantes en el ambiente son Cr(III) y Cr(VI) ya que los otros estados del cromo son muy inestables y rápidamente son convertidos a cromo III (Kubrak *et al.*, 2011). Debido a lo anterior, Cr(III) y Cr(VI) son también de importancia toxicológica.

Las propiedades fisicoquímicas del Cr(III) son diferentes a las del Cr(VI) por lo que su reactividad química y bioquímica también varían. El Cr(III) es considerado como un elemento traza esencial para un correcto funcionamiento del metabolismo de la glucosa, proteínas y lípidos en los organismos, por lo que es usado como micronutriente y complemento suplementario en las concentraciones adecuadas. Por su parte, el Cr(VI) es considerado un agente tóxico debido a su alto poder oxidante de sistemas biológicos. El Cr(VI) ocasiona efectos mutagénicos y genotóxicos en los organismos (Cornelis et al., 2005) y cánceres en diferentes órganos como el pulmón, el estómago y la piel, además de otras partes del cuerpo (Thompson et al., 2014).

El Cr(VI) es generado por actividades industriales, como lo es la minería y la curtiduría. La mayoría de los compuestos formados con Cr(VI), a excepción de algunos cromatos

metálicos (Pb, Ba, Sr, Ca, Ag y Zn), son altamente solubles y biodisponibles en comparación con los compuestos de Cr(III).

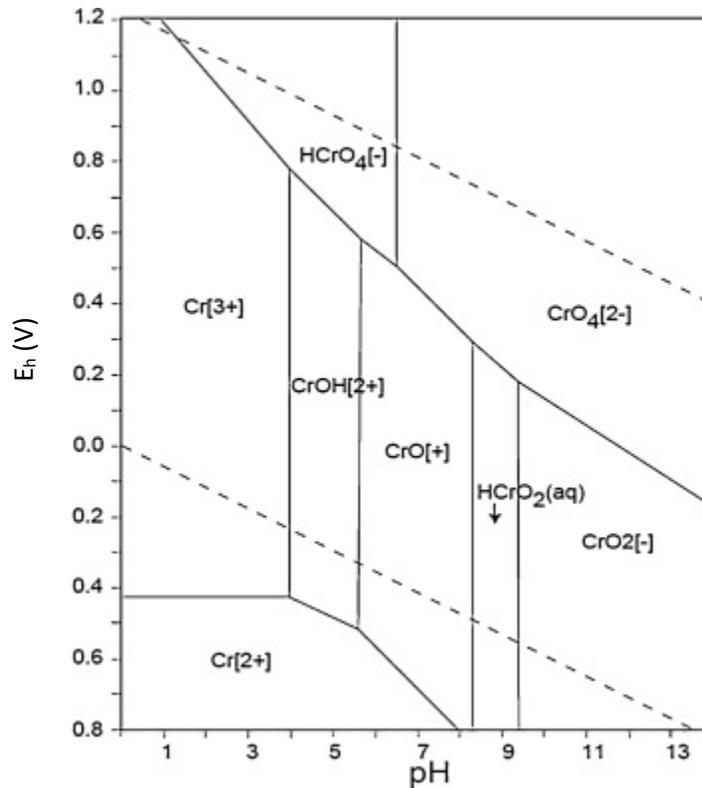


Figura 5. Diagrama de especiación del cromo en función del pH y el potencial redox (Eh).

La distribución de los diferentes compuestos de cromo en el ambiente depende de diferentes factores como el potencial redox (Eh), el pH, la presencia de agentes oxidantes o reductores, las cinéticas de las reacciones redox, la formación de complejos o sales insolubles de Cr(III) y la concentración total de cromo en una solución. La figura 5 muestra el diagrama Eh-pH del Cr.

De forma general, las especies de Cr(VI) predominan en ambientes con condiciones oxidantes y el Cr(III) en ambientes con condiciones reductoras. Respecto al Cr(III), las especies dominantes en solución y que se encuentran en función del pH son  $Cr^{3+}$ ,  $Cr(OH)^{2+}$ ,  $CrO^+$ ,  $HCrO_2(aq)$  y  $CrO_2^-$ , cuando estos iones se encuentran en altas concentraciones presentan un color verdoso. Una característica que presentan los iones cargados positivamente de Cr(III) es que forman complejos estables con ligantes, ya sean orgánicos o inorgánicos cargados negativamente (Sharma, Petrushevski, & Amy, 2008).

El Cr(VI) puede existir en solución, ya sea como especies monoméricas  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  (cromatos) o como dímero  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (dicromato, el cual sólo se encuentra en soluciones ácidas y en concentraciones elevadas de Cr(VI)). En la figura 6 se muestran las diferentes especies en función del pH y la concentración del Cr(VI) en una solución acuosa (Sharma et al., 2008).

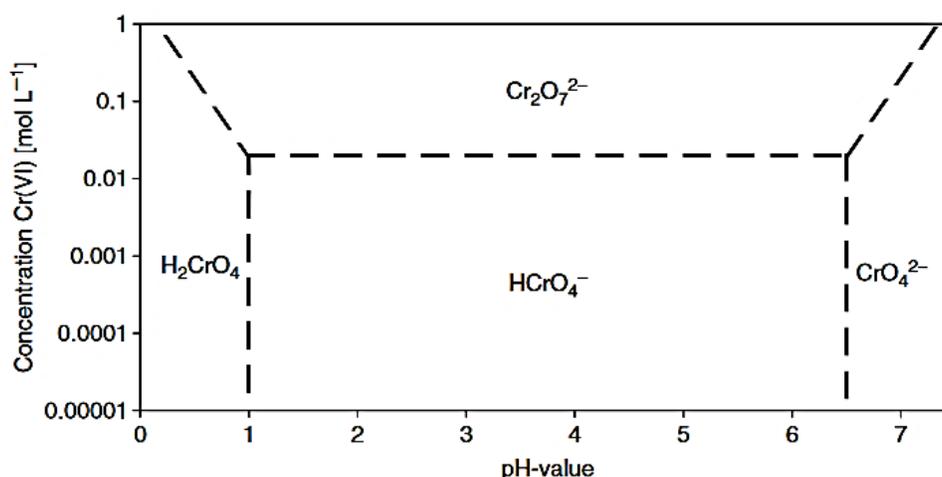


Figura 6. Especies dominantes de Cr(VI) en función del pH y la concentración (Cornelis et al., 2005).

### 2.5.1. Normatividad respecto al cromo.

Dado que el cromo es considerado como un contaminante altamente tóxico para los organismos, diferentes instituciones han propuesto guías estableciendo valores límites en el agua potable. A nivel mundial, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido un límite máximo permitido de cromo total de 50  $\mu\text{g}/\text{litro}$ . En los Estados Unidos la agencia de protección ambiental (USEPA por sus siglas en inglés) establece un límite permisible de 100  $\mu\text{g}/\text{litro}$ . En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 para agua potable establece un límite permisible de cromo total de 50  $\mu\text{g}/\text{litro}$ .

### 2.6. Tecnologías de remoción: resinas adsorbentes.

En la actualidad existen diferentes tecnologías para el tratamiento de aguas usadas para disminuir las concentraciones de los contaminantes a niveles permisibles establecidos en las normas. Algunos de los procesos de tratamiento utilizados para reducir las concentraciones de los contaminantes son: la precipitación química y electroquímica, el intercambio iónico, la adsorción, la biosorción, la ultrafiltración, la electrodiálisis y la

oxidación avanzada (Mukherjee, Saha, Ghosh, & Saha, 2013). La selección adecuada de una tecnología para una determinada región y su correcto funcionamiento en la zona contaminada va a depender de ciertos factores como el estado de oxidación del elemento a eliminar, la concentración del contaminante a tratar, el pH de la solución donde se encuentre, la presencia de cationes y aniones de otros elementos, la cantidad de agua por tratar, así como consideraciones económicas y sociales (Mohanty, 2017). Un esquema general para dicha selección se muestra en la figura 7.

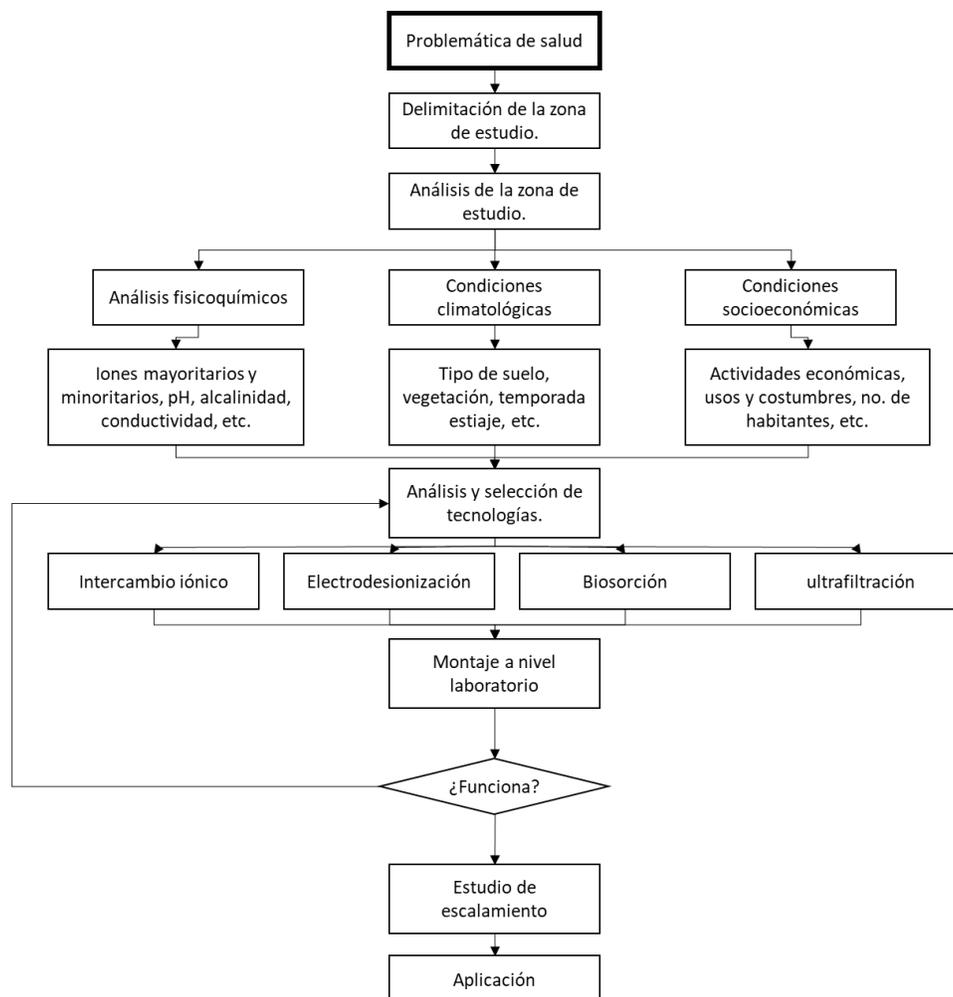


Figura 7. Esquema general para la selección adecuada de una tecnología de remediación.

La adsorción es una técnica que ha sido ampliamente usada empleando diversos materiales tales como carbón activado, zeolitas, minerales, biosorbentes y resinas poliméricas; estas últimas, presentando mayor resistencia mecánica y capacidad de remoción que los demás materiales, además de ser fácilmente regenerables (Zhu, Deng, Zhang, & Chen, 2011).

Una resina se define como un polímero cuya estructura depende del monómero o monómeros utilizados. Ésta puede clasificarse de acuerdo con su estructura en cuatro tipos: lineales, ramificadas, entrecruzadas y reticuladas (tridimensionales) (figura 8) (Ravve, 2012).

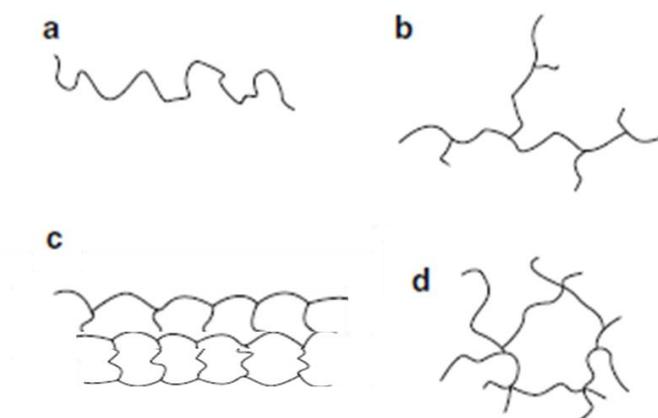


Figura 8. Clasificación de resinas poliméricas en función de su estructura: a) lineal, b) ramificada, c) entrecruzada y d) reticulada (Ravve, 2012).

En función del grupo funcional presente en la resina y del pKa que estas tengan, las resinas también se pueden clasificar o dividir en resinas catiónicas o resinas aniónicas (Stanic, Radosavljevic, Stojadinovic, & Velickovic, 2012).

La síntesis de una resina puede realizarse principalmente por dos procesos: por etapas (reacciones de condensación) y por cadena (reacciones de adición). La polimerización por adición presenta, como una de sus características, el desarrollo de su cadena mediante la adición continua de monómero al extremo activado, obteniendo un polímero con mayor peso molecular que con la polimerización por condensación. Este tipo de polimerización puede subclasificarse en polimerización por radicales libres y polimerización iónica; la cual, a su vez, se divide en polimerización catiónica y aniónica (Ravve, 2012).

La polimerización por radicales libres se realiza utilizando monómeros vinílicos, debido a que estos presentan enlaces dobles, los cuales en presencia de sustancias denominadas iniciadores (peróxidos, perácidos, compuestos azo, entre otros) tienen la capacidad de generar dichos radicales. El proceso de polimerización por radicales libres presenta tres etapas: la primera etapa es la iniciación en la cual a partir de un iniciador se generan dos radicales libres, un radical de los dos generados se une al monómero para formar un

monómero radical el cual servirá como molécula inicial para la formación del polímero; la segunda etapa es la propagación, en la cual al monómero radical se le van adicionando más monómeros, incrementando así su longitud en forma de cadena; la tercera etapa, denominada terminación, consiste en la finalización del crecimiento de la cadena por la destrucción del sitio activo (figura 9) (Ravve, 2012). La polimerización por radicales libres se puede lograr mediante cuatro técnicas: en masa, en solución, en emulsión y en suspensión.

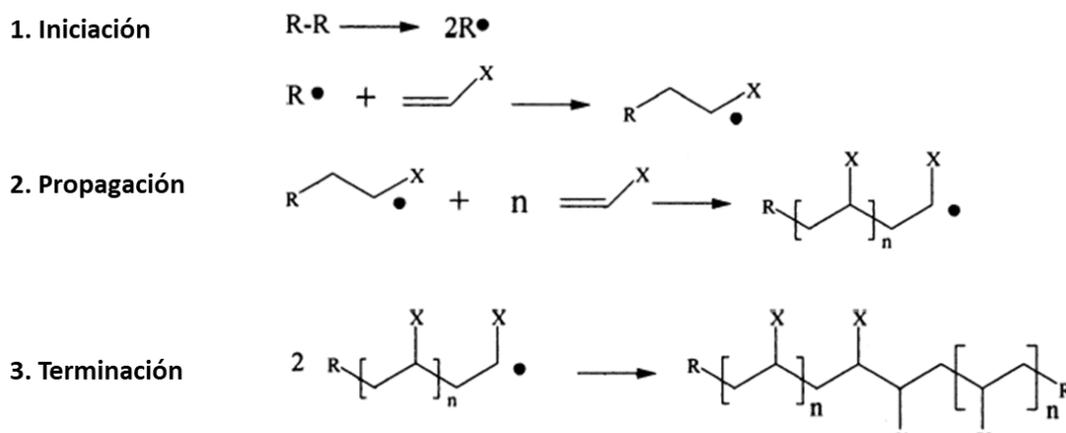


Figura 9. Esquema general de la polimerización por radicales libres (Ravve, 2012).

La polimerización en suspensión implica la dispersión mecánica del monómero en un medio inmisible, generalmente agua, para que posteriormente, formadas las gotas de monómeros en el líquido, inicie la polimerización. La agitación continua de las gotas del monómero en suspensión en presencia de estabilizadores como el alcohol polivinílico (concentraciones menores al 0.1% de la fase acuosa) permite, al final de la reacción, la obtención de perlas granulares de fácil manejo y separación mediante filtración (W.-F. Su, 2013).

Con la finalidad de incrementar la capacidad de remoción de contaminantes por medio de los polímeros, se han sintetizado resinas macroporosas a través del uso de agentes porógenos (disolventes orgánicos solubles en el monómero pero insolubles en el polímero) que generalmente se adicionan durante la síntesis del polímero. Estas resinas también se denominan hiperentrecruzadas dado que numerosos enlaces se forman entre el polímero lineal o copolímero (el copolímero es el producto de una polimerización en cadena utilizando dos monómeros diferentes) mediante el uso de compuestos bifuncionales como agentes entrecruzantes (figura 10) (Shen, Zhang, & Fan, 2008). Este tipo de resinas presenta las

ventajas de tener un área superficial específica grande, un mayor número de poros, una excelente capacidad de adsorción, una alta estabilidad química y térmica así como una superficie capaz de ser modificada fácilmente (Castaldo, Gentile, Avella, Carfagna, & Ambrogi, 2017).

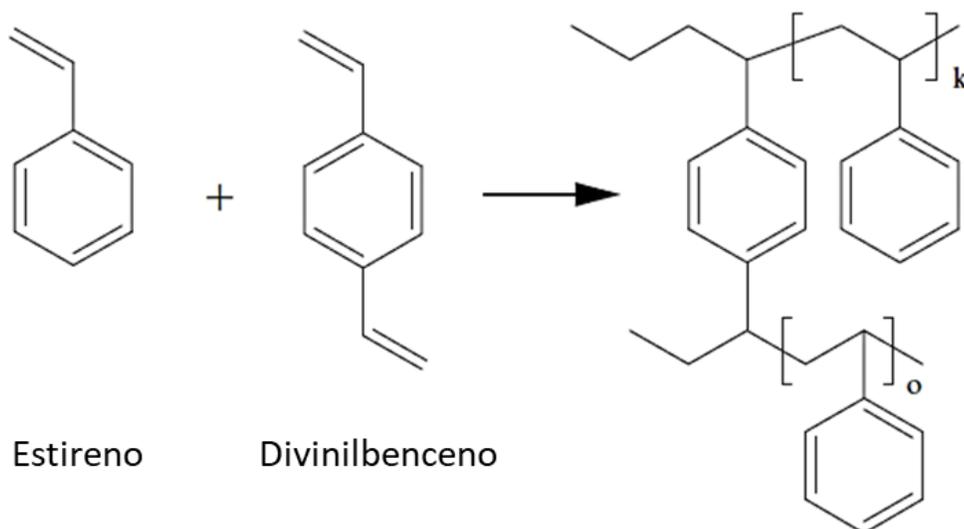


Figura 10. Ejemplo de copolímero entrecruzado (Ravve, 2012).

Diferentes grupos de investigadores han estudiado el uso de resinas para la remoción de Cr(VI) y As(V) utilizando modelos empíricos. Una resina aniónica a base de estireno y divinilbenceno con cloruros como ión de intercambio presente fue utilizada para remover Cr(VI) (Kumar, Kirthika, & Kumar, 2008). Los estudios reportaron que la resina tuvo una adsorción máxima a un pH de 2 y que con el incremento de la concentración de Cr(VI) su capacidad disminuyó. Los datos experimentales se analizaron con los modelos de Langmuir y Freundlich, presentando un buen ajuste para ambos modelos (Kumar et al., 2008). Para el caso de remoción de As(V) por medio de resinas, un estudio evaluó dos tipos de resinas aniónicas con grupos aminos (Awual et al., 2013). Ambas resinas fueron capaces de remover As(V) en un amplio intervalo de pH; sin embargo, mostraron mejor capacidad a valores de pH ácidos. Ambas resinas mostraron una mayor selectividad para los oxianiones de As(V) frente a otros aniones como los cloruros, nitratos y sulfatos. En el caso de las pruebas con sulfato, las resinas mostraron una reducción de su capacidad de adsorción de As(V) cercana al 50% (Awual et al., 2013).

## **2.7. Interacciones en la interfaz sólido-líquido: proceso de adsorción.**

Un factor importante que considerar en el proceso de remoción de los contaminantes disueltos en agua mediante el uso de diversos materiales, son las características de la superficie de éstos y sus interacciones con la solución en la que se encuentra en contacto. La topografía, los diferentes sitios reactivos que se encuentran en la superficie y los diferentes compuestos disueltos en el agua, permiten una gran variedad de reacciones que ocurren en la interfaz sólido-líquido, la cual es definida como el volumen de la solución que se encuentra interaccionando directamente con la superficie del material, con un grosor que depende de la fuerza iónica y de las cargas electrostáticas que están interactuando (Essington, 2015).

### **2.7.1. Características electroquímicas de la interfaz sólido-líquido.**

La interfaz sólido-líquido es una zona transitoria entre la superficie del sólido y la solución cuyas características son diferentes a las del resto del sistema. Estas características van a ser función de la composición química de la superficie y de la solución, así como de las características electroquímicas de ambas partes. La interfaz sólido-líquido puede estar constituida por grupos funcionales protonados o desprotonados, metales y ligantes, los primeros desarrollan una carga superficial, dependiendo del tipo de grupos funcionales presentes. Por otro lado, en el caso de materiales orgánicos, las propiedades fisicoquímicas y la carga superficial de la interfaz sólido-líquido también se encuentran en función de diferentes factores como la composición del polímero, su tamaño, la naturaleza de los enlaces primarios y secundarios, la simetría del polímero, la uniformidad de su estructura molecular y del arreglo de las macromoléculas que lo conforman (Su, 2013).

La composición del polímero es un factor que puede definir las características de la interfaz sólido-líquido. Dependiendo de si éste es sintetizado, ya sea como un homopolímero o como un copolímero, habrá diferencias entre las interacciones entre el adsorbato y la superficie. Es decir, para el caso del copolímero van a existir diferentes preferencias por el adsorbato entre los dos diferentes monómeros, lo que implica cierta selectividad por parte del polímero. Dependiendo de la aplicación del polímero, éste puede funcionalizarse con diferentes grupos cargados que también modifican la interfaz. Un polímero puede obtener una carga neta de grupos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ), sulfatos ( $\text{SO}_3^-$ ) o grupos amonio ( $\text{NH}_3^+$ ) (Kronberg et al., 2014).

Cuando los polímeros están formados por moléculas grandes, las fuerzas de enlace secundarias asumen mucho mayor importancia e influyen más en las propiedades físicas que en materiales que están conformados por moléculas pequeñas. Los enlaces secundarios en un polímero pueden dividirse en puentes de hidrógeno y en fuerzas de Van der Waals, las cuales, a su vez, están formadas por interacciones dipolo-dipolo y dipolos-inducidos. Las fuerzas de Van der Waals pueden interactuar entre cadenas adjuntas provocando una cierta cohesión del polímero (W.-F. Su, 2013).

La carga superficial desarrollada se describe en forma de capas. Algunos materiales presentan una carga permanente que no va a cambiar como consecuencia de las condiciones en donde se encuentre. Este tipo de carga es definida como densidad de carga estructural permanente,  $\sigma_o$  (figura 11).

La primera carga posterior a la superficie (figura 11), la cual es dependiente de los grupos funcionales que se encuentren en ella y de su capacidad para transferir protones (ionización) y, por lo tanto, del pH del medio donde se encuentre, se denomina densidad de carga neta por protones,  $\sigma_H$  (Brezonik *et al.*, 2011). Esta carga se ubica en el plano *s* (figura 11) y puede tener un valor positivo, neutro o negativo. Ya sea el caso de que el sólido presente o no la carga estructural permanente, la suma de las dos se conoce como densidad de carga intrínseca,  $\sigma_{in}$  ( $\sigma_{in} = \sigma_o + \sigma_H$ ), la cual básicamente es función del sólido y de la cantidad y tipo de grupos funcionales que estén presentes. La cuantificación del valor de la  $\sigma_H$  se realiza mediante una titulación potenciométrica, en donde el pH se modifica y la fuerza iónica de la solución se mantiene constante. Un ejemplo de un material que presenta carga dependiente del pH, son las resinas de intercambio iónico, cuya capacidad de remoción de contaminantes depende del grupo funcional que contiene en la matriz del intercambiador y del pH al cual se trabaje.

Adicional a las cargas relacionadas con las características del sólido, existen dos tipos de cargas que se desarrollan dependiendo de las especies químicas que se encuentren en la solución y del tipo de complejo que formen con los grupos funcionales de la superficie. La carga que se desarrolla debido a la adsorción específica de especies químicas, formando generalmente complejos de esfera interna (véase figura 12) se denomina densidad de carga de complejos de esfera interna,  $\sigma_{is}$ ; ésta se ubica en el plano *is* (figura 11). Por otro lado, a la carga que se desarrolla por la formación de complejos de esfera externa (véase figura 12) mediante adsorciones no específicas se denomina densidad de carga de complejos de esfera externa,  $\sigma_{os}$ , ubicada en el plano *os* (figura 11). Ambas cargas pueden tener un valor

positivo, neutro o negativo dependiendo de las especies químicas en la solución y de la carga intrínseca del sólido.

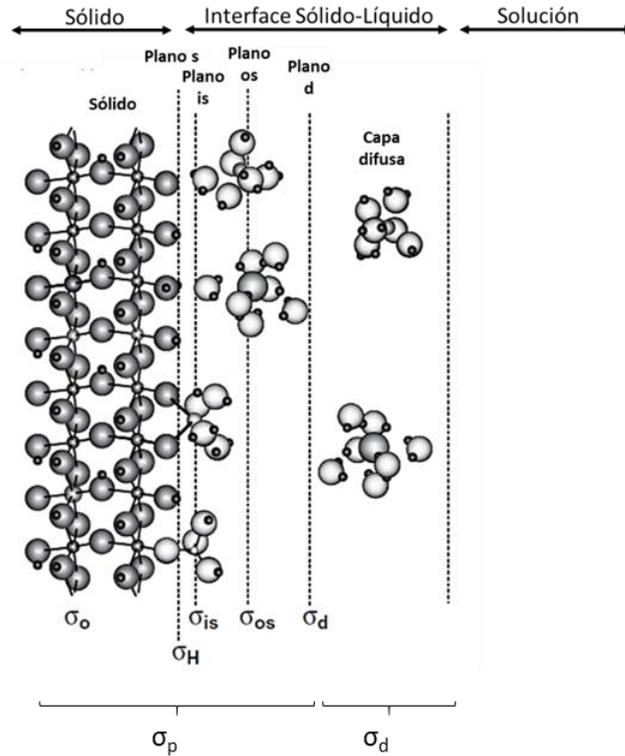


Figura 11. Representación esquemática de la interfaz sólido-líquido y las capas que la conforman (Essington, 2015).

La suma de las cuatro densidades de cargas mencionadas anteriormente conforma la carga neta de la partícula,  $\sigma_p$ , que al igual que la anterior puede tener un valor positivo, neutro o negativo dependiendo de las características del sólido y la solución. Sin embargo, dado que todo sistema tiende a estar balanceado, esta carga tiende a ser neutralizada mediante iones de la solución, que interactúan electrostáticamente sin formar complejos, presentando una densidad de carga  $\sigma_d$ . Estos iones se encuentran en el plano  $d$  dentro de la zona conocida como capa difusa, más allá de esta zona ya no existen interacciones con la superficie (Essington, 2015).

### 2.7.2. Punto de carga cero.

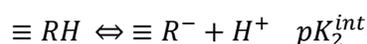
Una característica importante dentro del proceso de adsorción relacionado con la interfaz sólido-líquido para materiales de carga variable es el punto de carga cero,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ( $\text{pzc}$  por

las siglas en ingles de point of zero charge), y se define como el valor de pH en el cual la superficie del sólido en la solución es eléctricamente neutra; es decir, la densidad de carga neta de la partícula,  $\sigma_p$ , es cero. El conocimiento de este valor es importante en los proceso de remoción, dado que, por debajo de este punto, la superficie presenta una carga positiva y permite retener más favorablemente aniones; por encima del  $pH_{pzc}$ , la superficie presenta una carga negativa y atrae más favorablemente cationes (Essington, 2015).

En una solución en donde no existen especies químicas que formen complejos, y solamente los grupos funcionales puedan ser ionizables, el valor del pH en el cual la  $\sigma_H$  es cero se denomina punto de carga cero neta por protones,  $pH_{pnzpc}$  (*pnzpc* por sus siglas en ingles de point of zero net proton charge). En este punto, la concentración de iones  $OH^-$  y  $H^+$  son la misma y su valor puede ser determinado por titulaciones potenciométricas o mediante las constantes de disociación de acuerdo con ecuación 1:

$$pH_{pnzpc} = \frac{(pK_1^{int} + pK_2^{int})}{2} \quad (1)$$

Las  $pK_1^{int}$  y  $pK_2^{int}$  corresponden a las constantes de disociación de las siguientes reacciones:



En donde  $\equiv RH_2^+$ ,  $\equiv RH$ , y  $\equiv R^-$  corresponden al grupo funcional que se encuentra en la superficie en su forma protonada con carga positiva, en su forma neutra y en su forma con carga negativa.

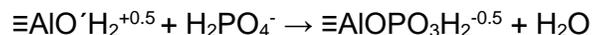
En ausencia de ligantes o metales que formen complejos de esfera interna, el  $pH_{zpc}$  es igual al  $pH_{pnzpc}$  (Essington, 2015).

### 2.7.3. Química de complejación superficial.

Dentro de los diferentes procesos fisicoquímicos, que intervienen en la eliminación de los contaminantes, se encuentra el proceso de absorción, en el cual las especies químicas disueltas en la solución se difunden hacia el interior del sólido. El proceso de adsorción es considerado como el proceso fisicoquímico más importante responsable de la retención de las diferentes especies químicas presentes en el agua, ya sean orgánicas o inorgánicas. La adsorción es definida como un proceso superficial que resulta de la acumulación de sustancia disueltas (adsorbatos) en la interfaz del sólido (adsorbente) (Essington, 2015;

Koretsky, 2000). Dentro del proceso de adsorción es importante considerar el área superficial específica y la reactividad de la superficie, la cual va a depender de los grupos funcionales que contenga y la carga que éstos presenten, dado que son los responsables de interactuar directamente con las diferentes especies químicas disueltas.

En la superficie de un sólido, la facilidad de adsorber especies químicas o de formar complejos está en función del carácter ácido o básico de Lewis de los sitios activos presentes. En presencia de agua, los diferentes sitios activos comúnmente se encuentran hidratados, es decir, contienen moléculas de agua unidas directamente que actúan como ligantes, las cuales pueden ser desplazadas por otro ligante, dependiendo de su carácter ácido o básico, para así formar un complejo. A este proceso, en el cual un ligante de la fase acuosa desplaza a una molécula de agua unida a la superficie, se le denomina intercambio de ligantes; el resultado de este intercambio es la formación de un complejo más estable entre el ligante y el sitio activo de la superficie, generalmente de esfera interna (figura 12) y la formación de una molécula de agua neutra (Essington, 2015). Un ejemplo del proceso de intercambio de ligantes se muestra en la siguiente reacción:



Este mecanismo puede ser definido como una retención o adsorción específica; es decir que el enlace entre el adsorbato y el sitio reactivo es mucho más fuerte (figura 12). En este caso, el enlace presenta una configuración altamente estructurada y de carácter covalente. Este tipo de enlace pueden ser considerado como una quimisorción (Koretsky, 2000). En contraste, los complejos de esfera externa se forman cuando existe al menos una molécula de agua entre el adsorbato y el grupo funcional de la superficie (figura 12), unido principalmente por fuerzas electrostáticas y puentes de hidrogeno y no mediante la compartición de electrones. La retención de las especies químicas mediante este mecanismo se puede interpretar como una adsorción menos específica llamada fisorción, en la cual los ligantes retenidos pueden ser desplazados fácilmente por otros iones presentes en la solución (Koretsky, 2000).

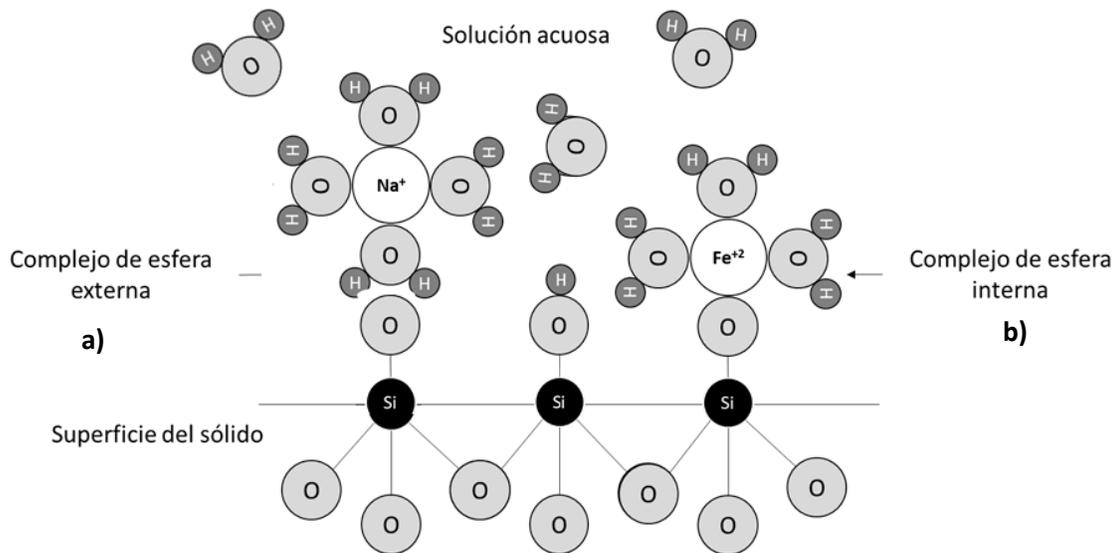


Figura 12. Representación esquemática del a) complejo superficial de esfera externa y b) complejo superficial de esfera interna (modificada de Essington, 2015).

Durante la formación de los complejos de esfera interna, dependiendo de la estructura de las diferentes especies en la solución, se pueden formar diferentes tipos de complejos. Por ejemplo, cuando uno, dos o más átomos dentro de la esfera de coordinación de la especie en solución forman enlaces con la superficie del sólido, se dice que forma un complejo monodentado, bidentado o polidentado, respectivamente. Por otro lado, cuando una especie química en solución forma enlaces ya sea con un grupo funcional estructural de la superficie o dos grupos, se dice que el complejo puede ser mononuclear o binuclear, respectivamente. Por tal motivo, al nombrar el complejo formado, es necesario mencionar primero el número de átomos formando enlaces dentro de la esfera de coordinación, seguido del número de grupos funcionales estructurales dentro de la superficie que intervienen en el complejo. Por ejemplo, en la figura 13 se muestran varios ejemplos de la formación de complejos de esfera interna con fosfatos. Los fosfatos, los carbonatos, los selenitos, los cromatos y los arsenatos son algunas de las especies que forman complejos de esfera interna (Essington, 2015).

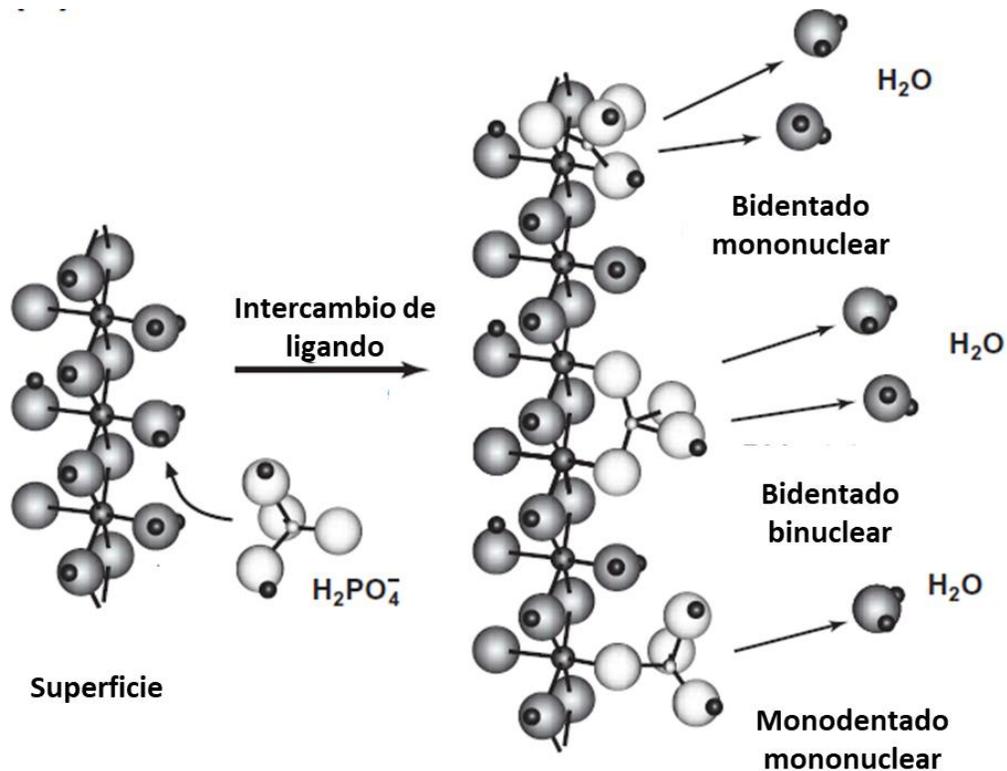


Figura 13. Formación de complejos de esfera interna tipo mono- y bi-dentados y mono- y bi-nucleares: caso del fosfato (Essington, 2015).

## 2.8. Modelos cinéticos de adsorción.

El proceso de adsorción es ampliamente utilizado por numerosos materiales para la remoción de diversos contaminantes, por lo cual, es importante conocer aspectos cinéticos (y también termodinámicos) con la finalidad de entender el mecanismo involucrado en la retención de los mismos, y así poder utilizar la información encontrada, aplicarla y optimizar el uso del material adsorbente dentro de plantas de tratamiento de remoción de contaminantes.

Las cinéticas de adsorción proveen información útil que permiten entender el cambio de las propiedades químicas de la superficie con respecto al tiempo, conocer el tiempo de residencia que se necesita para que se complete la reacción de adsorción; además de utilizar la información obtenida para el diseño de equipos (Azizian, 2004).

Dentro de la bibliografía existen gran cantidad de modelos utilizados para analizar las cinéticas los cuales difieren en su complejidad, aplicación y facilidad de interpretación. Tres

de los principales modelos que son ampliamente utilizados son el de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de Elovich.

### 2.8.1. Modelo de pseudo primer Orden.

El modelo de pseudo primer orden propuesto por Lagergren, describe el sistema de adsorción líquido-sólido proponiendo que la velocidad de adsorción ( $dq_e/dt$ ) es proporcional a la diferencia entre la cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  y la capacidad de adsorción del adsorbente ( $q_e - q_t$ ), siendo  $k_1$  una constante de proporcionalidad (ecuación 2):

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

En donde  $q_e$  es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g),  $q_t$  es la cantidad adsorbida en el tiempo  $t$  (mg/g) y  $k_1$  es la constante de velocidad de pseudo primer orden (1/min). Una vez integrada la ecuación anterior de pseudo primer orden se obtiene la siguiente (ecuación 3):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

### 2.8.2. Modelo de pseudo segundo Orden.

El modelo de pseudo segundo orden propuesto por Ho (1998) para describir el proceso de adsorción de iones metálicos divalentes mediante un material orgánico, es otro modelo ampliamente utilizado para interpretar las cinéticas de adsorción. La ecuación 4 representa este modelo:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

En el cual  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg/min). Cuando se integra la ecuación anterior se obtiene la ecuación 5:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

Este modelo asume que el paso limitante en la velocidad puede ser la adsorción química, debida al compartimiento de electrones entre el adsorbato y los sitios activos del adsorbente y a la disponibilidad de sitios activos (Hui et al., 2009).

### 2.8.3. Modelo de Elovich.

Un modelo ampliamente utilizado para describir la adsorción química y el cual fue empleado inicialmente en un sistema sólido-gas es el modelo de Elovich. La ecuación de Elovich ha sido aplicada satisfactoriamente para describir sistemas con superficies heterogéneas, así como para la remoción de contaminantes como lo son Pb(II), Cr(VI), As(V), Cd(II), entre otros. En este modelo, la velocidad de adsorción decrece con el tiempo debido al incremento del adsorbato en la superficie. La ecuación 6 representa el modelo de Elovich:

$$\frac{dq_e}{dt} = a(e^{-bq_t}) \quad (6)$$

Donde  $a$  es la velocidad inicial de adsorción ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) cuando  $q_t$ , la cantidad adsorbida en un tiempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), es igual a cero y  $b$  es la constante de desorción del modelo de Elovich ( $\text{g mg}^{-1}$ ) (Dotto & Pinto, 2011). La ecuación 7 es el resultado de la integración de la ecuación (6):

$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t) \quad (7)$$

### 2.9. Modelos para la cuantificación de la adsorción.

Dentro del proceso de análisis de adsorción, existen principalmente dos enfoques los cuales permiten describir y cuantificar el proceso de remoción de los contaminantes: los modelos empíricos o no mecanísticos y los modelos mecanísticos.

Los modelos empíricos fundamentalmente consisten en describir el proceso de adsorción como la distribución de la masa de una sustancia entre un sólido y la solución cuando estos se encuentran en un estado de equilibrio, partiendo de la suposición de que la cantidad de compuesto que fue removido de la solución inicial fue adsorbida por el sólido. La distribución del compuesto entre el sólido y el líquido se describe por el coeficiente de distribución,  $K_d$ , el cual se define como la relación entre la masa adsorbida por el sólido,  $q$ , entre la concentración de masa en la solución cuando llegan al estado de equilibrio,  $C_e$ . Las desventajas que presentan este tipo de modelos es que los resultados obtenidos no son transferibles a otros materiales más allá del material analizado; además, no consideran propiedades químicas de las especies de la solución como son carga del compuesto, tipo de elemento, etc. Un ejemplo de este tipo de modelos son las isothermas de adsorción (Essington, 2015).

Por otro lado, los modelos mecanísticos cuantifican y describen el proceso de adsorción tomando en cuenta las propiedades fisicoquímicas de la interfaz sólido-líquido como los grupos funcionales de la superficie, las especies químicas y el pH en la solución, entre otras. En este tipo de modelos, el proceso de adsorción es descrito mediante reacciones químicas entre las diferentes especies en la solución y los grupos funcionales de la superficie en donde cada reacción se caracteriza por una constante de equilibrio que puede ser aplicada en cualquier otro ambiente o material en el cual interactúen ambos compuestos (Essington, 2015), siendo ésta su principal ventaja con respecto a los modelos empíricos.

### **2.9.1 Isotermas de adsorción.**

Las isotermas de adsorción son modelos que relacionan la concentración en equilibrio de las especies adsorbidas en un material con la concentración en equilibrio en la solución, a una temperatura constante. Mediante el uso de esta técnica es posible conocer la capacidad de adsorción del adsorbente, estimar el grado de afinidad, un acercamiento al posible mecanismo de adsorción, algunas propiedades de la superficie, así como hacer una optimización del diseño y proceso de adsorción con el material empleado (Foo & Hameed, 2010).

#### **2.9.1.1. Modelo de Langmuir.**

Existen diferentes modelos matemáticos que se han usado para la descripción de las isotermas de adsorción. Un modelo ampliamente utilizado es el modelo de Langmuir, el cual fue aplicado inicialmente para la adsorción de gases en sólidos. Este modelo matemático describe hipotéticamente el proceso de adsorción, por medio de la formación de una monocapa sobre la superficie del sólido, la cual presenta un número finito de sitios activos idénticos y equivalentes entre sí, sin que exista interacción entre los sitios adyacentes. El modelo de Langmuir describe la adsorción como un proceso homogéneo, en el cual todos los sitios de la superficie presentan la misma afinidad por el adsorbato y sin transmigración entre éstos (es decir, la misma energía de activación de sorción para todos los sitios) (Ghosal & Gupta, 2017). El modelo matemático de Langmuir se presenta en la ecuación 8:

$$q_e = \frac{Q_{max}bC_e}{1 + bC_e} \quad (8)$$

En donde  $q_e$  representa la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad peso del adsorbente en el equilibrio (mg adsorbato  $g^{-1}$  de adsorbente),  $C_e$  es la concentración en el equilibrio del adsorbato (mg de adsorbato  $L^{-1}$ ). Los parámetros  $Q_{max}$  y  $b$  son constantes específicas del

modelo de Langmuir,  $Q_{max}$  la capacidad máxima de adsorción en la monocapa y  $b$  está relacionada con la energía de enlace o como un parámetro de afinidad, también conocida como constante de Langmuir (Ghosal & Gupta, 2017).

### 2.9.1.2. Modelo de Freundlich.

Otro modelo empleado para describir las isothermas de adsorción es el modelo de Freundlich; éste es aplicado para adsorciones no lineales en una superficie heterogénea y en una adsorción multicapa. La ecuación 9 representa el modelo de Freundlich:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (9)$$

Donde  $q_e$  representa la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad peso del adsorbente en el equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_f$  es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  es la concentración en el equilibrio del adsorbato en la solución ( $\text{mg L}^{-1}$ ), y  $1/n$  se refiere a la intensidad de adsorción. El valor de  $1/n$  permite entender el proceso de adsorción. Una variación entre 0 y 1 es asociado a un proceso de quimisorción y a una superficie más heterogénea cuando el valor se acerca a cero. Cuando el valor de  $1/n$  se acerca a 1, se interpreta que ocurre una adsorción cooperativa, es decir una adsorción en el cual la adsorción de una molécula de adsorbato, tiene un efecto en la adsorción de otra molécula (Grumezescu, 2017).

### 2.9.1.3. Modelo de Redlich-Peterson.

Un modelo matemático el cual disminuye las inexactitudes de los modelos de Langmuir y de Freundlich es el modelo de Redlich-Peterson. La ecuación 10 describe el modelo de Redlich-Peterson:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (10)$$

El término  $q_e$  representa la cantidad de adsorbato en el adsorbente en un estado de equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_R$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) y  $a_R$  ( $1 \text{ mg}^{-1}$ ) son las constante de Redlich-Peterson y la constante  $g$  refleja la heterogeneidad del adsorbente, cuyo valor se encuentra entre 0 y 1. Cuando el valor de  $g$  es 0 o 1, el modelo se aproxima mejor al modelo de Langmuir; sin embargo, cuando las constantes  $K_R$  y  $a_R$  son mucho mayor a 1 y el valor de  $g$  es menor a 1, éste se asemeja mejor al modelo de Freundlich (Vasanth Kumar et al., 2010).

## 2.9.2. Enfoque mecanístico de la adsorción.

### 2.9.2.1. La doble capa eléctrica.

La descripción de la interfaz sólido-líquido respecto a la ubicación de las especies con carga eléctrica y las densidades de carga que éstas generan, permite entender mejor el proceso de adsorción. Existen varios modelos que describen la interfaz sólido-líquido, presentando todos ellos tres características en común: la presencia de protones e iones hidroxilos en la superficie, que generan una carga superficial positiva o negativa, respectivamente. Dependiendo de la carga desarrollada, estas cargas superficiales atraen iones de carga opuesta presentes en la solución generando un potencial eléctrico en la interfaz (Essington, 2015).

En la actualidad, los modelos conceptuales de la interfaz sólido-líquido más utilizados son el de Von Helmholtz, el de Gouy-Chapman y el de Stern (figura 14).

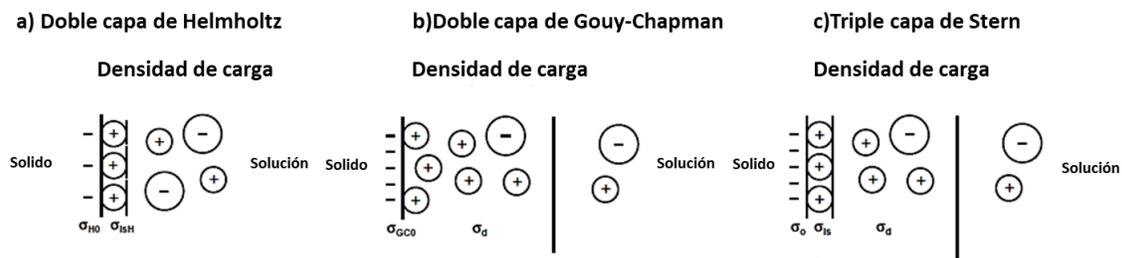


Figura 14. Modelos conceptuales de la doble capa eléctrica (Essington, 2015).

El modelo de Von Helmholtz (figura 14a) es el más simple de los tres, el cual consiste en un sólido con una densidad de carga  $\sigma_{HO}$  originada por los protones e iones hidróxidos presentes en la superficie, la cual es perfectamente balanceada por iones adsorbidos presentes en la solución. En este modelo el potencial eléctrico desarrollado presenta un valor máximo en la superficie a la altura de los sitios activos y disminuye en función del radio del ion adsorbido hasta un valor de cero.

En el modelo de Gouy-Chapman (figura 14b) o modelo de la doble capa difusa, la densidad de carga de la superficie es balanceada por una capa difusa iónica compuesta por iones de carga opuesta con una densidad de carga  $\sigma_d$ . La concentración de iones dentro de la capa difusa, así como el potencial eléctrico desarrollado por ésta, son modelados como función de la distancia a partir de la superficie por la distribución de Boltzman.

El modelo de Stern de la triple capa (figura 14c) es una combinación de los modelos de Helmholtz y Gouy-Chapman, en el cual los protones e hidroxilos son capaces de formar complejos de esfera interna, mientras que los metales y ligantes en la solución son restringidos a formar complejos de esfera externa con la superficie. Es decir, la densidad de carga superficial es parcialmente balanceada por iones de carga opuesta asociados directamente a la superficie, la densidad de carga restante es balanceada a través de una capa difusa como lo sugiere Gouy-Chapman.

### 2.9.2.2. Modelo de la capacitancia constante.

En el modelo de capacitancia constante (MCC) se supone que la adsorción ocurre en un sólo plano, que es una combinación de los planos  $s$  y  $is$  (Figura 15), lo cual implica que los complejos que se forman en la superficie son de esfera interna. En este modelo no son considerados los complejos de esfera externa. Una característica de este modelo es que la densidad de carga superficial se forma solamente por reacciones de protonación y desprotonación de los grupos funcionales, en conjunto con la adsorción específica de iones. El balanceo de la carga por contraiones presentes en el plano  $d$  no es considerada dentro de este modelo. En el MCC la densidad de carga superficial es proporcional al potencial eléctrico de la superficie de la partícula (Essington, 2015). Este modelo es un subconjunto del modelo sencillo de doble capa difusa que aplica a fuerzas iónicas altas, en el cual la capa difusa se describe como una distribución lineal en lugar de la exponencial de Boltzmann.

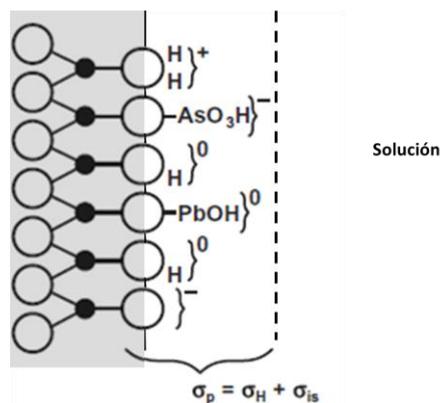


Figura 15. Esquema de la interfase sólido-líquido del modelo de capacitancia constante (MCC).

### 2.9.2.3 Modelo CD-MUSIC

El modelo de distribución de carga en combinación con el modelo de enlace multisitio (Charge Distribution Multi-Site Complexation Model por sus siglas en inglés) es una versión avanzada del modelo de la triple capa de Stern. A diferencia de los modelos como el de la capa difusa o el modelo de la capacitancia constante, los cuales ofrecen una representación simple de la interfaz y que solo permiten la formación de complejos superficiales de esfera interna, el modelo extendido de la triple capa de Stern junto con el modelo CD-MUSIC ofrecen una descripción más completa de la interacción de los iones en la solución con los grupos funcionales de la superficie, permitiendo la formación tanto de complejos de esfera interna como de esfera externa (Mangold, Park, Liljestrand, & Katz, 2014).

Al igual que en el modelo de la triple capa, en el modelo de CD-MUSIC se consideran tres planos con su respectiva capacitancia cada uno, pero con nomenclatura diferente (figura 16). En el plano 0 se encuentran los protones e hidroxilos que se unen a los grupos funcionales de la superficie; el plano 1 contiene los complejos de esfera interna mientras que en el plano 2 se encuentran los complejos de esfera externa. Posterior al plano 2, se encuentra una capa difusa que divide al líquido entre la región donde la superficie aún ejerce alguna fuerza sobre los iones y donde ya no ejerce ninguna fuerza sobre los iones presentes (Merkel, Planer-Friedrich, & Nordstrom, 2008).

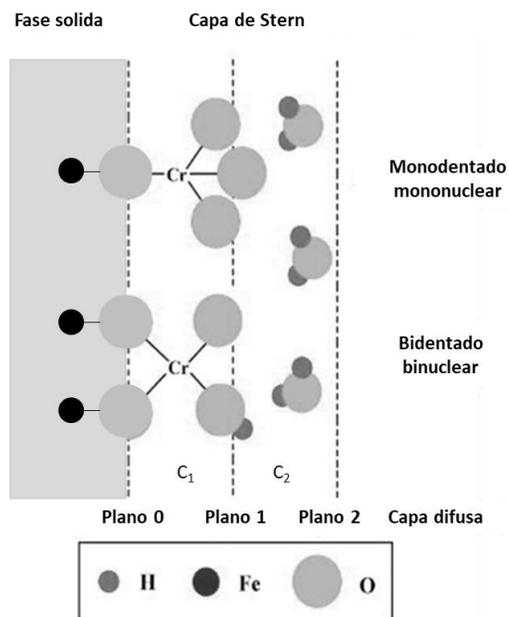


Figura 16. Esquema de la interfase sólido-líquido del modelo extendido de Stern con Cr(VI) (Xie, Gu, Tong, Zhao, & Tan, 2015).

El modelo CD-MUSIC se basa en las reglas de Pauling y considera una adsorción competitiva por dos o más ligantes (Merkel et al., 2008). La distribución de la carga en los diferentes planos permite que la interfase sólido-líquido tenga un comportamiento similar al de un condensador en donde se generan unas capacitancias  $C_1$  y  $C_2$  que corresponden a la capa interna (primera capa de Stern) y externa (segunda capa de Stern), respectivamente. Generalmente estas capacitancias se tratan como parámetros ajustables dado que su cuantificación no es medible experimentalmente. En esta tesis se trabajará con este modelo y sus diferentes capacitancias.

## **2.10. Programas empleados en el modelamiento hidrogeoquímico.**

En la actualidad existen gran cantidad de problemáticas ambientales asociadas a diversos temas que deben ser solucionados y controlados con el fin de evitar el deterioro del ecosistema y problemas de salud de la población. Una herramienta recientemente empleada para caracterizar, analizar y elucidar cuales serían los posibles impactos ambientales de diversos contaminantes, es el modelamiento hidrogeoquímico.

La función del modelamiento hidrogeoquímico varía con respecto al propósito que se tiene o al sitio que se está analizando. De manera general, la modelación ayuda a predecir la concentración del o de los contaminantes de interés para evaluaciones de riesgo en diferentes condiciones, determinar cuáles son los procesos químicos que intervienen en su movilización, su distribución en tiempo y espacio, evaluar la factibilidad de diferentes medios de remediación, por mencionar algunos (Zhu, Anderson, & Burden, 2002)

Existen diversos programas utilizados para este tipo de modelamiento; sin embargo, los programas PHREEQC, Protokit, y PEST destacan por su facilidad de uso, por ser de acceso libre, por que se pueden usar juntos complementándose entre sí y por su aplicabilidad en el estudio de problemáticas de remoción de contaminantes.

### **2.10.1. Programa PHREEQC.**

PHREEQC es un programa de modelado hidrogeoquímico que simula una gran variedad de procesos, dentro de los cuales se encuentra el equilibrio entre el agua y los minerales, intercambio iónico, complejación superficial, disolución de gases y minerales, entre otros. La estructura del programa, así como las diferentes bases de datos hidrogeoquímicas, permiten el modelamiento de la disolución y precipitación de minerales que no se encuentran en el equilibrio, reacciones microbianas, descomposición de compuestos orgánicos, cinéticas de reacción y modelación inversa. También tiene la capacidad para

simular procesos de transporte reactivo unidimensional y complejación superficial entre contaminantes y superficies (Charlton & Parkhurst, 2011).

PHREEQC es útil para evaluar problemas relacionados a la remoción de contaminantes a través de procesos de adsorción, tanto orgánicos como inorgánicos, por que es ampliamente versátil y comprende diferentes enfoques como son el modelo de la capa difusa o el modelo CD-MUSIC. Para su ejecución en la modalidad de complejación superficial, es necesario un solo archivo de entrada en el cual se definan parámetros básicos como el pH y la temperatura de las soluciones con que se trabaje, la concentración de los iones o elementos involucrados, el tipo y la concentración de sitios activos en la superficie, las reacciones y constantes de disociación ácida de los grupos funcionales superficiales, las reacciones y constantes de complejación entre los grupos funcionales y los adsorbatos, el área superficial específica y la masa del adsorbente utilizado, la distribución de cargas en los diferentes planos así como sus capacitancias cuando se usa el modelo CD-MUSIC, entre otros parámetros, dependiendo la complejidad del modelo que se desee. Por citar un caso, este software fue usado para evaluar los procesos de remoción de fluoruros y arsenatos utilizando el mineral hidrocalumita como medio para su eliminación. El código PHREEQC estimó los valores de pH y los valores de las concentraciones de flúor y arsénico en la solución, así como la cantidad de hidrocalumita y otros minerales que se disolvieron o precipitaron durante el proceso (Guo & Tian, 2013). En esta tesis se utilizará PHREEQC para modelar la adsorción de arsénico y cromo sobre una resina hiperentrecruzada utilizando el modelo mecánico CD-MUSIC.

### **2.10.2. Programa Protokit.**

Dentro del modelamiento hidrogeoquímico y del estudio de adsorción de contaminantes, las constantes de disociación ácidas, junto con la concentración de cada uno de los grupos funcionales presentes en la superficie, son parámetros esenciales para entender cómo interactúan éstos con el entorno que los rodea.

Protokit es un programa útil para trabajar los datos experimentales obtenidos de titulaciones potenciométricas de los adsorbentes para obtener las constantes de disociación superficiales ácidas y la concentración de los grupos funcionales presentes en la superficie, así como el comportamiento de la carga superficial producida por la protonación y desprotonación de éstos. Este programa ofrece varias funciones útiles, por ejemplo: utiliza un enfoque de optimización independiente de las condiciones iniciales de la titulación o de

la carga superficial inicial, no requiere que se defina una carga superficial inicial o que ésta se trate como un parámetro optimizable, incluye un análisis estadístico entre los datos observados y los datos calculados, permite comparar los datos experimentales con los obtenidos de la simulación mediante una interfaz gráfica, se pueden analizar los datos utilizando diferentes modelos de complejación (modelo de la capa difusa, modelo de capacitancia constante) y diferentes tipos de sitios activos (sitio ácido, básico o anfotérico) y es fácilmente manejable. En esta tesis se utilizará Proffit para determinar las constantes de disociación ácidas de los grupos funcionales de la resina hiperentrecruzada y una primera estimación de la concentración de éstos.

### **2.10.3. Programa PEST.**

Debido a la dificultad de determinar parámetros termodinámicos de manera experimental en sistemas multifase-multicomponente como los que comúnmente se requieren en la modelación hidrogeoquímica, en la actualidad éstos se estiman mediante diferentes programas . Entre ellos, el código PEST se ha vuelto un método relativamente simple y accesible que es útil para la estimación de constantes en el ambiente hidrológico como son las constantes de complejación. Éste se basa en la reducción de la función objetivo relacionada con la diferencia entre las variables calculadas por el modelo y las observadas (Goegebeur & Pauwels, 2007).

Una ventaja que presenta PEST, en comparación de otros programas, es que puede estimar y optimizar cualquier número de parámetros con la condición de que los valores iniciales a tratar se deben encontrar dentro de un intervalo esperado: también se deben considerar otros parámetros propios del programa dentro de tres archivos de entrada: el archivo plantilla, el archivo control de PEST y el archivo de instrucciones de PEST (Bachmaf & Merkel, 2011).

El archivo plantilla para el caso de su acoplamiento con PHREEQC, es una modificación del archivo de entrada de PHREEQC, en el cual los parámetros a estimar son reemplazados de acuerdo con la sintaxis del programa, y una vez corrido exitosamente ambos programas a la vez, PEST sustituye el valor inicial por el valor optimizado. El archivo control de PEST registra el proceso de iteración, diciéndole al programa cual es el modelo por ejecutar, qué parámetros debe optimizar, cómo extraer los valores de PHREEQC simulados y con qué compararlos. Finalmente, el archivo de instrucciones le dice a PEST qué valores debe de extraer del archivo de salida de PHREEQC (Bachea & Merkel, 2011).

Un ejemplo del uso combinado de estos tres programas, fue reportado en una investigación en donde se evaluó la eliminación de Pb(II) acuoso utilizando el mineral diatomita (Ma, Wang Zhang, Sun, & Liu, 2015). La muestra fue caracterizada mediante las técnicas de BET, espectroscopía de infrarrojo, dispersión de rayos X y con una titulación potenciométrica, a través de la cual junto con el software PROTOFIT V2.1, se determinaron las constantes de protonación, concentración de sitios activos y el modelo de complejación, concluyendo que la complejación se ajusta al modelo de la doble capa. Con los datos anteriores, PHRREQC se utilizó para conocer la distribución de las especies en la diatomita ( Ma et al., 2015). En esta investigación también se desarrollaron las isotermas de adsorción con Pb, usando modelos de Langmuir y Freundlich, se calcularon las constantes de equilibrio y la distribución de las especies superficiales formadas con Pb mediante el software PEST y PHREEQC, usando los parámetros optimizados de las constantes de acidez superficiales y la concentración de los sitios activos. Finalmente, se comprendió mejor que el mecanismo de adsorción a condiciones ácidas débiles que prevalece es la formación de complejos de esfera interna e interacciones electrostáticas ( Ma et al., 2015). En esta tesis se utilizará PEST para estimar las constantes de complejación superficial arsénico y cromo con la resina hiperentrecruzada.

### 3. JUSTIFICACIÓN

El Cr (VI) y el As (V) son dos elementos que pueden estar presentes en el agua formando diferentes compuestos los cuales son considerados como contaminantes originados de forma antropogénica y natural respectivamente. Estos contaminantes son altamente tóxicos para el hombre originando diversas problemáticas de salud como problemas de cáncer o incluso pueden provocar la muerte.

Dada su importancia en temas de salud y la presencia de estos contaminantes en zonas pobladas en donde se tiene contacto directo con este tipo de agua, es necesario encontrar métodos de bajo costo capaces de remover Cr (VI) y As (V) eficientemente. El uso de resinas hiperentrecruzadas macroporosas es una opción reciente que se ha usado para la eliminación de diferentes contaminantes mediante el proceso de adsorción debido a que estas presentan una alta capacidad de remoción. Una herramienta para el análisis del fenómeno de adsorción es el modelamiento hidrogeoquímico, el cual es utilizado para entender de una manera más realista el proceso de adsorción usando datos termodinámicos. Los modelos pueden ser usados con materiales similares y predecir los resultados que tuvieron más probabilidad de ocurrir, de tal forma que estos resultados puedan emplearse para reducir recursos que se tendrían que ocuparse forzosamente si no se tuviera una idea de que resultados se obtendrían.

En la literatura existe muy poca información acerca del uso de resinas hiperentrecruzadas macroporosas para la remoción de Cr (VI) y As (V) y no existe información del uso de modelamiento hidrogeoquímico acoplado con resinas, por lo que se propuso evaluar el proceso de remoción de Cr (VI) y As (V) usando una de resinas macroporosas e hiperentrecruzadas con la misma base de divinilbenceno y 4-cloruro de vinilbencilo pero diferenciándose en los grupos funcionales que presenta, en donde una solamente presenta como grupo funcional a la piridina y la otra esta funcionalizada con piridina y propanosulfona, al mismo tiempo que se evaluara el mecanismo de remoción de la resina que contiene solamente piridina usando un modelo hidrogeoquímico.

## 4. OBJETIVOS

### 4.1. Objetivo General.

Sintetizar dos resinas macroporosas e hiperentrecruzadas con la misma base de divinilbenceno y 4-cloruro de vinilbencilo pero diferentes grupos funcionales: una con el grupo funcional a la piridina y la funcionalizada con piridina y propanosulfona así como evaluar de manera teórica y experimental los parámetros fisicoquímicos que definen su selectividad para la remoción de Cr (VI) y As (V) para la elaboración de un modelo de remoción por adsorción de estos oxianiones usando PHREEQC, tomando como base solamente los datos de la resina que contiene piridina con la finalidad de comprender mejor el mecanismo de remoción de Cr (VI) y As (V) para que posteriormente el modelo pueda servir como base para el análisis de remoción usando otros polímeros y se puedan optimizar los recursos disponibles.

### 4.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar dos resinas macroporosas e hiperentrecruzadas para la remoción de Cr(VI) y As(V).
2. Determinar la capacidad de remoción de las resinas con respecto a los oxianiones Cr(VI) y As(V).
3. Determinar la densidad de carga de las resinas.
4. Evaluar la adsorción de los oxianiones a diferentes valores de pH y fuerzas iónicas.
5. Obtener la concentración de sitios activos para ambas resinas.
6. Determinar el punto de carga cero utilizando diferentes fuerzas iónicas.
7. Determinar el área superficial de las resinas estudiadas.
8. Utilizar el software PHREEQC así como Proffit y PEST para modelar el proceso de adsorción de los oxianiones en la resina con piridina.

## 5. HIPOTESIS

Las dos resinas macroporosas e hiperentrecruzadas sintetizadas para remover Cr(VI) y As(V) de un sistema acuoso sintético preparado individualmente para cada tipo de elemento serán capaces de remover estos oxianiones a valores de pH ácidos, valores en donde la carga superficial que presentan es positiva debido a que el punto de carga cero obtenido será entre un valor de pH de 2 y 4. La capacidad de remoción disminuirá con el aumento de la fuerza iónica de la solución. Las resinas presentaran un valor de área superficial específica superior a los  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  con una concentración de sitios activos cercana a 10 sitios  $\text{nm}^{-2}$ . Con los datos obtenidos para la resina funcionalizada solo con piridina se obtendrá un modelo del proceso de adsorción de Cr (VI) y As (V) utilizando PHREEQC capaz de explicar el mecanismo de adsorción.

## 6. METODOLOGÍA

En figura 17 se muestra un diagrama general de la metodología empleada, así como los parámetros determinados, los cuales en conjunto fueron analizados con el programa de modelamiento hidrogeoquímico PHREEQC.

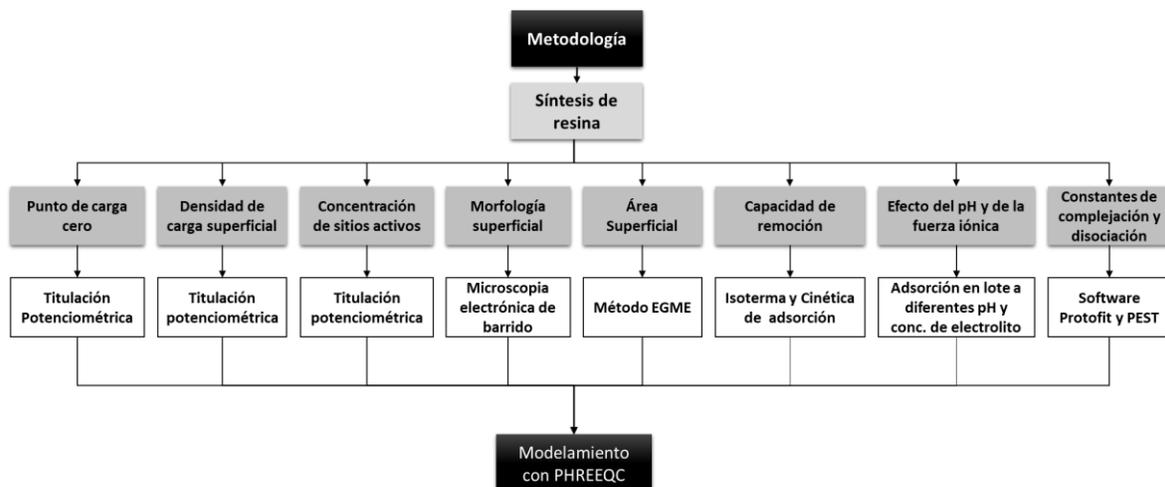


Figura 17.- Diagrama general de la metodología.

### 6.1. Síntesis de resinas hiper entrecruzadas macroporosas.

Los materiales utilizados como sujetos de experimentación fueron dos tipos de resinas hiperentrecruzadas macroporosas, las cuales tuvieron como base el mismo polímero precursor, diferenciándose en los grupos funcionales presentes. La síntesis fue realizada de acuerdo con condiciones previamente establecidas (Méndez Henandez, 2018).

El polímero precursor fue sintetizado utilizando la técnica convencional de polimerización por radicales libres en suspensión. La síntesis consistió en una mezcla de una fase acuosa conformada por agua desionizada (700 mL) y alcohol polivinílico (1.4 g) como agente de suspensión con una fase orgánica conformada por 2,2'- azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador (0.33 mL), 1,4-divinilbenceno (DVB) como agente entrecruzante (15 mL), 4-cloruro de vinilbencilo como monómero (20 mL) y tolueno como agente porógeno inerte (33 mL). Las fases fueron agitadas a una velocidad de 80 RPM a una temperatura constante de 75°C durante 8 horas. Posteriormente, el polímero precursor fue lavado con acetona en un Soxhlet, secado en un horno de vacío a 60°C y pesado.

El copolímero precursor obtenido fue entrecruzado y funcionalizado con piridina siendo éste el primer material de experimentación. Para su funcionalización, el copolímero precursor se

hinchó en nitrobenzeno durante 12 horas a temperatura ambiente. Transcurridas las 12 horas de hinchamiento, se adicionó el 22% en peso de piridina con respecto al peso del copolímero. Adicionada la piridina se incorporó a la mezcla cloruro de zinc ( $ZnCl_2$ ) a una temperatura de  $50^\circ C$ . Una vez disuelto el  $ZnCl_2$  por completo, se elevó la temperatura de reacción a  $115^\circ C$  y se dejó reaccionando durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción, la resina hiperentrecruzada fue filtrada y lavada con ácido clorhídrico y etanol anhidro hasta que el efluente proveniente de la solución ácida fue transparente. Finalmente, las resinas fueron lavadas con agua desionizada hasta obtener un pH neutro, lavada con etanol anhidro utilizando el Soxhlet durante 10 horas y secado en un horno de vacío a  $60^\circ C$ .

Para la funcionalización de la resina hiperentrecruzada con 1,3-propanosultona, la cual fue el segundo material utilizado para el análisis con los oxianiones, la resina con piridina se hinchó en agua desionizada por 24 h, con agitación suave a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de hinchamiento, se adicionó la 1,3-propanosultona y se dejó reaccionando a una temperatura de  $60^\circ C$  durante 72 h. Finalizada la reacción, la resina funcionalizada con propanosultona se lavó con acetona en un Soxhlet durante 10 h y se secó a  $60^\circ C$ . En la figura 18 se muestran un esquema general de la síntesis.

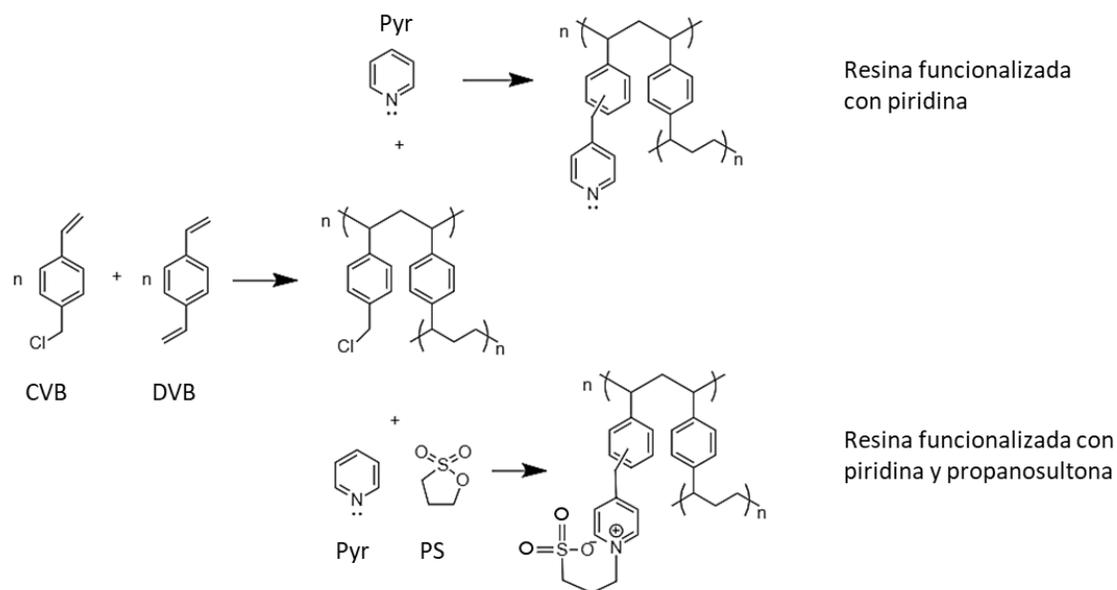


Figura. 18. Esquema general de síntesis de las resinas.

## **6.2. Análisis de la morfología superficial mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).**

La microscopia electrónica de Barrido (MEB) se utilizó para analizar los cambios en la superficie y en el interior de las resinas conforme se fueron obteniendo de las tres etapas de su síntesis, es decir, el copolímero precursor, la resina funcionalizada con piridina y la resina funcionalizada con propanosultona. Para el análisis de los tres tipos de resinas, previamente secas, se seleccionaron 2 esferas representativas de cada una de ellas. Una de las esferas fue utilizada para observar su superficie sin que se haya afectado o reducido el tamaño de ésta; la segunda esfera fue dividida a la mitad con el objetivo de analizar su interior. Las muestras fueron colocadas en un portamuestras y posteriormente recubiertas con oro. Finalmente, las muestras fueron observadas por un microscopio electrónico de barrido Zeiss DSM 940 A.

## **6.3. Determinación de área superficial específica (ASS).**

El área superficial fue determinada mediante el método de adsorción del líquido polar etilen glicol monoetil éter (EGME) (Cerato & Lutenegger, 2002). Para la determinación del área superficial el experimento se realizó por duplicado.

Se pesaron por separado 0.5 g de la resina funcionalizada con piridina (RPD) y de la resina funcionalizada con propanosultona (RPS); fueron puestas a secar a 70°C durante 48 h. Previo a retirar las muestras del horno de secado, 20 g de cloruro de calcio anhidro se secaron durante 1 hora a 100°C y depositaron en el fondo de un desecador con vacío. Posteriormente, se adicionaron 4 mL de EGME al cloruro de calcio seco mezclándolo homogéneamente. Transcurrido el tiempo de secado de las muestras, éstas fueron pesadas inmediatamente sobre una caja Petri limpia y seca, previamente pesada, con dimensiones de 60 mm de diámetro y 15 mm de altura e inmediatamente pesadas; se adicionaron 3 mL de EGME a la caja Petri homogenizándola suavemente, asegurándose de que las resinas fueran cubiertas en su totalidad. Las cajas Petri fueron colocadas cuidadosamente en el desecador que contiene la mezcla de cloruro de calcio y EGME y cubiertas con su tapa, permitiendo una ranura de ventilación entre la caja y la tapa de 2 a 3 mm de grosor seguido del cerrado adecuado del desecador aplicándole vacío. Después de 12 horas se determinó la masa de las resinas por diferencia de pesos. Esta operación se repitió después de 18 y 24 h hasta que la masa de la resina no varió más de 0.001 g. Después de cada pesada, la muestra fue puesta en el desecador con vacío, evitando exponer la muestra al exterior. El ASS de las resinas fue determinada usando la ecuación 11:

$$ASS = \frac{W_a}{(0.000286)(W_s)} \quad (11)$$

En donde  $ASS$  es el área superficial específica ( $m^2 g^{-1}$ ),  $W_a$  es el peso final obtenido de la resina junto con el EGME retenido (g), el número 0.000286 es el peso del EGME requerido para formar una capa mono molecular por metro cuadrado de la superficie ( $g m^{-2}$ ) y  $W_s$  es el peso inicial de la resina seca. En la figura 19 se muestra un esquema del sistema para la determinación del área superficial.



Figura 19.- Sistema para la determinación del área superficial específica (ASS) por el método de adsorción del líquido polar etilen glicol monoetil éter (EGME).

#### 6.4. Prueba de adsorción a diferentes pH.

Se evaluó la capacidad de adsorción que presentó cada tipo de resina frente a los oxianiones Cr(VI) y As(V) en función del pH (2 a 12) y de la fuerza iónica de la solución, a tres diferentes concentraciones del electrolito nitrato de sodio  $NaNO_3$  (0.01, 0.05 y 0.1M). Los experimentos fueron realizados por lote. Por cada concentración de  $NaNO_3$ , se prepararon soluciones de arseniato de sodio heptahidratado ( $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ ) para As(V) y de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) para Cr(VI) a 100 ppm, las cuales fueron ajustadas a los diferentes valores de pH analizados con una solución de  $HNO_3$  (para As),  $H_2SO_4$  (para Cr) y  $NaOH$ . Un volumen de 10 mL de cada solución fue puesto en contacto con 0.1 g de resina en un vial de vidrio de borosilicato junto con 10 mL de cada solución inicial de As(V) y Cr(VI), a su respectiva concentración de  $NaNO_3$ , previo al ajuste de pH a  $25^\circ C$ , y en agitación constante durante 72 h. Terminado el tiempo de reacción, las soluciones fueron filtradas con papel filtro whatman ( $45 \mu m$ ) y el filtrado fue analizado para determinar la concentración de Cr(VI) y As total final en el equilibrio.

Para la cuantificación de la concentración de Cr(VI) en el equilibrio, de cada una de las soluciones filtradas se tomó una alícuota de 700  $\mu L$  y se aforó a un volumen de 25 mL. Esta

solución fue utilizada para determinar Cr(VI) por medio del método colorimétrico a base de 1,5-difenilcarbazida (véase sección 6.7).

Para la cuantificación de la concentración de As total, en la solución inicial y en la solución posterior al contacto, de cada una de las soluciones filtradas, se tomó una alícuota de 20  $\mu\text{L}$  y se aforó a un volumen de 25 mL, 1 mL esta solución se utilizó para determinar la concentración de As total por espectrometría de absorción atómica con horno de grafito Perkin Elmer AAnalyst 700 (véase sección 6.8).

### **6.5. Isotermas de adsorción con Cr(VI) y As(V).**

Para el desarrollo de las isotermas de adsorción por lote, se preparó una serie de soluciones a diferentes concentraciones, las cuales variaron para cada tipo de oxianión. Para los experimentos realizados con Cr(VI), los cuales se muestran en la figura 20, a partir de una solución de 1000 ppm de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , se tomaron una serie de alícuotas de acuerdo con la figura 19 para preparar las soluciones de un volumen de 25 mL en un intervalo de 100 a 1000 ppm. Preparadas las soluciones, éstas se ajustaron a un pH de 2 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentración 3 M, ya que, en las pruebas de adsorción a diferentes valores de pH, a un pH de 2 muestra la mayor adsorción. De cada solución preparada se tomó un volumen de 10 mL y se puso en contacto con 0.1 g de cada tipo de resina (RPD Y RPS) en viales de vidrio de borosilicato. Los viales tanto de las soluciones iniciales sin resina como los que contienen la resina con la solución de Cr(VI) permanecieron en agitación continua durante 72 h a 25°C.

Transcurrido el tiempo para llegar al equilibrio, la solución fue filtrada usando papel filtro Whatman (45  $\mu\text{m}$ ). A partir de las diferentes soluciones filtradas se tomó una alícuota de acuerdo con la figura 20, y se aforaron al volumen indicado en ésta, las soluciones se utilizaron para determinar la concentración de Cr(VI) en el equilibrio, mediante el método colorimétrico con base en la 1,5 difenilcarbazida (véase sección 6.7).

Las isotermas de As(V) fueron realizadas en un intervalo de 100 a 600 ppm. El desarrollo del experimento se muestra en la figura 21. A partir de una solución de 1000 ppm de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se tomaron diferentes alícuotas, como se muestra en la figura 21, para preparar las soluciones de un volumen de 25 mL en un intervalo de 100 a 600 ppm. Preparadas las soluciones, éstas se ajustaron a un pH de 8 con NaOH de concentración 0.1 M, de acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas de pH. De cada solución preparada, se tomó un volumen de 10 mL y se puso en contacto con 0.1 g de cada tipo de

resina (RPD Y RPS) en viales de vidrio de borosilicato. Los viales permanecieron en agitación continua durante 72 h a 25°C.

Transcurrido el tiempo, la solución fue filtrada usando papel filtro Whatman (45 µm). A partir de las diferentes soluciones filtradas y de la solución inicial se tomó una alícuota y se aforó al volumen indicado en la figura 21 con ácido nítrico al 0.2%, 1 mL esta solución se utilizó para determinar la concentración de As total por medio de espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (véase sección 6.8).

La concentración adsorbida del oxianión por g de resina se calculó por medio de la ecuación 12 de balance de masa presente en el sistema:

$$V(C_o - C_t) = m(q - q_o) \quad (12)$$

Donde  $V$  (mL) es el volumen de la solución,  $C_o$  (mg L<sup>-1</sup>) es la concentración inicial de la fase líquida,  $C_t$  (mg L<sup>-1</sup>) es la concentración de la fase líquida en cualquier tiempo,  $q_o$  (mg g<sup>-1</sup>) es la concentración inicial del oxianión en la fase sólida,  $q$  (mg/g) es la concentración del oxianión a un tiempo  $t$  y  $m$  (g) es la masa del adsorbente.

Generalmente, al inicio del proceso de adsorción se toma  $q_o = 0$  (cero adsorbato adsorbido), por lo que la ecuación de balance de masa anterior se simplifica quedando de la siguiente forma:

$$V(C_o - C_t) = m(q) \quad (13)$$

Acomodando la ecuación para determinar  $q$  la ecuación resultante es:

$$q = \frac{V(C_o - C_t)}{m} \quad (14)$$

A la última ecuación se le conoce como ecuación de balance de masas del proceso en el estado de equilibrio. Los datos obtenidos de los experimentos se utilizaron para analizarlos por medio de los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson.

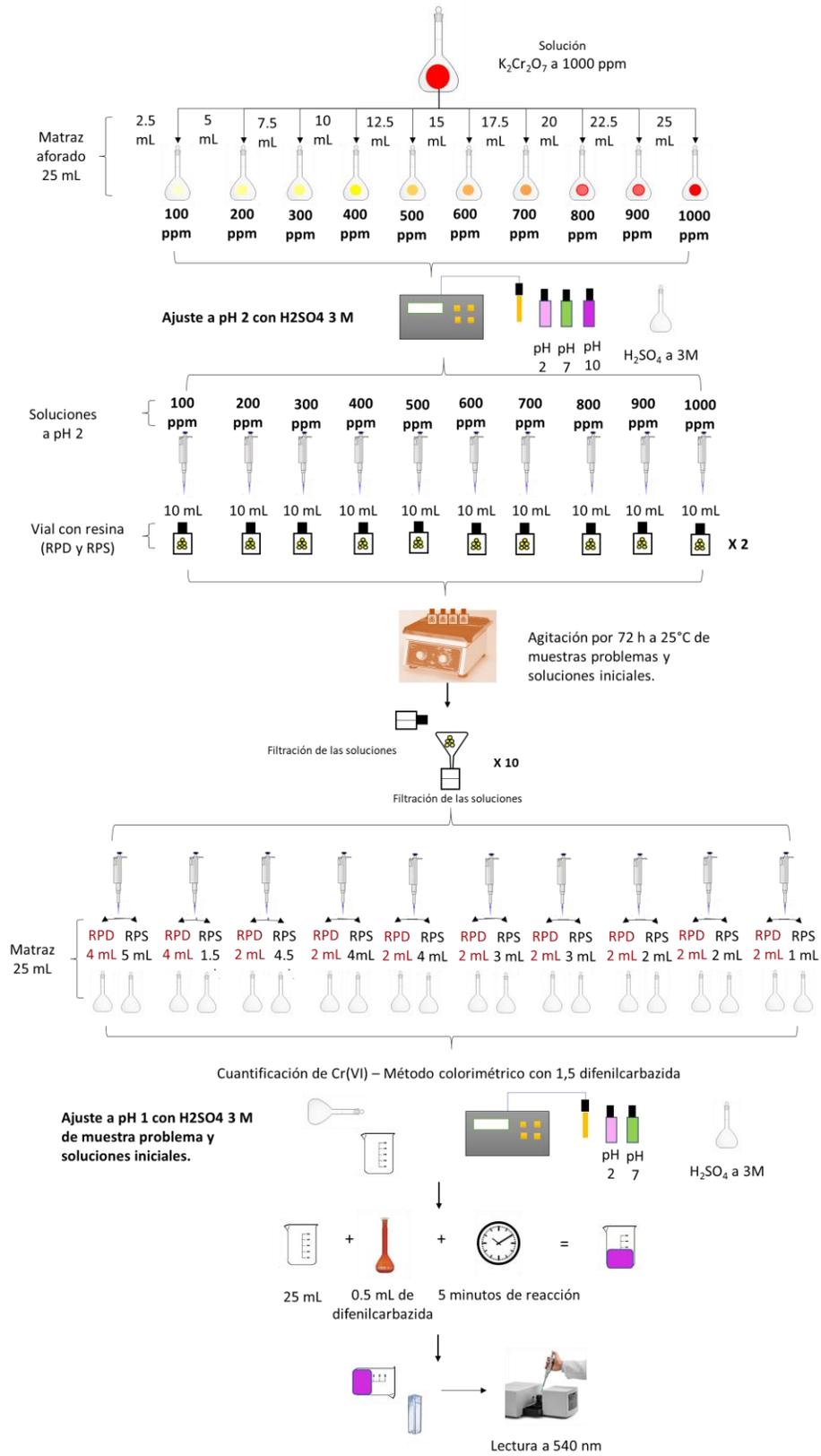


Figura 20. Esquema del desarrollo experimental para las isotermas de Cr(VI).

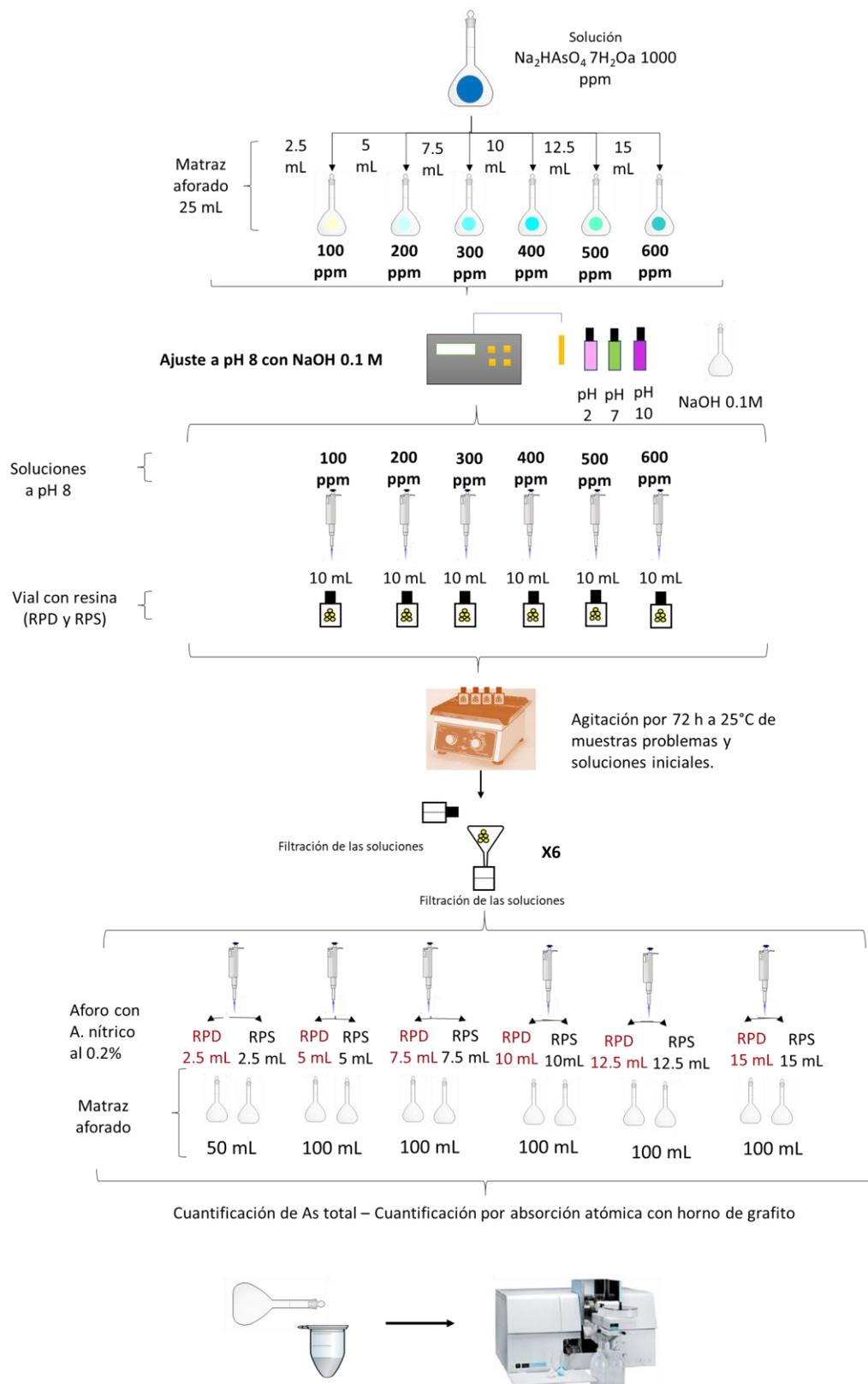


Figura 21. Esquema del desarrollo experimental para las isotermas de As(V).

## 6.6. Cinética de adsorción.

Las cinéticas de adsorción fueron realizadas para ambos tipos de resinas (RPD Y RPS) y ambos oxianiones, de los cuales se prepararon soluciones de  $K_2Cr_2O_7$  y  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  a una concentración de 100 ppm de acuerdo a diferentes autores (Hamayun et al., 2014; Li, Li, Cao, & Yang, 2015). La solución de  $K_2Cr_2O_7$  fue ajustada a un pH de 2, utilizando  $H_2SO_4$  a una concentración 3 M, y la solución de  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  se ajustó a pH 8 utilizando NaOH a una concentración 0.1 M. En 10 viales, por cada tipo de resina y cada oxianión, se pesó 0.1 g de resina y se puso en contacto con 10 mL de cada solución dejándolas en agitación constante. Las resinas fueron separadas de la fase acuosa a diferentes tiempos de acuerdo con la tabla 2.

**Tabla 2. Tiempos de contacto en cinéticas de adsorción**

No. Vial	Tiempo de contacto, Cr(VI) (min)	Tiempo de contacto, As(V) (min)
0 (sol. Inicial)	0	0
1	5	2
2	10	5
3	15	7
4	30	10
5	45	15
6	60	20
7	75	30
8	90	45
9	105	60
10	120	90

Para la cuantificación de la concentración de Cr(VI) y As total, de la solución inicial y las soluciones que estuvieron en contacto con las resinas, se tomó una alícuota de 0.125 mL y se aforaron a un volumen de 25 mL con agua desionizada. Esta solución se utilizó para determinar la concentración de Cr(VI) en el equilibrio mediante el método colorimétrico con base en la 1,5 difenilcarbazida y As total por medio de la espectrometría de absorción atómica con horno de grafito.

## 6.7. Cuantificación de Cr(VI) mediante el método colorimétrico.

La cuantificación de Cr(VI) fue realizada por el método colorimétrico con base en la 1,5 difenilcarbazida de acuerdo con la NMX-AA-044-SCFI-2001. Para su cuantificación se preparó una curva de calibración de Cr en un intervalo de 0.1 a 1.0 ppm. A partir de una

solución de 100 ppm de  $K_2Cr_2O_7$  se tomaron las alícuotas correspondientes de acuerdo con la tabla 3 y se aforaron a un volumen de 25 mL.

Posterior a la preparación de las soluciones de Cr(VI), se preparó una solución de 1,5-difenilcarbazida a una concentración de 5 mg/mL, para la cual 250 mg de difenilcarbazida se disolvieron en 50 mL de acetona en un matraz ámbar. Las soluciones a diferentes concentraciones de Cr(VI), junto con el blanco, se ajustaron a un pH de  $1.0 \pm 0.3$  con ácido sulfúrico 3 M. Se les adicionó 0.5 mL de la solución de difenilcarbazida dejándolas reaccionar durante 5 minutos para la formación de un complejo color rojo violeta. Transcurrido los 5 minutos, y usando una celda de absorbancia de 1 cm, se midió su absorbancia a una longitud de onda de 540 nm utilizando un espectrofotómetro de UV-VIS Agilent Technologies.

**Tabla 3. Volúmenes para preparación de curva de calibración de Cr(VI).**

<b>Concentración (ppm)</b>	<b>Alícuota (mL)</b>
0.1	0.025
0.2	0.050
0.3	0.075
0.4	0.100
0.5	0.125
0.6	0.150
0.7	0.175
0.8	0.200
0.9	0.225
1.0	0.250

Para la cuantificación de Cr(VI) en las diferentes muestras preparadas con anterioridad, 25 mL de cada muestra fueron ajustados a un pH de  $1.0 \pm 0.3$  con ácido sulfúrico 3 M y se les adicionó 0.5 mL de la solución de difenilcarbazida dejándolas reaccionar durante 5 minutos para la formación de un complejo color rojo violeta. Transcurrido los 5 minutos y usando una celda de absorbancia de 1 cm se midió su absorbancia a una longitud de onda de 540 nm utilizando un espectrofotómetro de UV-VIS y, posteriormente, se realizaron los cálculos para determinar la concentración real.

### **6.8. Cuantificación de As total por medio de espectrometría de absorción atómica con horno de grafito.**

La cuantificación de As total fue realizada utilizando el espectrómetro de absorción atómica con horno de grafito Perkin Elmer AAnalyst 700. Como primer paso se realizó una curva de calibración de As con 10 puntos equidistantes en un intervalo de concentraciones de 0 a 100 ppb. Esta curva fue realizada de manera automática usando una función del equipo a partir de una solución de 100 ppb de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{HNO}_3$  al 0.2% como diluyente. Esta solución se preparó a partir de una solución de 100 ppm de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{HNO}_3$  al 0.2%.

Para la cuantificación de las muestras problemas, las soluciones se diluyen de acuerdo con los párrafos previos.

### **6.9. Caracterización superficial de las resinas por medio de titulaciones potenciométricas.**

Las titulaciones potenciométricas fueron utilizadas para determinar la concentración de sitios activos, la densidad de carga superficial neta por protones, el punto de carga cero. Esta información fue posteriormente utilizada para estimar las constantes de disociación superficial por medio del programa de modelamiento Prototit.

Para la realización de las titulaciones potenciométricas, la preparación de las soluciones, así como el desarrollo de los experimentos, se utilizó agua desionizada libre de  $\text{CO}_2$ , bajo condiciones de atmósfera inerte para evitar la disolución de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), utilizando una cámara de ambiente controlado, con circulación de nitrógeno como gas inerte.

Las resinas junto con sus blancos fueron evaluadas a tres diferentes fuerzas iónicas de 0.01, 0.05 y 0.1 M, utilizando  $\text{NaNO}_3$  como el electrolito de fondo. En las titulaciones se utilizó  $\text{HNO}_3$  y  $\text{NaOH}$  al 0.1 M. Para la preparación del  $\text{NaOH}$  0.1 M se preparó una solución 15 M, la cual se mantuvo en reposo durante 48 h. La solución de  $\text{NaOH}$  15 M fue decantada para eliminar el carbonato de sodio formado y a partir de ésta se tomaron diferentes alícuotas para preparar la solución 0.1 M, la cual fue estandarizada utilizando una solución de biftalato de potasio 0.05 N utilizando como indicador unas gotas de fenoftaleina al 0.1% en etanol.

Una vez preparadas las soluciones, 0.2 g de resina fueron pesados para cada concentración de  $\text{NaNO}_3$  y por cada tipo de resina y puesta en contacto con su respectiva

solución. Las soluciones fueron acidificadas a un pH de  $2.3 \pm 0.1$  con 1 mL de  $\text{HNO}_3$  permaneciendo en equilibrio durante 24 h. A la suspensión acidificada se le fue adicionando NaOH 0.098 M en volúmenes de 80  $\mu\text{L}$  con agitación constante al mismo tiempo que se registraba la variación del pH hasta alcanzar un valor de pH de 12. Entre cada adición de NaOH se permitió la estabilización de la medida de pH para adicionar el siguiente volumen. La medición del pH fue obtenida por medio de un multiparámetro Oakton 510, el cual fue calibrado previo a las titulaciones y durante cada titulación a los pH de 4, 7 y 10.

La concentración total de los sitios activos de la superficie de las resinas se calculó por el método Gran (S. Ma et al., 2015), en el cual el lado ácido y básico de la función de Gran fue calculado de acuerdo con las ecuaciones 15 y 16 respectivamente:

$$\text{Lado ácido } G_a = (V_0 + V_{at} + V_b) \times 10^{-\text{pH}}, \text{ cuando el pH} < 7 \quad (15)$$

$$\text{Lado básico } G_b = (V_0 + V_{at} + V_b) \times 10^{-(13.78-\text{pH})}, \text{ cuando el pH} > 7 \quad (16)$$

En donde  $V_0$  (mL) es el volumen inicial de la suspensión,  $V_{at}$  (mL) es el volumen total de ácido adicionado,  $V_b$  (mL) es el volumen de NaOH adicionado en cada punto de la titulación. De la gráfica  $G-V_b$  y usando el programa Origin Pro 2018, se obtuvo una ecuación de la recta de la parte ácida y básica que muestran tendencias lineales, de la cuales, de su intersección con el eje x ( $V_b$ ) de cada lado, se obtienen los volúmenes equivalentes para el cálculo de la concentración total de sitios activos. De acuerdo con el método de Gran, la concentración total de sitios activos se calculó con la ecuación 18:

$$H_s = \frac{(C_b * (V_{e2} - V_{e1}))_{\text{muestra}} - (C_b * (V_{e2} - V_{e1}))_{\text{blanco}}}{V_0} \quad (18)$$

Donde  $H_s$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) es la concentración de sitios activos,  $C_b$  es la concentración de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $V_{e2}$  (L) es el volumen equivalente del lado básico y  $V_{e1}$  es el volumen equivalente del lado ácido. La densidad de sitios activos del adsorbente se obtuvo con la siguiente ecuación.

$$D_s = \frac{H_s * N_A}{10^{18} * \text{ASS} * C_s} \quad (19)$$

Donde  $D_s$  (sitios  $\text{nm}^{-1}$ ) es la densidad de sitios activos,  $H_s$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) es la concentración de sitios activos,  $N_A$  es el número de Avogrado ( $6.023 \times 10^{23}$ ),  $ASS$  ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) es el área superficial específica y  $C_s$  ( $\text{g L}^{-1}$ ) es la concentración del sólido de la suspensión.

La densidad de carga superficial relacionada con la interacción de iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  se determinó con la ecuación 20 (Lützenkirchen et al., 2012):

$$\sigma_H = F * \left( \frac{C_b * (V_b - V_d)}{ASS * C_s * V} \right) \quad (20)$$

Donde  $\sigma_H$  ( $\text{C m}^{-2}$ ) es la densidad de carga,  $F$  es la constante de Faraday ( $96,487 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $C_b$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) es la concentración del NaOH,  $V_b$  (L) es el volumen de NaOH adicionado al blanco,  $V_d$  (L) es el volumen adicionado a la suspensión,  $ASS$  ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) es el área superficial específica,  $C_s$  ( $\text{g L}^{-1}$ ) es la concentración del sólido en la solución y  $V$  (L) es el volumen inicial de la suspensión.

#### **6.10. Modelación hidrogeoquímica.**

Los resultados obtenidos mediante las pruebas de adsorción en función del pH y la fuerza iónica, el área superficial específica y las titulaciones potenciométricas, fueron utilizados para desarrollar el modelo de adsorción para la resina RPD con Cr(VI) y As(V) tomando como base el modelo de complejación superficial CD-MUSIC, modelo que se encuentra incorporado en el programa hidrogeoquímico PHREEQC. Las constantes de protonación de los sitios activos se obtuvieron utilizando el programa Protokit; las constantes de complejación de los iones presentes en la solución, las cargas de los planos en el modelo de Stern extendido y las capacitancias fueron optimizados por medio del programa PEST con la finalidad de representar el modelo lo mejor posible a los datos experimentales.

Para la elaboración de los modelos utilizando los programas PHREEQC, Protokit y PEST acoplados, como primer paso se elaboraron 2 archivos de entrada para el programa PHREEQC en el editor de textos Notepad++; uno referente a la modelación de As(V) con la resina RPD y el segundo para la modelación con Cr(VI) y la resina RPD, estos archivos se encuentran en el apéndice 1.

Los archivos de entrada de PHREEQC están divididos en diferentes secciones con palabras clave y sus respectivos identificadores los cuales se muestran en el apéndice 2.

Para la modelación tanto con As(V) como con Cr(VI) se consideraron dos sitios activos presentes en una sola superficie, siendo estos definidos en la sección de

SURFACE\_MASTER\_SPECIES; el grupo funcional de cada sitio, así como su representación en el archivo de entrada de acuerdo con la sintaxis de PHREEQC se muestra en la figura 22.

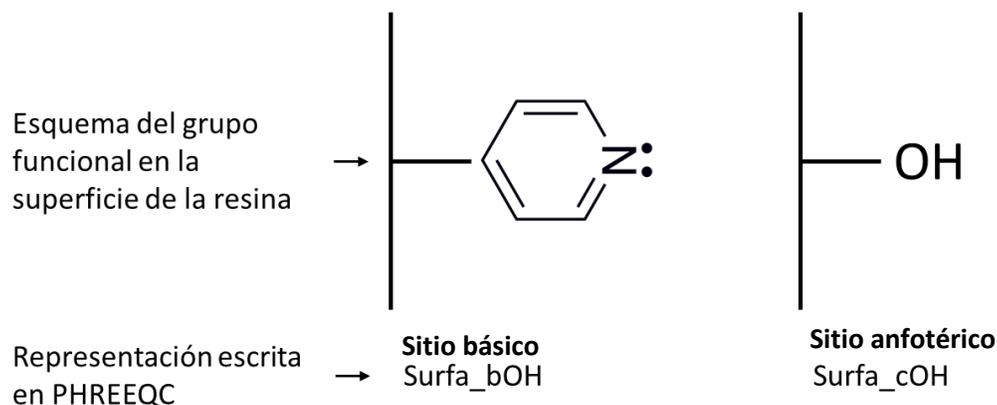


Figura 22. Sitios activos de la resina y su representación en PHREEQC.

En el caso de la piridina y su representación en PHREEQC, de acuerdo con la sintaxis del programa ésta se representa como un OH; sin embargo, su comportamiento como piridina se intenta emular con las constantes de disociación. Definidos los sitios activos en el archivo de entrada, en la sección de SURFACE\_SPECIES se definieron las reacciones de protonación y las reacciones de complejación de los analitos de interés y el electrolito soporte, a cada reacción se le definió el  $\log K$  y el cambio de la carga en los tres planos relacionados al modelo de Stern avanzado, utilizando el identificador *-cd\_music* (véase sección 6.7, tabla 11 y 13). El valor de los  $\log K$  para las constantes de disociación fue estimado utilizando el programa Profit y los datos de las titulaciones potenciométricas; para el caso de los valores de los  $\log K$  de las reacciones de complejación entre los analitos de interés y el electrolito soporte fueron estimados utilizando el programa PEST, junto con la revisión de literatura. Los valores iniciales de la distribución de la carga en los tres planos del modelo fueron definidos con base a la revisión bibliográfica junto con una optimización usando el programa PEST (Antelo, Avena, Fiol, López, & Arce, 2005; Kersten et al., 2014; Xie et al., 2015).

Para emular los experimentos de adsorción de As(V) y Cr(VI) con la resina RPD en función del pH y de la fuerza iónica en el archivo de entrada de PHREEQC, se utilizaron las bases de datos WATEQ4F y MINTEQ respectivamente, bases de datos utilizadas amplia y exitosamente para el modelamiento de As y Cr (Guo & Tian, 2013; Halim, Short, Scott, Amal, & Low, 2005). En cada modelo se consideraron diferentes criterios respecto al archivo

de entrada de As(V) y de Cr(VI). En la tabla 4 se muestra un resumen del diseño de los archivos de entrada.

**Tabla 4. Diseño de los archivos de entrada para la adsorción de As(V) y Cr(VI) en RPD.**

Resina	RPD	ASS (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	951	Peso de la resina (g)	0.1	
<b>Analito</b>						
<b>[As(V)] = 1.3 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup></b>			<b>[Cr(VI)] = 1.9 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup></b>			
<b>Número del bloque de datos en el archivo de entrada del apéndice 1</b>			<b>Número del bloque de datos en el archivo de entrada del apéndice 1</b>			
	<b>Fuerza iónica fijada con NaNO<sub>3</sub> (mol L<sup>-1</sup>)</b>			<b>Fuerza iónica fijada con NaNO<sub>3</sub> (mol L<sup>-1</sup>)</b>		
<b>pH</b>	<b>0.01 M</b>	<b>0.05 M</b>	<b>0.1 M</b>	<b>0.01 M</b>	<b>0.05 M</b>	<b>0.1 M</b>
<b>2</b>	1	12	23	1	12	23
<b>3</b>	2	13	24	2	13	24
<b>4</b>	3	14	25	3	14	25
<b>5</b>	4	15	26	4	15	26
<b>6</b>	5	16	27	5	16	27
<b>7</b>	6	17	28	6	17	28
<b>8</b>	7	18	29	7	18	29
<b>9</b>	8	19	30	8	19	30
<b>10</b>	9	20	31	9	20	31
<b>11</b>	10	21	32	10	21	32
<b>12</b>	11	22	33	11	22	33
<b>Nota</b>	En cada bloque de datos se definió una solución y una superficie de reacción con dos tipos de sitios activos como los mostrados en la figura 22.			Para este modelo se consideró una sola superficie dos tipos de sitios activos como los mostrados en la figura 22 que va reaccionar con las diferentes soluciones definidas en cada bloque de datos.		

En el caso del archivo de entrada de As(V), se consideraron 33 bloques de datos incluyendo, cada uno de ellos, una superficie que se define con la palabra clave SURFACE, y una solución que se define con la palabra clave SOLUTION; estos 33 bloques se distribuyen en tres secciones (representativo de tres fuerzas iónicas evaluadas) con 11 bloques cada sección, que emulan los 11 viales en contacto con la resina a una concentración de As(V) fija, un valor de pH por vial dentro de un intervalo de 2 a 12 y una misma concentración de NaNO<sub>3</sub>. Este procedimiento se basó en la teoría de que, con el incremento del pH, la superficie se va modificando a causa de la sustitución de cloros (Cl) (cloros provenientes del 4-cloruro de vinilbencilo que no fueron sustituidos por la piridina

inicialmente, véase figura 18) que no reaccionaron por grupos OH de la solución (figura 23), incrementando por lo tanto estos sitios activos hasta llegar a un valor máximo a un pH de 12, por lo que cada superficie, dentro de los once valores de pH, presenta una concentración de sitios activos diferente que aumenta gradualmente conforme incrementa el pH.

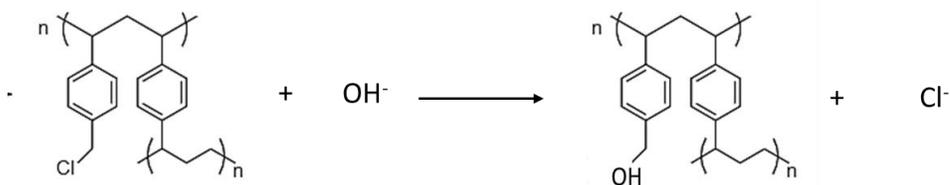


Figura 23. Sustitución de cloro por iones hidroxilo.

En el caso del modelamiento con Cr(VI), en donde los datos experimentales presentaron un comportamiento distinto a los de As(V), el modelo se creó considerando una sola superficie con la concentración más alta de sitios activos utilizada en el modelo de As(V) (es decir, una concentración máxima fija de sitios activos), la cual va estar en contacto con 33 soluciones divididas en 3 secciones para cada una de las fuerzas iónicas utilizadas, donde cada sección cuenta con 11 soluciones que representan los 11 viales usados durante el experimento, todos con una concentración de Cr(VI) definida, pero un valor de pH diferente en el intervalo de 2 a 12.

En el bloque de datos de la palabra clave SURFACE, independientemente del oxianión con el que se trabajó, se incluyó la concentración de cada uno de los dos sitios activos definidos previamente como parte de una sola superficie (las unidades de la concentración en "sitios  $\text{nm}^{-1}$ " se definen con el identificador *-site\_units*), el área superficial específica en unidades de  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , la masa de la resina en g, y se definió el modelo mecánico a utilizar con el identificador *-cd\_music*, el cual indica que la superficie sigue este el modelo CD-MUSIC. El identificador *-capacitance* indica los valores de las capacitancias para el plano 1 y 2 del modelo, en unidades de  $\text{F m}^{-2}$ . Las soluciones que se definieron en la sección de SOLUTION se conformaron de la temperatura, el pH, la concentración de As(V) y la concentración del electrolito soporte en  $\text{mol L}^{-1}$ .

Una vez terminada la parte del archivo de entrada referente a la definición de los grupos funcionales, las reacciones involucradas, así como la estructura referente a la parte de las superficies y soluciones, se utilizó la palabra clave SELECTED\_OUTPUT para crear el

archivo de salida en el cual se imprimieron los resultados del cálculo del porcentaje de remoción, ya sea de As(V) o Cr(VI) de acuerdo a lo especificado en la palabra clave USER\_PUNCH. El bloque de datos de USER\_PUNCH, junto con el archivo creado en el bloque de la palabra clave SELECTED\_OUTPUT, se utilizó para el funcionamiento del programa PEST en la estimación de las constantes.

Las soluciones y las superficies fueron puestas a reaccionar usando la palabra clave USE SOLUTION, USE SURFACE y EQUILIBRIUM PHASES. Posteriormente, y después del equilibrio de las mismas, el porcentaje de remoción del analito de interés (As(V) o Cr(VI)) se calculó y se graficó en función del pH con ayuda de la palabra clave USER\_GRAPH.

Las constantes de disociación ácidas de cada grupo funcional se obtuvieron empleando el programa Protovit. Para la obtención de las constantes, el volumen de NaOH y pH obtenidos de las titulaciones potenciométricas fueron el archivo de entrada del programa. En la interfaz del programa se seleccionó el número de sitios presentes en la superficie (2 sitios) y tipo de sitios activos (un sitio anfotérico y un básico). Posteriormente se seleccionó el modelo de complejación superficial, el cual fue el modelo de la capa difusa, se especificó el área superficial específica, se seleccionó el modelo de coeficiente de actividad, el cual se basó en el modelo extendido de Debye Huckel, se escribió un valor inicial esperado para las constantes y se corrió el programa. Finalmente, se seleccionaron las constantes que más se ajustaron a los datos experimentales.

Para la obtención de las constantes de complejación, junto con la optimización de las capacitancias y la distribución de las cargas en los planos de la superficie, se utilizó el programa PEST. Este programa funcionó ejecutando tres archivos en coordinación con PHREEQC para cada modelo: el archivo plantilla, el archivo control y el archivo de instrucciones (apéndice 3). Como primer paso se verificó que los archivos de entrada de PHREEQC tanto para As(V) y Cr(VI) corrieran adecuadamente sin mostrar errores; una vez verificado, se creó el archivo plantilla con extensión *.tpl*, este archivo es una copia de los archivos de entrada de PHREEQC, con la diferencia que en la primera línea del archivo se inició con la oración "ptf @" y los parámetros por estimar se reemplazaron por un delimitador @Kn @ (donde n = 1,2,3 ....n, dependiendo del número de parámetros estimados). Posterior a la elaboración del archivo plantilla, se creó el archivo control con extensión *.pst*. Este archivo empieza con la oración "pcf." Básicamente en él se describen los valores iniciales de los parámetros a estimar, junto con los límites superiores e inferiores del intervalo donde se puede encontrar, y los datos experimentales con los cuales se van a

comparar los resultados salientes de la ejecución de PEST con PHREEQC. El archivo de instrucciones con extensión *.ins* inició con la oración "pif \$". Este archivo dirigió a PEST hacia el archivo generado en PHREEQC entre la sección `SELECTED_OUTPUT` y `USER_PUNCH`, en donde se imprimieron los valores del porcentaje de adsorción con la finalidad de realizar las comparaciones entre éstos, que fueron generados por la combinación de la ejecución de PEST con PHREEQC, y los valores experimentales descritos en el archivo control.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 7.1. Síntesis de las resinas hiper-entrecruzadas macroporosas.

Las resinas sintetizadas se obtuvieron en forma de esfera con un diámetro promedio de aproximadamente 1 mm. La figura 24 muestra las imágenes de las resinas obtenidas.

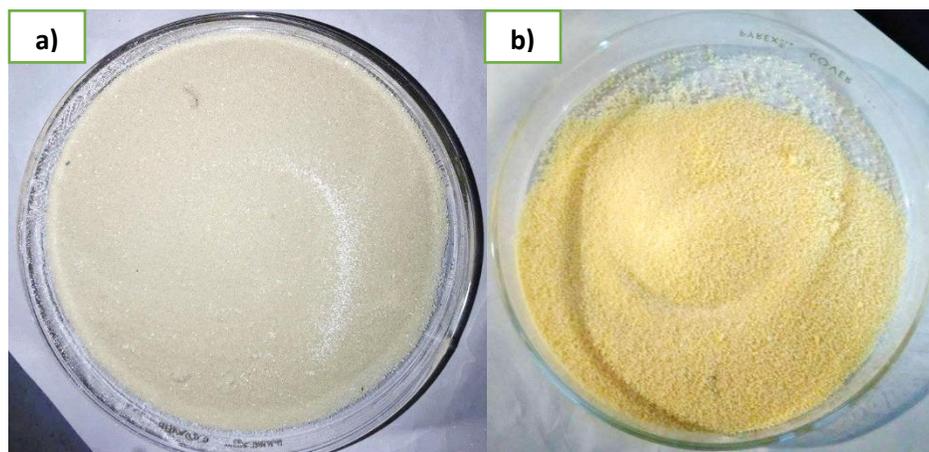


Figura 24.- Resinas hiper-entrecruzadas macroporosas: a) funcionalizada con piridina (RPD) y b) funcionalizada con propanosulfona (RPS).

Varios factores influyeron en el tamaño de las esferas, como la densidad y la viscosidad de la fase continua y fase dispersa, la tensión interfacial, el tipo y la concentración del agente de suspensión, el tipo de propela utilizada, así como la velocidad de agitación mecánica durante la reacción; sin embargo, el factor que pudo tener mayor influencia es la velocidad de agitación, a la cual la fase orgánica fue adicionada a la fase acuosa. Mientras más rápida sea la agitación de la fase acuosa al momento de adicionar la fase orgánica, más pequeña son las esferas que se forman, debido a que las gotas de la fase orgánica se rompen en gotas muchos más pequeñas por la agitación mecánica a la que son sometidas (Jahanzad, Sajjadi, & Brooks, 2005).

### 7.2. Estudios con microscopía electrónica de barrido.

Las micrografías tomadas por el microscopio electrónico de barrido para los tres tipos de resinas sintetizadas, usando tolueno como porógeno, se muestran en la figura 25. El precursor y los dos tipos de resinas tuvieron un diámetro promedio de 0.95 mm. Se observa que en todos los casos las resinas presentan una forma esférica uniforme, lisa, con algunas impurezas sobre la superficie. Por otro lado, las resinas funcionalizadas presentan una estructura más compacta en comparación con el precursor. En el interior de la resina, para

los tres tipos se observa la presencia de mesoporos de un diámetro promedio de 1.54  $\mu\text{m}$  distribuidos uniformemente en toda la resina.

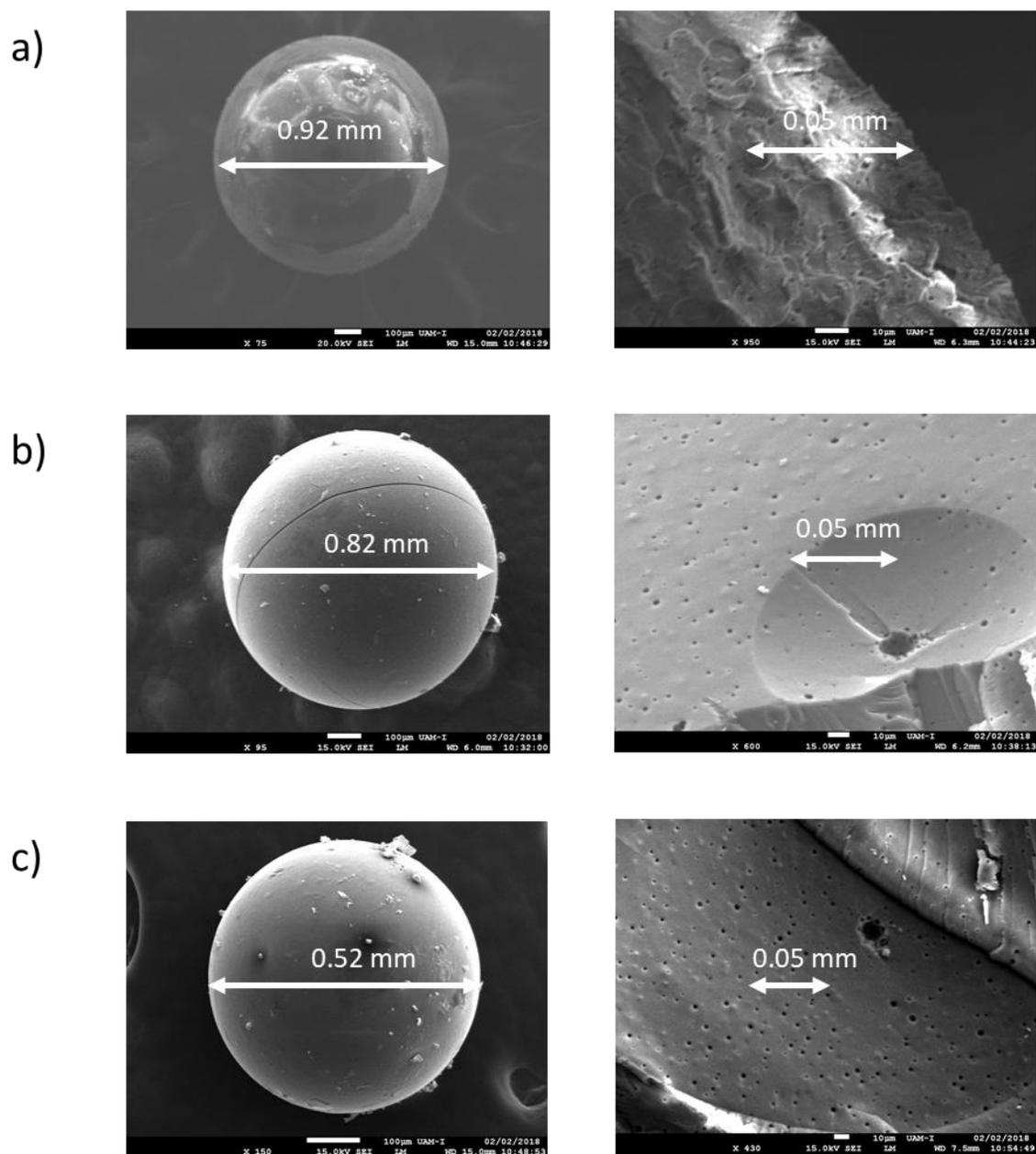


Figura 25. Micrografías de resinas por microscopia electrónica de barrido: a) precursor, b) resina funcionalizada con piridina (RPD) y c) resina funcionalizada con propanosulfona (RPS).

La presencia de este tipo de mesoporos, así como probablemente de microporos, puede deberse al tipo de porógeno (tolueno) utilizado durante la síntesis. Cuando el porógeno es

termodinámicamente compatible con la red del polímero incipiente, la separación de las fases ocurre mucho más lentamente durante la polimerización, lo cual permite generar una estructura más estable teniendo como resultado la formación de resinas con un diámetro de poro menor, superficies más compactas y lisas en las resinas, así como áreas superficiales mucho más grandes. El uso de tolueno como único porógeno, ha mostrado la formación de microporos y mesoporos, así como la obtención de áreas superficiales grandes y superficies lisas y compactas (Macintyre & Sherrington, 2004), lo cual muestra una similitud con las características obtenidas de las resinas sintetizada.

### 7.3. Determinación de área superficial específica (ASS) por el método de EGME.

Las áreas superficiales específicas obtenidas para la resina RPD y RPS se muestran en la tabla 5. En ambos casos el ASS fue alta, lo cual es consistente con diversos autores que han trabajado con resinas hiperentrecruzadas; éstos han reportado valores superiores a  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , determinada mediante el método de BET (Kuang, Liu, & Huang, 2017; Zhang, Li, Sun, & Li, 2013). La resina RPD presentó un valor ligeramente mayor en comparación con la resina RPS; esta disminución en el valor del ASS puede ser debido a la estructura de la sulfobetaina, ya que puede generar interacciones internas dentro de la estructura que disminuyan la disponibilidad para interactuar con las moléculas del disolvente polar. Algunos autores han reportado la disminución del ASS posterior a haber insertado la estructura de la sulfobetaina al material precursor (Yu et al., 2016).

**Tabla 5. Área superficial específica determinada por el método EGME.**

Tipo de resina	ASS ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
RPD	951
RPS	822

Un valor alto de área superficial puede ocasionarse por la presencia de una gran cantidad de poros en la resina. Diversos autores reportaron la presencia de microporos y mesoporos en resinas hiper-entrecruzadas, lo cual contribuye a la obtención de ASS elevadas (Shen et al., 2008; Wang et al., 2015). El uso de un método para la determinación del ASS por adsorción de un gas inerte, como es el caso del nitrógeno usado por varios autores, difiere del método de adsorción de un líquido polar como es el caso del EGME; sin embargo, éste último ha mostrado resultados confiables y algunas ventajas en comparación con el método de adsorción de  $\text{N}_2$ . Los métodos por adsorción de líquidos polares, como es el caso del método por EGME, presentan valores superiores debido a que el sólido se hincha cuando

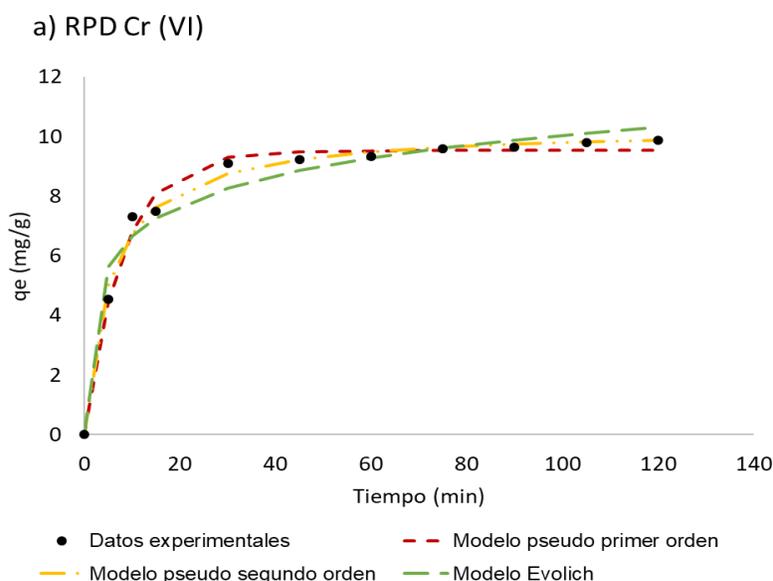
éste está sumergido en el líquido, lo cual permite que los sitios activos que se encuentran en los poros o capas internas del material se encuentren más accesibles para la determinación del ASS, y la medición es más realista para condiciones de adsorción en suspensión líquida. Otras ventajas que presentan este tipo de métodos es su bajo costo, se necesita un menor tiempo para la determinación del ASS, así como menor número de personal especializado (Arnepalli, Shanthakumar, Hanumantha Rao, & Singh, 2008; Yukselen & Kaya, 2006).

#### 7.4. Cinéticas de adsorción.

Las cinéticas de adsorción para ambas resinas y ambos tipos de oxianiones se analizaron por medio de los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y el modelo de Elovich con la finalidad conocer la velocidad de remoción y de tener un mejor entendimiento acerca del proceso de adsorción de los oxianiones de cromo y arsénico.

##### 7.4.1. Cinéticas de adsorción para cromo.

Los datos experimentales obtenidos de las cinéticas para las resinas RPD y RPS con Cr(VI), así como los tres diferentes modelos utilizados para analizar los datos, junto con sus constantes cinéticas, se muestran en la figura 26 y tabla 6. En la figura 26 se observa que el proceso de adsorción de cromo para ambos tipos de resinas se completa en un corto periodo de tiempo en las condiciones establecidas.



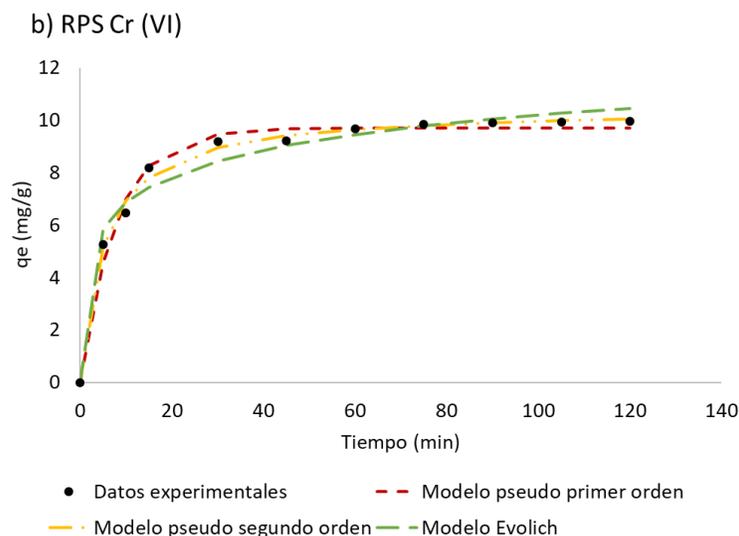


Figura 26. Cinéticas de adsorción con Cr(VI) para las resinas a) RPD y b) RPS.

De los tres modelos utilizados para analizar la cinética de adsorción de cromo, se observa que el modelo de pseudo segundo orden presenta un coeficiente de correlación más elevado, ajustándose mejor a los datos experimentales, en ambos tipos de resinas, seguido del modelo de pseudo primer orden y al final el modelo de Elovich.

Tabla 6. Constantes cinéticas con Cr(VI) para las resinas RPD y RPS.

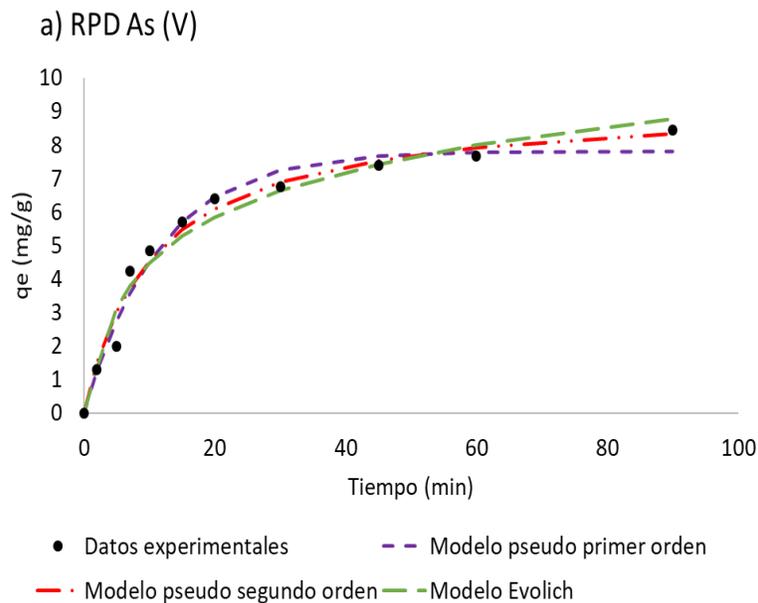
	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden		Elovich	
	Constante	Valor	Constante	Valor	Constante	Valor
RPD	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	9.5242	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	10.3138	$b$ (g mg <sup>-1</sup> )	0.6844
	$k_1$ (1/min)	0.1261	$k_2$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.0183	$a$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	13.59087
	$R^2$	0.9896	$R^2$	0.9923	$R^2$	0.9691
	$\chi^2$	0.1067	$\chi^2$	0.0786	$\chi^2$	0.3676
RPS	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	9.5964	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	10.4675	$b$ (g mg <sup>-1</sup> )	0.0693
	$k_1$ (1 min <sup>-1</sup> )	0.1272	$k_2$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.01876	$a$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	16.4764
	$R^2$	0.9869	$R^2$	0.9952	$R^2$	0.9784
	$\chi^2$	0.1368	$\chi^2$	0.5	$\chi^2$	0.225

Debido que los datos experimentales se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden, se asume que la adsorción de Cr(VI) en ambos tipos de resinas a las condiciones establecidas ocurre con una interacción fuerte entre los sitios activos de la superficie y los oxianiones de cromo, similar a una quimisorción, involucrando el compartimiento o intercambio de electrones entre el adsorbato y el adsorbente (Ho & McKay, 1999).

Este dato, junto con la poca variación en la adsorción de cromo al variar la fuerza iónica de la solución a un pH de 2, soporta la teoría de que existe una interacción muy fuerte, similar a una quimisorción. El modelo de Elovich también considera una quimisorción en una superficie fuertemente heterogénea, similar al modelo de pseudo segundo orden; sin embargo, **el modelo de Elovich se ajusta mejor cuando en la cinética de adsorción no se llega al equilibrio de manera rápida** (Plazinski, Rudzinski, & Plazinska, 2009).

#### 7.4.2. Cinéticas de adsorción para arsénico.

Los resultados obtenidos para las cinéticas de adsorción de As(V) para las resinas RPD y RPS junto con los modelos cinéticos utilizados para su análisis se muestran en la figura 27, así como las constantes cinéticas obtenidas se muestran en la tabla 7.



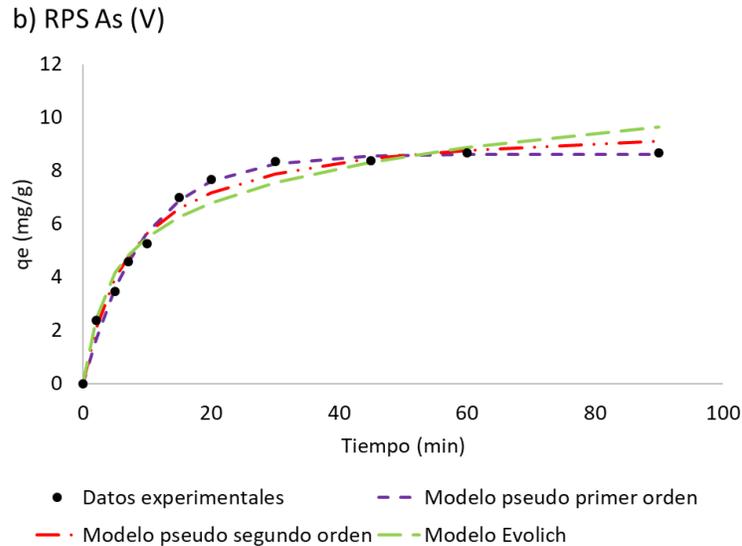


Figura 27. Cinéticas de adsorción con As(V) para las resinas a) RPD y b) RPS.

Los resultados obtenidos respecto al As se comportaron ligeramente diferente a los resultados obtenidos con Cr. De acuerdo con los modelos utilizados, para los resultados obtenidos de la resina RPD se observa que los coeficientes de correlación obtenidos en los tres modelos se encuentran muy cercano a un valor de 0.97, siendo el modelo de pseudo segundo orden el que presenta el valor más alto, seguido del modelo de pseudo primer orden y al final el modelo de Elovich. Dado la cercanía que existe entre los valores del coeficiente de correlación y el valor  $\chi^2$  de para los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden es difícil definir cual se ajusta mejor, sin embargo, los parámetros para el modelo de pseudo segundo orden son ligeramente mayores, lo que indica una mayor inclinación a ajustarse este modelo que implica una quimisorción.

Por otro lado, la cinética de adsorción de As(V) empleando la resina RPS presentó un comportamiento diferente, en el cual, de acuerdo con los coeficientes de correlación obtenidos de los tres modelos, el modelo de pseudo primer orden presentó el coeficiente de correlación más alto, seguido del modelo de pseudo segundo orden y al final el modelo de Elovich.

**Tabla 7.- Constantes cinéticas con As(V) para las resinas RPD y RPS.**

	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden		Elovich	
	Constante	Valor	Constante	Valor	Constante	Valor
RPD	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	7.8193	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	9.2894	$b$ (g mg <sup>-1</sup> )	0.51095
	$k_1$ (1/min)	0.08668	$k_2$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.01029	$a$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1.93615
	$R^2$	0.97637	$R^2$	0.9788	$R^2$	0.97033
	$\chi^2$	0.20648	$\chi^2$	0.18521	$\chi^2$	0.25923
RPS	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	8.61171	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	9.85164	$b$ (g mg <sup>-1</sup> )	0.52872
	$k_1$ (1/min)	0.10702	$k_2$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.01357	$a$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	3.4328
	$R^2$	0.99135	$R^2$	0.98482	$R^2$	0.95982
	$\chi^2$	0.08356	$\chi^2$	0.1466	$\chi^2$	0.3883

El modelo de pseudo primer orden se basa en la suposición de que el cambio en la velocidad de consumo del adsorbato con el tiempo es directamente proporcional a la diferencia con la concentración de saturación y la cantidad del adsorbato consumido con el tiempo (Vimonses, Lei, Jin, Chow, & Saint, 2009), lo cual indica que el mecanismo de adsorción de la resina RPS se asemeje más a una fisisorción que a una quimisorción. Este resultado es soportado por los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción en función del pH y de la fuerza iónica, en el cual se observa que, en valores de pH básicos, conforme la fuerza iónica de la solución aumenta, la capacidad de adsorción de la resina se ve afectada, disminuyendo la cantidad de arsénico removido, lo cual sugiere que el mecanismo de adsorción predominante es una fisisorción.

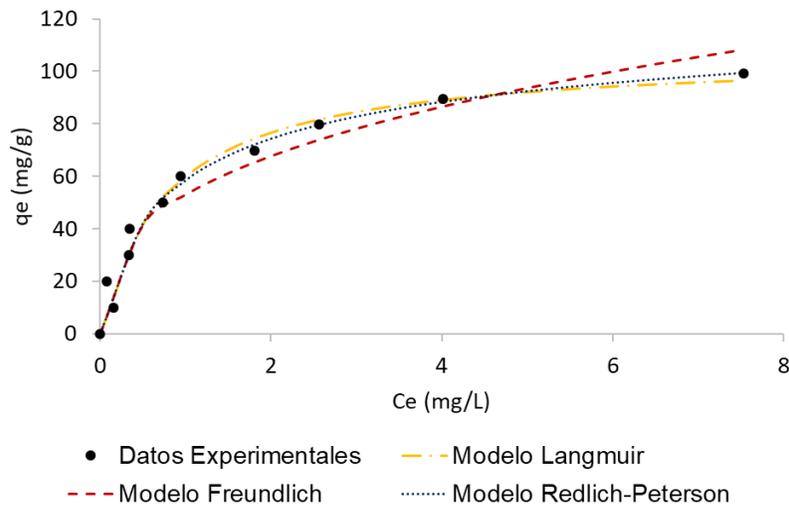
## 7.5. Isotermas de adsorción y modelos empíricos.

Las resinas fueron analizadas por medio de isotermas de adsorción, con el objetivo de conocer su comportamiento de adsorción de los oxianiones cromato y arseniato, así como para tener un mejor entendimiento del mecanismo involucrado usando los modelos empíricos no linealizados de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson.

### 7.5.1. Capacidad de adsorción de cromo.

Los resultados obtenidos respecto a la capacidad de adsorción de cromato para la resina RPD y RPS, así como las constantes obtenidas de los modelos empíricos utilizados para analizar los datos experimentales, se muestran en la figura 28 y tabla 8.

a) RPD Cr (VI)



b) RPS Cr (VI)

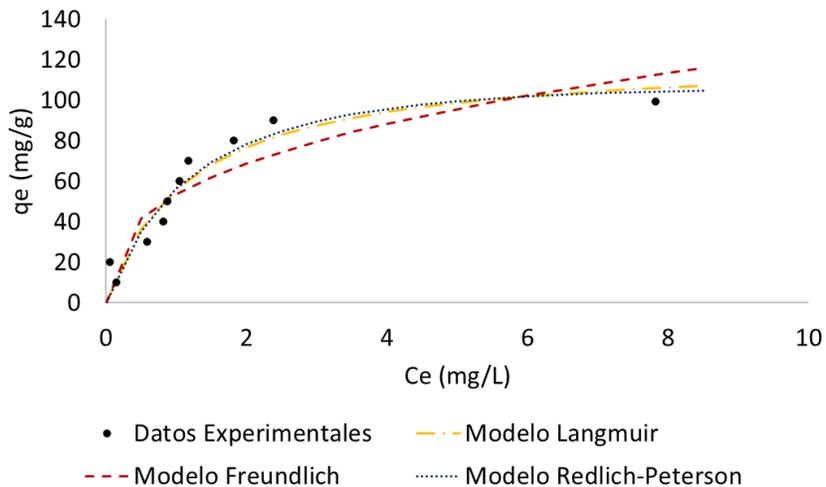


Figura 28. Isothermas de adsorción con Cr(VI) para las resinas a) RPD y b) RPS.

De los tres modelos analizados, el modelo de Langmuir y el modelo de Redlich-Peterson son los que presentan una mayor correlación con los datos experimentales. De acuerdo con el modelo de Langmuir, para la resina RPD y RPS se obtuvo una capacidad máxima de remoción de 106.34 y de 121.80 mg de Cr(VI) por g de resina, respectivamente, la cual es superior a otros materiales que fueron estudiados para la eliminación de Cr(VI), como una resina de quitosano magnética entrecruzada con etilendiamina ( $Q_{max}= 51.8$  mg/g) (X. Hu et al., 2011) y compuestos sintetizados tipo hidrotalcita ( $Q_{max}= 29$  mg/g) (Ramos-Ramírez, Ortega, Soto, & Gutiérrez, 2009).

**Tabla 8. Constantes de las isotermas para la adsorción de Cr(VI) a 25 °C.**

	Modelo Langmuir		Modelo Freundlich		Modelo Redlich peterson	
RPD	$Q_{\max}$ (mg/g)	106.34	$K_F$	52.903	$K_R$ (L/g)	169.88
	$b$ (L/mg)	1.28	$n$	2.825	$a_R$ (1/mg)	1.902
	$R^2$	0.974	$R^2$	0.947	$g$	0.90
	$\chi^2$	30.525	$\chi^2$	63.9897	$R^2$	0.977
					$\chi^2$	30.82
RPS	$Q_{\max}$ (mg/g)	121.80	$K_F$	53.517	$K_R$ (L/g)	90.725
	$b$ (L/mg)	0.85	$n$	2.771	$a_R$ (1/mg)	0.616
	$R^2$	0.941	$R^2$	0.870	$g$	1.09
	$\chi^2$	71.302	$\chi^2$	156.994	$R^2$	0.949
					$\chi^2$	61.408

En la isoterma de Langmuir se considera que los iones pueden ser química o físicamente adsorbidos en una monocapa con un número finito de sitios activos, en el cual cada sitio adsorbe un solo ion, todos los sitios son equivalentes energéticamente y no existe interacción entre ellos. Por otro lado, la isoterma de Redlich-Peterson es utilizada para reducir las inexactitudes entre Langmuir y Freundlich; el valor de  $g$  indica si la isoterma presenta características más parecidas, ya sea del modelo de Langmuir ( $g$  es igual a 0 o 1) o de Freundlich ( $g$  es mayor 0 y menor a 1). Para ambas resinas el valor de la constante  $g$  es muy cercano a 1, lo cual concuerda con presentar más características de la isoterma de Langmuir.

La isoterma de Freundlich puede ser usada para estimar la intensidad de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato. El valor de  $n$  del modelo se relaciona con la distribución de los iones unidos a la superficie. Cuando el valor de  $n$  se encuentra entre 1 y 10 representa una adsorción favorable (Ramos-Ramírez et al., 2009). En el caso de las resinas RPD y RPS se obtuvieron valores semejantes de 2.82 y 2.77 respectivamente, lo cual indica una adsorción favorable y con intensidades de adsorción muy similares entre ambos tipos de resinas.

### 7.5.2. Capacidad de adsorción arsénico.

Los resultados para la adsorción de As(V) de las resinas RPD y RPS se muestran en la figura 29 y tabla 9.

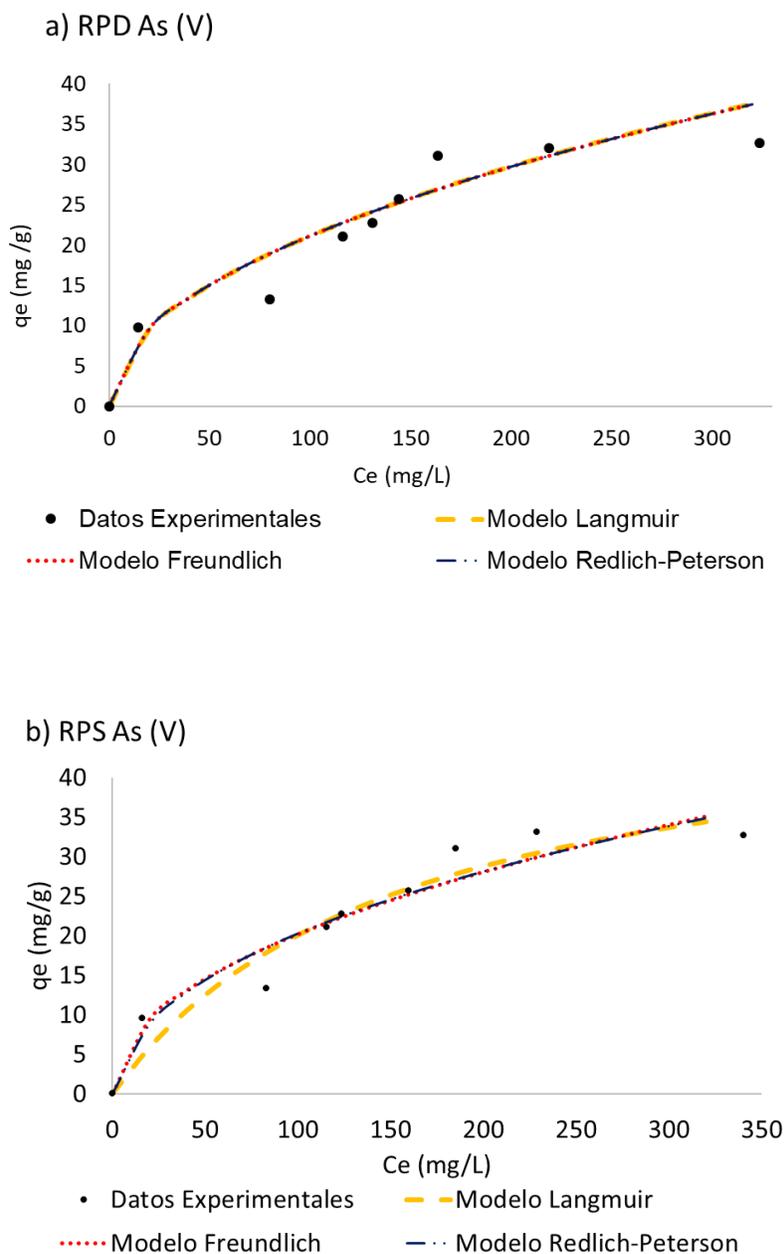


Figura 29. Isothermas de adsorción con As(V) para las resinas a) RPD y b) RPS.

Los resultados obtenidos muestran que la capacidad de adsorción de As(V) es menor en comparación con la capacidad de adsorción de Cr(VI). De acuerdo con el modelo del Langmuir, las resinas RPD y RPS muestran una capacidad máxima de adsorción de 56.10 y 50.97 mg de As(V) por g de resina, respectivamente. Otros materiales han sido utilizados para remover As(V) reportando capacidades máximas de adsorción similares a las resinas utilizadas. Un ejemplo es el caso de zeolitas sintéticas con una  $Q_{max} = 35.8$  mg/g (Chutia,

Kato, Kojima, & Satokawa, 2009) y un material a base de celulosa funcionalizada con grupos amino el cual presentó una  $Q_{max}= 75.8$  mg/g, lo cual muestra una buena capacidad de remoción en comparación de otros materiales.

**Tabla 9. Constantes de las isotermas para la adsorción de As(V) a 25 °C.**

	Modelo Langmuir		Modelo Freundlich		Modelo Redlich peterson	
RPD	$Q_{max}$ (mg/g)	56.10	$K_F$	2.18	$K_R$ (L/g)	496.80
	$b$ (L/mg)	0.01	$n$	2.03	$a_R$ (1/mg)	226.87
	$R^2$	0.92	$R^2$	0.92	$g$	0.50
	$\chi^2$	11.21	$\chi^2$	10.54	$R^2$	92.63
				$\chi^2$	9.29	
RPS	$Q_{max}$ (mg/g)	50.96	$K_F$	2.26	$K_R$ (L/g)	1.83
	$b$ (L/mg)	0.01	$n$	2.10	$a_R$ (1/mg)	0.55
	$R^2$	0.93	$R^2$	0.93	$g$	0.58
	$\chi^2$	9.62	$\chi^2$	9.63	$R^2$	0.93
				$\chi^2$	11.19	

De los modelos empíricos usados para analizar los datos experimentales, todos presentan coeficientes de correlación muy parecidos, siendo el modelo de Freundlich el que presenta el valor más alto para la resina RPD y el modelo de Redlich-Peterson para la resina RPS. Como se ha mencionado anteriormente, el modelo de Redlich-Peterson reduce las inexactitudes entre el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich, siendo el valor de  $g$  el que describe si los datos se ajustan mejor al modelo de Langmuir o de Freundlich; para las resinas RPD y RPS el valor de  $g$  es de 0.50 y 0.55, respectivamente, lo que indica que las características de adsorción son más parecidas al modelo de Freundlich, el cual representa una adsorción en una superficie heterogénea en multicapas. El valor de  $n$  para las resinas RPD y RPS es de 2.02 y 2.1 respectivamente lo cual indica una adsorción favorable, así como intensidades de adsorción muy similares.

Cuando la relación  $1/n$  es menor a 1, se asume que el mecanismo que ocurre principalmente es una quimisorción, lo cual es el caso para ambas resinas.

### 7.6. Caracterización por medio de titulaciones potenciométricas.

Por medio de las titulaciones potenciométricas a diferentes concentraciones de nitrato de sodio y empleando las dos diferentes tipos de resinas, se obtuvieron los siguientes resultados para cada una: concentración de sitios activos superficiales, densidad de carga neta por protones y el punto de carga cero en las resinas

### 7.6.1. Determinación de la concentración de sitios activos.

La concentración de sitios activos para cada tipo de resina a una concentración dada de nitrato de sodio se determinó por medio del método de Gran. En la figura 30 y 31 se muestran los gráficos de Gran, así como la curva pH- $V_{\text{NaOH}}$ , obtenidos por medio de la retrotitulación de la resina RPD y RPS, respectivamente, a tres diferentes fuerzas iónicas.

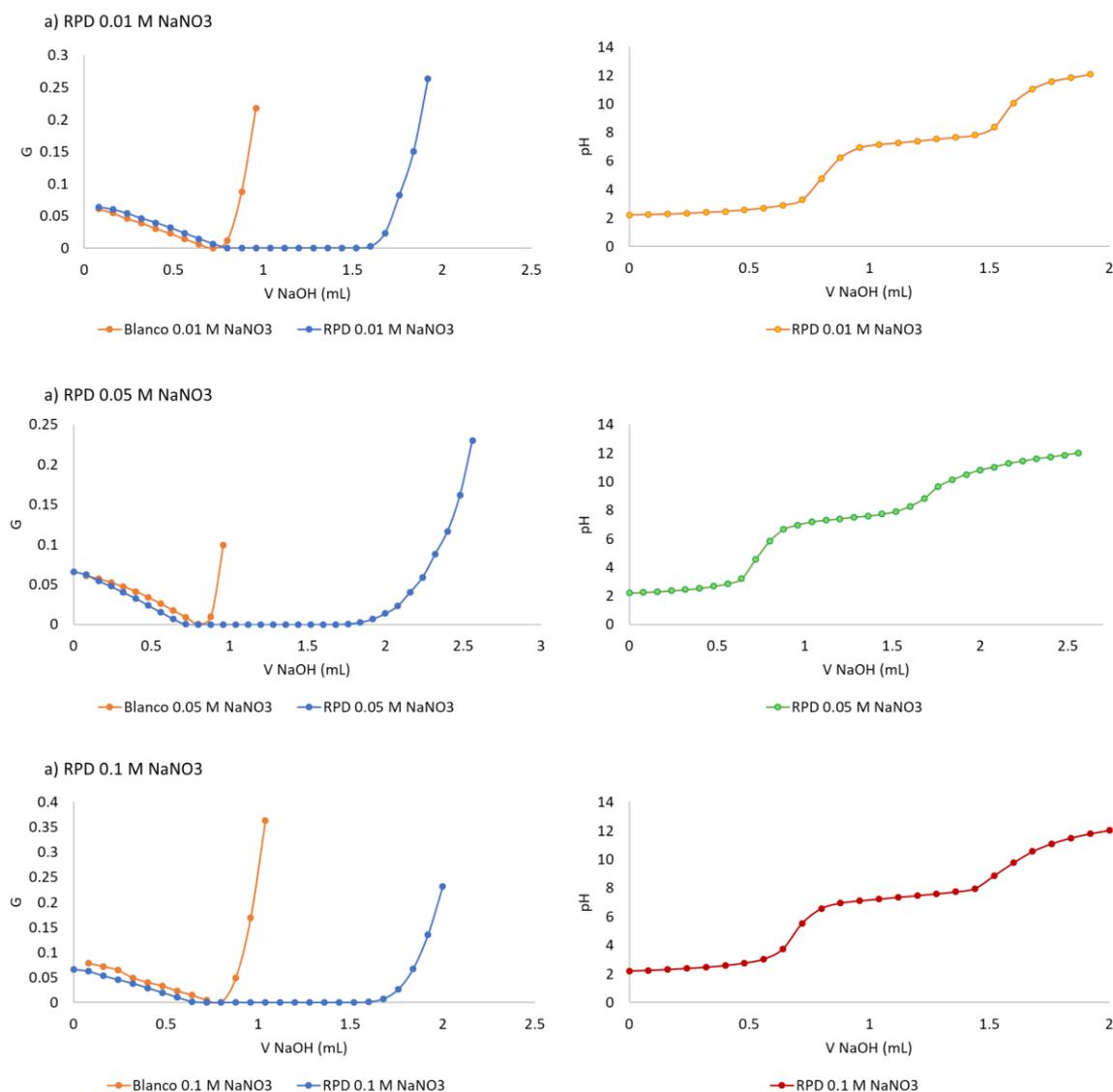


Figura 30. Gráficas del método de Gran junto con su las gráficas pH-V de la titulación para la resina RPD.

En las gráficas de Gran se observa que dentro del intervalo “buffer” referente a la suspensión, no existe una relación lineal; mientras que más allá del intervalo buffer, existe

una relación lineal referente a la cantidad de protones libres neutralizados y la cantidad de NaOH adicionado. El intervalo buffer relacionado con la resina se encuentra a partir de los puntos tangentes entre la curva G-V, con una línea recta determinada por medio de regresión lineal con los datos que presenten esta tendencia en los extremos ácidos y básico de la curva G-V y tenga un coeficiente de correlación mayor o igual a 0.99. En la tabla 10 se muestra la concentración de sitios activos junto con la densidad de sitios superficiales obtenidos para la resina RPD y RPS.

<b>Tabla 10. Concentración (H) y densidad de sitios activos (Ds) de las resinas RPD y RPS.</b>				
<b>Concentración de NaNO3 en la solución</b>				
		<b>0.01 M</b>	<b>0.05 M</b>	<b>0.1 M</b>
RPD	<b>H (mol/L)</b>	0.0077	0.01434	0.0096
	<b>Ds (sitios/nm2)</b>	0.2576	0.4799	0.3231
RPS	<b>H (mol/L)</b>	0.0004	0.0001	0.0039
	<b>Ds (sitios/nm2)</b>	0.017	0.005	0.1438

Diversos autores han reportado la densidad de sitios activos para diferentes minerales, como es el caso de la diatomita con una ASS de  $10.21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , en el cual, por medio de una retro titulación de dos soluciones a una concentración de 0.1 M de NaCl y 0.05 M de NaCl obtuvieron una  $D_s$  de 10.96 y 11.84 sitios/nm<sup>2</sup>, respectivamente, (S. Ma et al., 2015). Otros autores trabajaron con el óxido de grafeno para modelar la adsorción de uranio, en donde con una ASS de  $139.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , reportaron una  $D_s$  de 22.8 sitios por nm<sup>2</sup> (T. Hu, Ding, & Deng, 2016). En la literatura existen gran cantidad de trabajos en los cuales han determinado la densidad de sitios activos a minerales para fines de modelar la adsorción de diversos contaminantes por medio de modelos complejación superficial; sin embargo, en la actualidad no han reportado la densidad de sitios activos para polímeros o resinas con el mismo fin. Los resultados obtenidos de las resinas RPD y RPS en comparación con los resultados citados previamente para minerales muestran una diferencia de aproximadamente 10 veces más pequeños, no obstante, no contamos con una referencia de su misma clase para realizar una comparación más apropiada.

La determinación de la densidad de sitios activos, por medio de titulaciones potenciométricas, se basa en la saturación de la superficie con protones, llevando ésta a condiciones ácidas, para posteriormente removerlos por medio de una base fuerte como son los iones hidroxilos. La capacidad de retener los protones va a depender de los grupos funcionales presentes en la superficie, lo que representa un primer factor que influye en la determinación de la  $D_s$ . Una  $D_s$  mucho más baja que la esperada puede explicarse por una

repulsión electrostática de los protones que puede ocurrir en condiciones de alta carga superficial, llegando así a subestimar el valor. La disminución del efecto de una alta carga superficial inicial se realiza mediante el incremento de la concentración del electrolito soporte, el cual, dependiendo del tipo de anión utilizado, suprime la carga inicial y permite incrementar la saturación de la superficie por medio de protones (Lützenkirchen, Boily, Lövgren, & Sjöberg, 2002). Otro factor que puede subestimar la cuantificación de la concentración de sitios activos principalmente en materiales porosos son los tiempos cortos que se dejan para llegar al equilibrio durante la adición de la base en la titulación, en conjunto con iones  $\text{Cl}^-$  retenidos dentro de la resina (producto de la sustitución de éste por iones  $\text{OH}^-$ ) que no permita un correcto balance de los protones entre la solución y los iones dentro de los poros, formando pares iónicos con los  $\text{H}^+$  del medio y afectando así la cuantificación real hecha por el electrodo (Kersten et al., 2014).

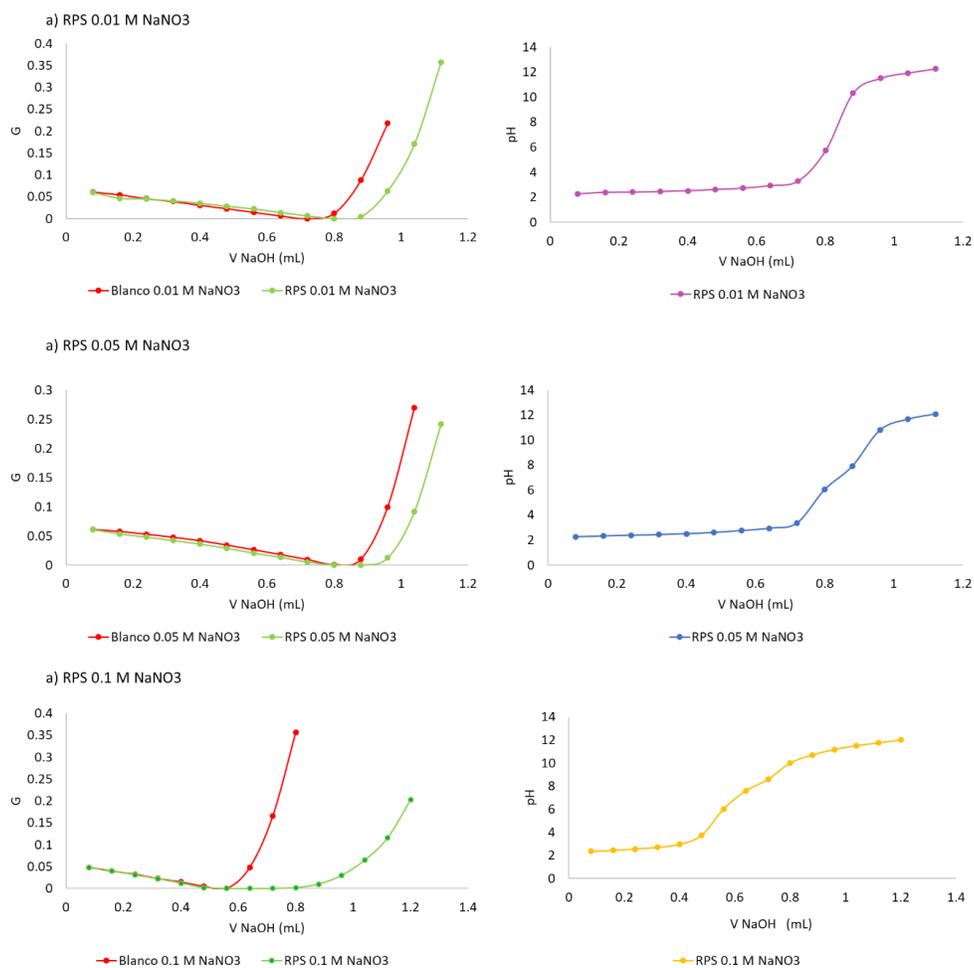


Figura 31. Gráficas del método de Gran junto con su las gráficas pH-V de la titulación para la resina RPS.

Una investigación en la cual se evaluó la variabilidad de la densidad de sitios superficiales en goethita, con respecto a la ASS y con respecto al efecto que tiene la adsorción de carbonatos, reportó que existe una relación inversa entre la capacidad de adsorción de protones y el área superficial específica; es decir, que mientras mayor sea el área superficial, menor será la capacidad de adsorción de protones, lo cual se reflejará en un valor más bajo de  $D_s$ . La  $D_s$  es un valor constante para un sólido en específico e influye en la capacidad de sorción, pero ésta puede estar sujeta a variación entre sólidos del mismo tipo (Mario Villalobos, Trotz, & Leckie, 2003). El alto valor del ASS y la baja  $D_s$  determinados en las resinas pudo originarse por condiciones experimentales no idóneas, así como también por posibles interferencias derivadas de la presencia de carbonatos.

Otro dato importante, que se observa en la tabla 9, es que existe una diferencia entre la  $D_s$  de la resina RPD y la de RPS, siendo ésta última mucho menor en comparación con la resina RPD, lo cual indica que existió un cambio en la estructura de la superficie al momento de funcionalizar la resina con propanosulfona, que originó la disminución de la capacidad de adsorber protones; este efecto se nota también en la curva pH-V de las figuras 29 y 30. La disminución de  $D_s$  en la resina RPS pudo ser causada por un incremento de la carga inicial de la resina, propiciando la repulsión de los protones por un impedimento estérico, debido a la estructura de la sulfobetaína, en donde debido a la presencia de ambas cargas en su estructura, éstas tienden a interactuar fuertemente con el incremento del pH.

#### **7.6.2. Determinación de la densidad de carga superficial neta por protones y punto de carga cero.**

Los resultados obtenidos para la cuantificación de la densidad de la carga superficial neta por protones en función del pH se muestran en la figura 32. En los gráficos se pueden observar diferentes aspectos relacionados entre la resina RPD y RPS. De los resultados obtenidos para ambas resinas, se observa un punto en común donde la densidad de carga es cero para las tres pruebas a diferentes fuerzas iónicas. Estos puntos se encuentran a un valor de pH de 3.2 y de 2.2 para las resinas RPD y RPS, respectivamente, y son denominados como punto de carga cero neta por protones ( $\text{pH}_{\text{pznpc}}$ ). Debido a que en los experimentos no existen metales o ligantes que formen complejos de esfera interna, el  $\text{pH}_{\text{pznpc}}$  es igual al punto de carga cero de la superficie ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) (Essington, 2015). Por arriba de valor del  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  para ambas resinas se observa que la densidad de carga se vuelve más negativa con diferentes comportamientos y magnitudes entre ambas resinas, lo que significa diferente estructura química en la superficie entre ambas resinas.

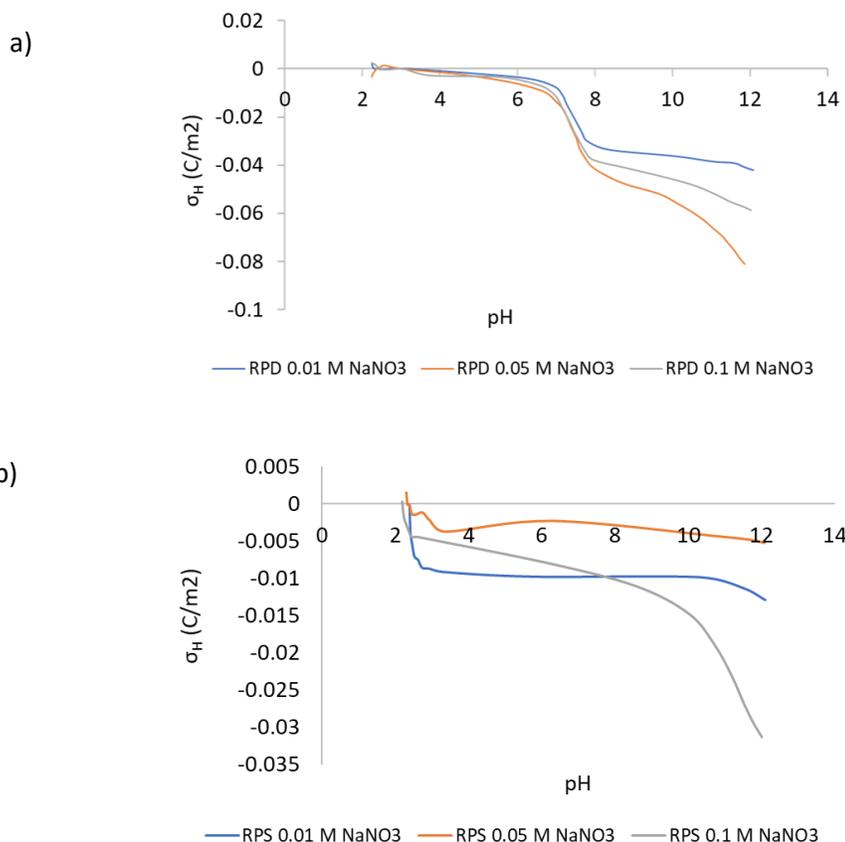


Figura 32. Densidad de carga superficial neta por protones para la resina a) RPD y b) RPS.

La presencia de una carga negativa en ambas resinas mayoritariamente a lo largo del intervalo del pH indica la presencia de grupos funcionales con una densidad de carga negativa principalmente. En la resina RPD se observa que por debajo de un pH de alrededor de 3.2, la densidad de carga de la resina empieza a ser positiva indicando la posible protonación de grupos funcionales accesibles; sin embargo, después del valor de  $pH_{pzc}$  la densidad de carga se vuelve negativa, disminuyendo gradualmente hasta un pH de 7, en el cual ésta decae rápidamente y, posteriormente, el decremento es lento. Este comportamiento, en el intervalo de pH entre 7 y 8, en el que el cambio de pH es lento pero el de la densidad de carga negativa es rápido, indica un cambio en los grupos funcionales de la resina que muy probablemente podría ser la reacción de sustitución completa de grupos  $Cl^-$  por  $OH^-$ , debido a una reacción de sustitución (véase figura 23).

Por otro lado, en los resultados obtenidos para la resina RPS no se observó mucha variación con respecto al blanco durante la titulación pero sí un comportamiento diferente

al de la resina RPD, en el cual la variación de la carga permanece casi constante. Debido a que en la resina RPS existe la presencia de grupos zwitteriónicos, como lo es la sulfobetaína dentro de su estructura, existe una parte catiónica y aniónica que pueden interactuar entre ambas partes; la fuerza de esta interacción está en función de la diferencia de cargas entre la densidad de carga de la parte aniónica y la catiónica. Un estudio en el que se analizaron las interacciones entre la parte positiva y negativa de dos grupos zwitteriónicos, entre ellos una sulfobetaína, reportó poca diferencia entre la densidades de carga del grupo catiónico y del grupo aniónico de la sulfobetaína, siendo ligeramente mayor la densidad de carga de este último, por lo que concluyeron que la poca diferencia entre las cargas dentro de la estructura de la sulfobetaína promueve una mayor y más fuerte formación de interacciones entre los grupos (Shao et al., 2014). La densidad de carga superior del grupo aniónico de la sulfobetaína junto con la presencia de los grupos OH<sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup> soportan la presencia de una carga negativa en la superficie de la resina durante un amplio intervalo del pH. Por otro lado, las interacciones entre las cargas positivas y negativas de la sulfobetaína, pueden contribuir a una menor interacción entre los iones de la solución (H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>) y los sitios activos de la superficie durante la titulación, lo cual justifica la poca variación con respecto al blanco.

### **7.7. Pruebas de adsorción en función del pH y fuerza iónica y modelamiento.**

Durante el desarrollo de los experimentos para la capacidad de adsorción en función del pH y de la fuerza iónica, un dato importante que se observó fue un descenso del pH inicial transcurrido el tiempo de contacto entre las resinas y la solución, siendo más notorio en las soluciones en equilibrio con valores de pH iniciales por arriba de 6. Este comportamiento puede ser por diferentes causas. Una razón que origine el descenso del pH puede ser debido a una sustitución del Cl<sup>-</sup> perteneciente al 4-cloruro de vinilbencilo por un grupo OH (véase figura 23). Esta sustitución se puede llevar a cabo debido a la presencia del grupo clorometil dentro de la estructura del material, ya que diversos autores han reportado a este grupo como un grupo altamente reactivo, en el cual el cloro puede ser sustituido por un grupo entrante de carácter más básico como son el caso de los hidroxilos o aminas (Luo, Guo, Wang, & Chu, 2010; H. Xu et al., 2010). En otra investigación se sintetizó una resina hiperentrecruzada usando dos tipos de isómeros de cloruro de vinilbencilo (para y meta) con la finalidad de observar con qué tipo de isómero se incrementaba la polaridad de la resina. En el caso de la resina sintetizada solamente con el isómero “*para*”, se observó que el valor de cloruros determinados en la resina fue menor que el valor teórico calculado,

contrario a la otra resina que fue sintetizada con una mezcla de isómeros “*para*” y “*meta*”, en la que el valor experimental de cloruros determinado fue mayor al calculado. También se observó que, en la resina que sólo presentaba isómeros “*para*”, la cantidad de hidroxilos presentes en la resina incrementó cuando los cloruros disminuyeron; aumento que se explicó como resultado de una sustitución nucleofílica, la cual tuvo un efecto favorable en la resina al volverse más hidrofílica (Fontanals et al., 2005).

En la figura 33 se muestran los resultados de las pruebas de adsorción de Cr(VI) para ambas resinas.

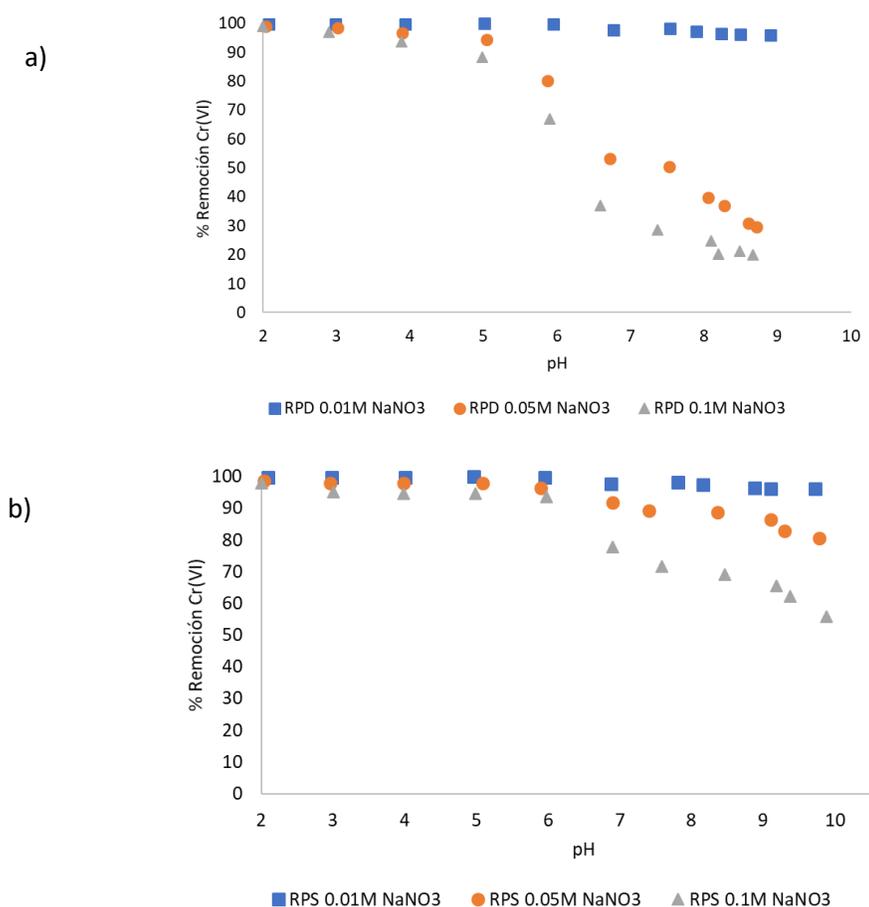


Figura 33. Adsorción de Cr(VI) a 100 ppm en función del pH y de la fuerza iónica sobre a) RPD y b) RPS.

Con respecto a la remoción de Cr(VI) en función del pH, se observa en ambos tipos de resinas que, al incrementar el pH de la solución, la capacidad de remoción de Cr(VI) disminuye, mostrando valores máximos de remoción a pH ácidos y valores mínimos a pH básicos. Por otro lado, la remoción de Cr(VI) en función de la fuerza iónica muestra que

entre los valores de pH de 2 y 4, el incremento de la concentración de  $\text{NaNO}_3$  no afecta de manera significativa la remoción de  $\text{Cr(VI)}$ ; sin embargo, para valores de pH superiores a 4, el incremento de la concentración de  $\text{NaNO}_3$  en la solución afectó la capacidad de remoción de  $\text{Cr(VI)}$ , mostrando una disminución del porcentaje de  $\text{Cr(VI)}$  adsorbido cuando la concentración de  $\text{NaNO}_3$  aumentó.

Para el modelamiento de la adsorción de  $\text{Cr(VI)}$  con la resina funcionalizada con piridina, en la tabla 11 se muestran las diferentes reacciones evaluadas, así como los diferentes datos y constantes finales obtenidos del modelamiento; también en la figura 34 se muestra un esquema representativo de las principales reacciones que podrían estar interviniendo en el proceso de adsorción y su representación en el archivo de entrada en PHREEQC. Es importante mencionar que las constantes de disociación ácida se obtuvieron con los datos de las titulaciones potenciométricas y el uso del programa Protokit, las constantes de complejación mediante el uso del programa PEST, los valores de distribución de carga junto con las capacitancias se obtuvieron de la bibliografía y fueron optimizadas usando el programa PEST.

Respecto a la concentración de sitios activos utilizados en el modelamiento, la concentración de sitios determinada experimentalmente por medio de las titulaciones potenciométricas se modificó ajustándose gradualmente con el fin de lograr los porcentajes de remoción de los oxianiones obtenidos en las pruebas de adsorción en función del pH y fuerza iónica. El ajuste de la concentración se realizó en conjunto con la modelación para  $\text{As(V)}$  y  $\text{Cr(VI)}$ , con el objetivo de coincidir en ambos casos con la misma concentración de sitios y los porcentajes de remoción experimentalmente determinada (véase sección 6.10). La concentración máxima de sitios determinada se muestra en la tabla 12.

**Tabla 11. Reacciones superficiales, valores de distribución de carga ( $\Delta z$ ) del modelo CD-MUSIC y valores de log K para el modelamiento con Cr(VI).**

Reacciones	$\Delta z_0$	$\Delta z_1$	$\Delta z_2$	log K
<b>Reacción de protonación</b>				
Surfa_bOH + H <sup>+</sup> = Surfa_bOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	0	0	6.29
Surfa_cOH + H <sup>+</sup> = Surfa_cOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	0	0	-1.9
Surfa_cOH = Surfa_cO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	-1	0	0	-14.3
<b>Formación de par iónico</b>				
Surfa_bOH + H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = Surfa_bOH <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	0.5	-1	0	12.92
Surfa_cOH + Na <sup>+</sup> = Surfa_cONa + H <sup>+</sup>	0	1	0	2.76
<b>Reacciones de adsorción</b>				
Surfa_bOH + HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> = Surfa_bOH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub> H	0.5	-0.5	0	17.35
2Surfa_bOH + CrO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> + 2H <sup>+</sup> = (Surfa_bOH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CrO <sub>2</sub>	2	-2	0	0.54
Surfa_cOH + HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = Surfa_cO <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	0.55	-1.55	0	2.52
Surfa_cOH + CrO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> = Surfa_cO <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	0.45	-1.45	0	3.02
Surfa_cOH + Surfa_bOH + HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> = (Surfa_c)O <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub> (Surfa_bOH <sub>2</sub> ) + H <sub>2</sub> O	0.38	-1.38	0	-0.98

**\*Surfa\_bOH representa la piridina en la superficie y Surfa\_cOH representa los grupos hidroxilo.**

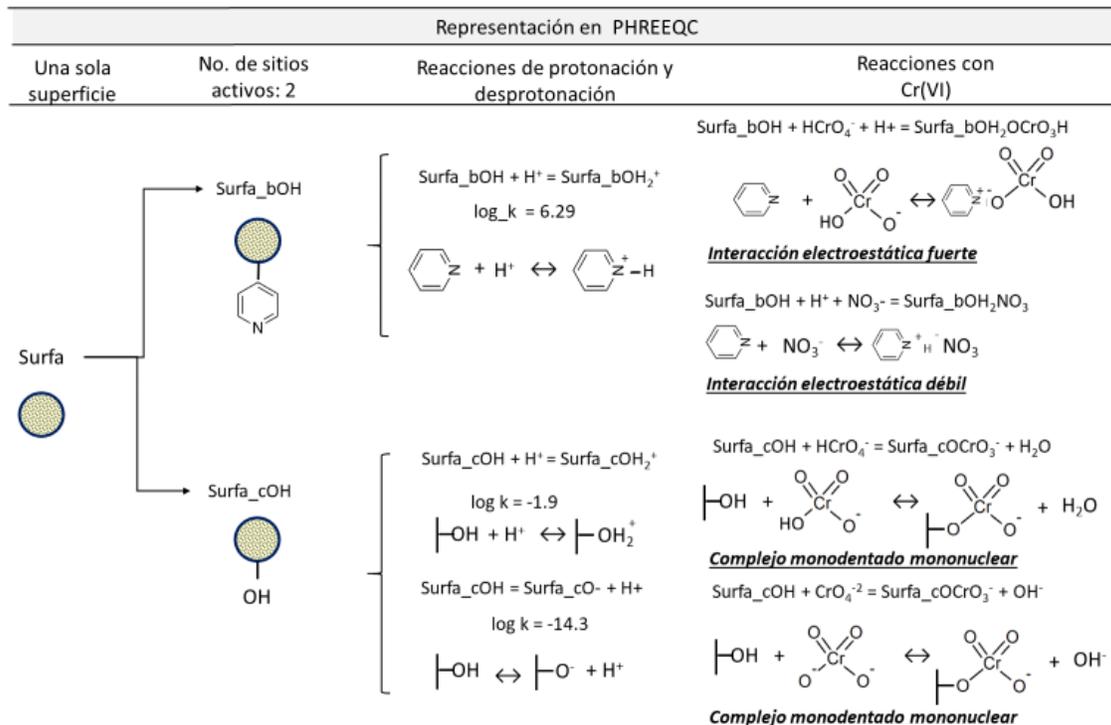


Figura 34. Representación de las principales reacciones del proceso de adsorción de Cr(VI) en PHREEQC.

**Tabla 12. Concentración de sitios activos estimados en el modelo de adsorción de Cr(VI) y As(V).**

Sitio activo	Densidad de sitios activos (sitios/nm <sup>2</sup> )
Surfa_bOH	8.0937
Surfa_cOH	9.2198

Los resultados de adsorción de Cr(VI) obtenidos tanto experimentalmente como los del modelo para la resina funcionalizada con piridina se muestran en la figura 35. Los resultados muestran un comportamiento frecuentemente observado en la adsorción de aniones. En este caso se observa que la máxima adsorción de Cr(VI) se obtiene a valores ácidos cercanos a 2 y 3 y los valores mínimos se obtienen a valores de pH básicos cercanos a 9; sin embargo, referente a la adsorción en función de la fuerza iónica, los resultados obtenidos del modelo no se ajustan por completo a los datos experimentales, principalmente cuando se tiene una solución con una concentración de 0.01 M de NaNO<sub>3</sub>, en donde se observa experimentalmente que el Cr(VI) es removido casi en su totalidad, contrario al resultado del modelo que se muestra un descenso del porcentaje de hasta el 70% en valores de pH básicos.

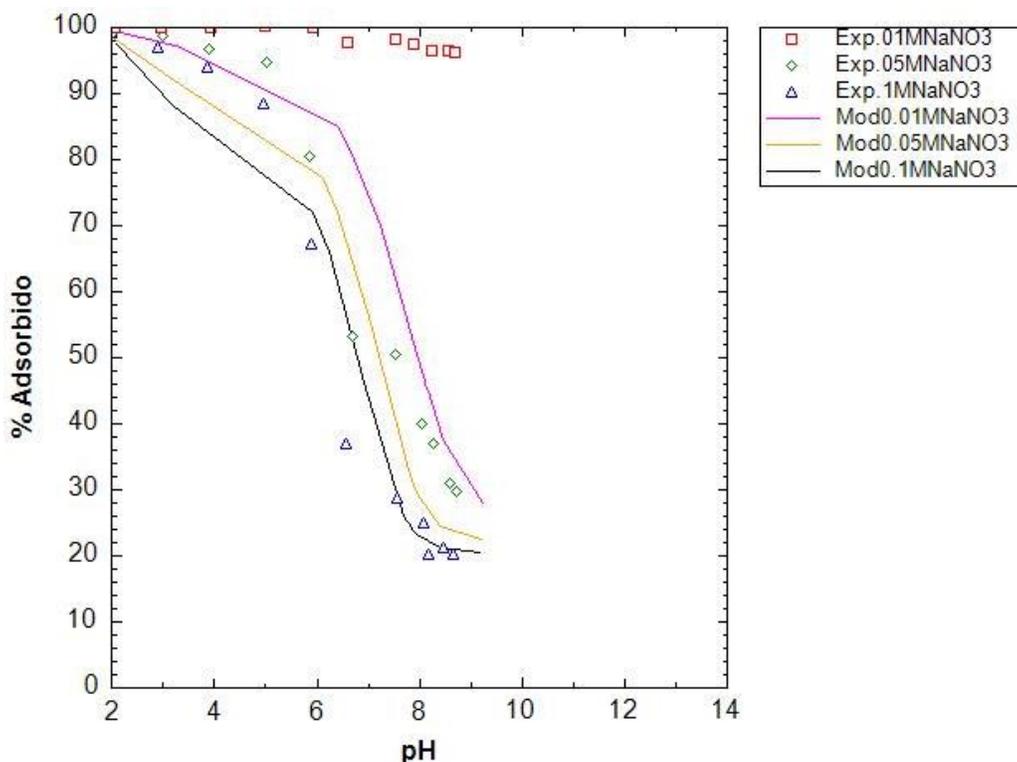


Figura 35. Datos experimentales de adsorción y modelamiento de Cr(VI) de la resina RPD.

Diversas investigaciones, que han estudiado la remoción de Cr(VI) utilizando diferentes materiales, han reportado que la remoción de este metal ocurre mejor a valores de pH ácidos (Granados-Correa & Jiménez-Becerril, 2009; Hu et al., 2011).

Analizando en conjunto los resultados obtenidos de forma experimental y los obtenidos en el modelo, el comportamiento de la adsorción de Cr(VI) en las condiciones establecidas se puede explicar de la siguiente manera: primero se observa que a pH ácidos, tanto en el modelo como en los datos experimentales, se obtuvo el mayor porcentaje de remoción; a estos valores de pH en la solución, la especie predominante de Cr(VI) es el ion cromato ácido ( $\text{HCrO}_4^-$ ), mientras que en el caso de la superficie de la resina, la piridina que es uno de los sitios activos propuestos para interactuar con los oxianiones se encuentra protonada adquiriendo una carga eléctrica positiva, lo que le permite atraer a los oxianiones de Cr(VI) predominantes a pH ácidos e interactuar electrostáticamente entre ellos. Este mecanismo se observó reflejado en los datos arrojados en el modelo, en donde la piridina representada como Surfa\_b en PHREEQC, forma el complejo  $\text{Surfa}_b\text{OH}_2\text{OCrO}_3\text{H}$ , complejo predominante en el modelo y representativo de la interacción entre la piridina protonada y  $\text{HCrO}_4^-$  (véase tabla 11 y figura 34). Este mecanismo propuesto con los oxianiones de Cr(VI) se ha observado en otras investigaciones en donde se trabajó con otras estructuras diferentes a la trabajada en esta investigación y que también presentan a la piridina como sitio activo (Arcos-Casarrubias et al., 2018; Granados-Correa & Jiménez-Becerril, 2009; Yiğitoğlu & Arslan, 2005).

Otro mecanismo que se observó en el modelo y que también puede intervenir en la remoción de Cr(VI), es la formación de un complejo de esfera interna entre los grupos hidroxilo formados en la superficie por la sustitución del cloro y los oxianiones de cromo  $\text{HCrO}_4^-$  y  $\text{CrO}_4^{2-}$  (véase tabla 11 y figura 34). En la figura 36 se muestra la variación en la concentración de las especies formadas entre la piridina protonada y  $\text{HCrO}_4^-$  (series moradas – complejos de esfera externa) y el hidroxilo con el  $\text{HCrO}_4^-$  (series verdes – complejo de esfera interna). Como se observa en la figura 35, la formación del complejo de esfera externa  $\text{Surfa}_b\text{OH}_2\text{OCrO}_3\text{H}$  es el mecanismo que remueve la mayor parte de la concentración de Cr(VI) en la solución entre pH 2 y 3, mientras que, a pH mayores de tres, la formación de este complejo disminuye, lo cual concuerda con la desprotonación de la piridina como se mencionó en párrafos anteriores. Respecto a la formación del complejo de esfera interna  $\text{Surfa}_c\text{OCrO}_3^-$ , se observó que, durante el intervalo de pH analizado, su concentración varió muy poco a pH ácidos y a pH básicos se observa un ligero descenso

en el porcentaje removido, lo que indica una mayor selectividad por parte de la piridina con el oxianión.

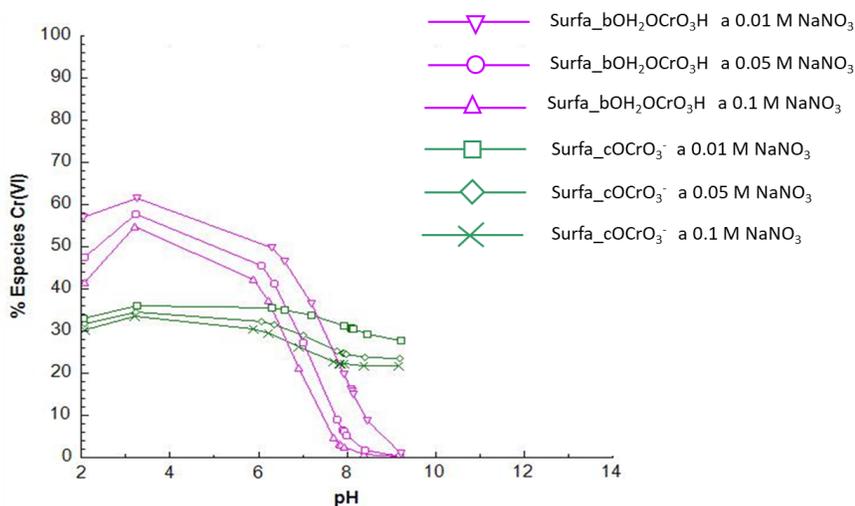


Figura 36. Efecto del pH y la fuerza iónica en los complejos superficiales de esfera externa Surfa\_bOH<sub>2</sub>OCrO<sub>3</sub>H y los complejos superficiales de esfera interna Surfa\_cOCrO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Diversos autores han estudiado la interacción de grupos hidroxilo de diferentes minerales con las especies de Cr(VI) mediante diferentes modelos de complejación superficial (Villalobos, Trotz, & Leckie, 2001; Xie et al., 2015), los cuales reportaron la formación de complejos de esfera interna, ya sea en forma de complejos monodentados o bidentados principalmente, y la formación de complejos de esfera externa, en donde los iones que forman este último tipo de complejo muestran una disminución en la cantidad adsorbida cuando la fuerza iónica de la solución aumenta; caso opuesto a los complejos de esfera interna que presentan poca diferencia en la cantidad adsorbida del ion cuando la fuerza iónica de la solución donde se encuentran se incrementa (Goldberg & Johnston, 2001).

Otro dato interesante resultante del modelo es el comportamiento que presenta entre el intervalo de pH de 2 a 4 en la figura 36, observándose un incremento del porcentaje de Cr(VI) removido de un valor de pH de 2 a 3, y posteriormente la disminución de la remoción para valores de pH mayores a 3. De acuerdo con el modelo, este comportamiento se atribuye a que, a un valor de pH de 2, cerca del 10% de Cr(VI) inicial es reducido a Cr(III), implicando la oxidación de otra molécula dentro del sistema. Esta teoría podría estar apoyada por un cambio de coloración de blanca a verdosa color más cercano al Cr(III)] en la resina cuando se trabajó a pH 2 durante las isotermas (figura 37), lo cual implicaría una

modificación en la superficie junto con un posible error al considerar que, a un valor de pH de 2, todo lo que se removió se encontraba en la forma de Cr(VI).



Figura 37. Cambio de coloración de la resina a pH 2: a) antes del contacto con Cr(VI), b) durante el contacto y c) posterior del contacto.

Es importante resaltar que los resultados obtenidos con el modelo son una representación simplificada del proceso de adsorción. Comparando los datos experimentales con los obtenidos en el modelo, se observa que la adsorción presenta comportamientos diferentes conforme se incrementa la fuerza iónica. En los datos experimentales se observa una adsorción cercana al 100% cuando la concentración de  $\text{NaNO}_3$  es de 0.01 M, al aumentar la concentración a 0.05 y a 0.1 M, se observa un decremento en la adsorción de hasta el 80% en intervalos de pH mayores a 4 (figura 35). Este comportamiento puede atribuirse principalmente a la combinación de dos factores: el primero a la reducción de la piridina protonada y el segundo a una competencia entre los iones  $\text{NO}_3^-$  y los oxianiones de cromo, favoreciendo la formación de complejos de esfera externa con la superficie, los cuales se ven más afectados al incrementar la fuerza iónica de la solución.

Los resultados relacionados con la remoción de As(V) mostraron un comportamiento diferente a los obtenidos con Cr(VI), en donde la adsorción se da en todo el intervalo de pH analizado (figura 38). En la adsorción de As(V) en función del pH entre la resina RPD y RPS se observó un comportamiento similar, aumentando el porcentaje de remoción de As(V) mientras el pH de la solución incrementaba en el intervalo de pH de 2 a 12; sin embargo, en la adsorción en función de la fuerza iónica, las dos resinas mostraron un comportamiento diferente, observándose en la resina RPD poca afectación al incrementar la concentración de  $\text{NaNO}_3$ ; caso contrario a la resina RPS, la cual mostró una disminución importante al incrementar la concentración de  $\text{NaNO}_3$ .

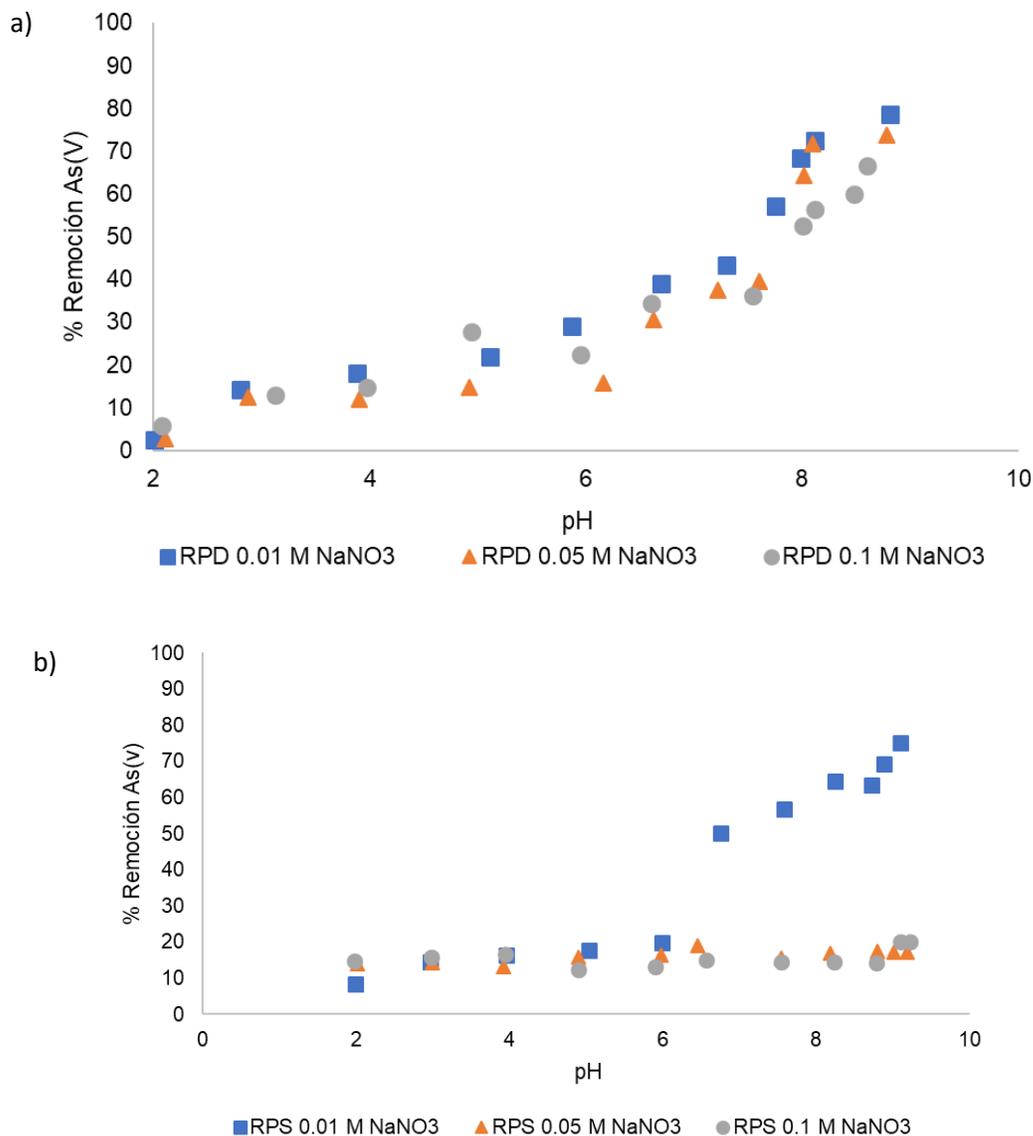


Figura 38. Adsorción de As(V) a 100 ppm en función del pH y de la fuerza iónica sobre a) RPD y b) RPS.

El modelo para la adsorción de As(V) en la resina RPD fue desarrollado basado en la teoría de que existe una modificación gradual de la concentración de los sitios activos en la superficie de la resina con el incremento del pH, de tal manera que, al incrementar la concentración de iones hidroxilo en la solución, esto favorece la sustitución del cloro perteneciente al cloruro de vinilbencilo por un OH<sup>-</sup>, al mismo tiempo que disminuye el pH de la solución, dejando el sitio activo disponible para formar complejos con los oxianiones de As(V) (figura 39).

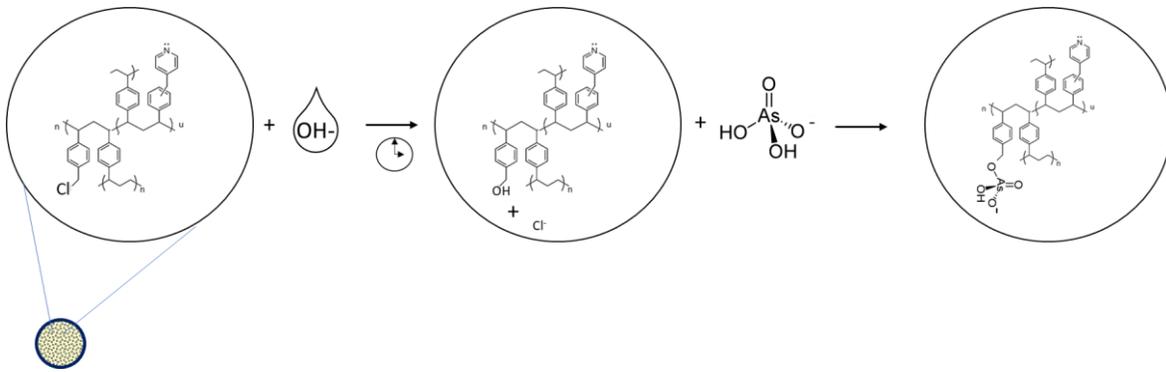


Figura 39. Sustitución del Cl<sup>-</sup> por un OH<sup>-</sup> en la resina y su posterior complejación con As(V).

Los datos experimentales de la adsorción de As(V) junto con los datos arrojados por el modelo se muestran en la figura 40.

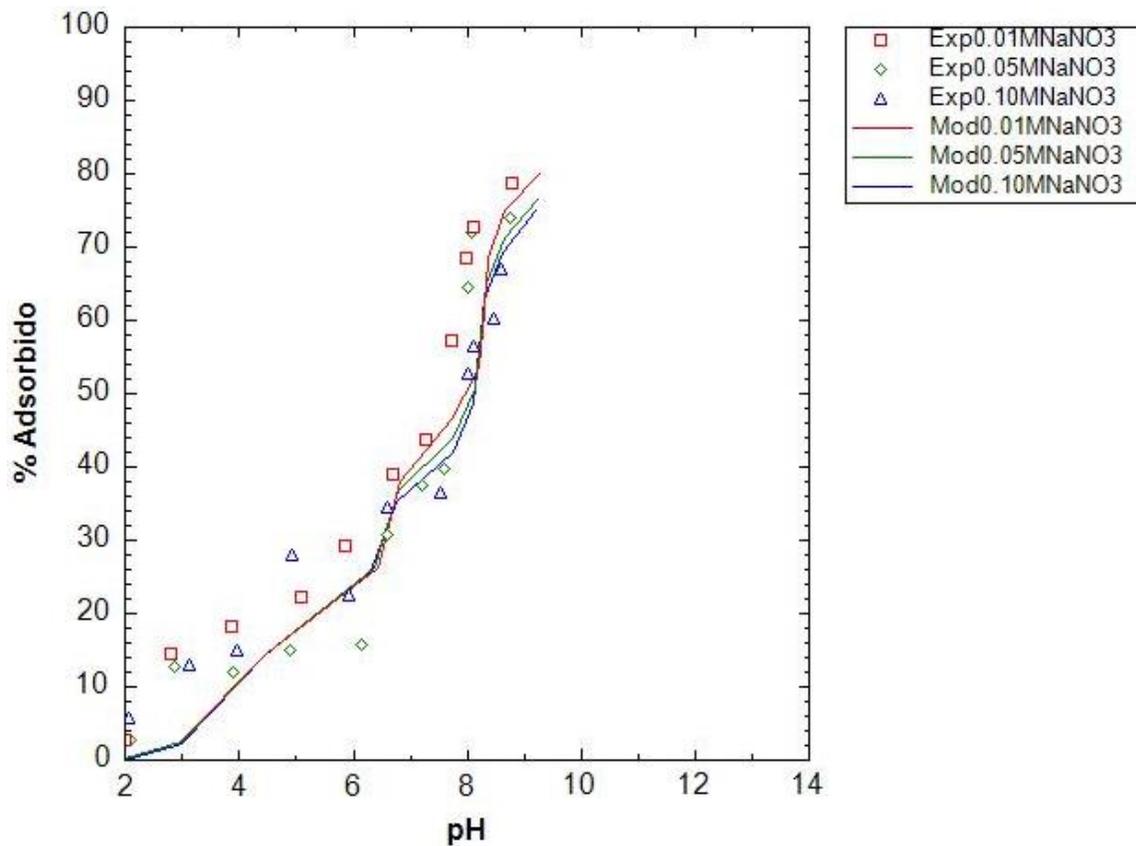


Figura 40. Datos experimentales y modelamiento de As(V) de la resina RPD.

Las reacciones evaluadas en el modelo para la adsorción de As(V) se muestran en la tabla 13, así como un esquema más ilustrativo de las principales reacciones que intervienen en el modelamiento se muestra en la figura 41.

A diferencia del Cr(VI), el As(V) presenta 4 especies diferentes a lo largo de la escala de pH. De acuerdo con lo observado y propuesto previamente, en la resina RPD se observa un aumento en la adsorción de As(V) al incrementar el pH, al mismo tiempo que no se observa una disminución significativa en la remoción de As cuando se incrementa la fuerza iónica de la solución, indicando que la fuerza de enlace entre los oxianiones y los sitios activos es fuerte, simulando la posible formación de un complejo de esfera interna. De acuerdo con los resultados arrojados por el modelo, los complejos monodentados mononucleares  $\text{Surfa\_cOAsO}_3\text{H}^-$  y  $\text{Surfa\_cOAsO}_3^{-2}$ , productos de la interacción entre los grupos  $\text{OH}^-$  y las especies de As(V)  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{-2}$  son los que se forman principalmente. Los complejos bidentados y tridentados propuestos al parecer no se forman, muy probablemente por impedimentos estéricos dentro de la estructura.

Diversos autores han reportado la formación de complejos monodentados de As(V) con los sitios activos de diferentes materiales (Han, Abdel-Wahab, & Batchelor, 2010). Otro dato importante que resaltar es que, a diferencia del cromo, a un valor de pH de 2, en el modelo no se observa una reducción de As(V) a As(III) lo cual concuerda dado que el As(V) es más estable en comparación con el Cr(VI), el cual es fácilmente reducido en condiciones ácidas a Cr(III), como se ilustra en las figuras 3 y 5.

Por otro lado, en la resina RPS se observa una disminución considerable en la remoción de As(V) al incrementar la fuerza iónica de la solución, lo cual podría indicar la formación de complejos de esfera externa.

Este comportamiento puede ser ocasionado dado que inicialmente la estructura de la resina presenta los grupos  $\text{SO}_3^-$  y  $\text{N}^+$ ; a valores de pH básicos se favorece un par iónico intragrupo, el cual es bastante estable y puede verse favorecido al incrementar la fuerza iónica de la solución. Además hay una competencia de los sitios activos disponibles por el electrolito de fondo, por lo que la remoción de los oxianiones se vuelve más limitada (Ningrum, Ohfuka, Gotoh, & Sakohara, 2015).

**Tabla 13. Reacciones superficiales, valores de distribución de carga ( $\Delta z$ ) del modelo CD-MUSIC y valores de log K para el modelamiento con As(V).**

Reacciones	$\Delta z0$	$\Delta z1$	$\Delta z2$	log K
<b>Reacción de protonación</b>				
Surfa_bOH + H <sup>+</sup> = Surfa_bOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	0	0	6.29
Surfa_cOH + H <sup>+</sup> = Surfa_cOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1	0	0	-1.9
Surfa_cOH = Surfa_cO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	0	0	0	-14.3
<b>Formación de par iónico</b>				
Surfa_bOH + H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = Surfa_bOH <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	1	-1	0	17.31
Surfa_cOH + Na <sup>+</sup> = Surfa_cONa + H <sup>+</sup>	0	1	0	2.31
<b>Reacciones de adsorción</b>				
Surfa_bOH + H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> = Surfa_bOH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	0.5	-0.5	0	2.1
Surfa_cOH + H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> = Surfa_cOAsO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	0.28	-1.28	0	1.80
2Surfa_cOH + H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> = (Surfa_cO) <sub>2</sub> AsO <sub>2</sub> H + 2H <sub>2</sub> O	0.44	-1.44	0	1.02
3Surfa_cOH + H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> = (Surfa_cO) <sub>3</sub> AsO + 3H <sub>2</sub> O	0.64	-1.64	0	1.03
Surfa_cOH + H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = Surfa_cOAsO <sub>3</sub> H <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	0.33	-1.33	0	28.25
2Surfa_cOH + H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> = (Surfa_cO) <sub>2</sub> AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	0.55	-1.55	0	8.02
Surfa_cOH + HAsO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> = Surfa_cOAsO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> + H <sub>2</sub> O	0.61	-1.61	0	27.41

**\*Surfa\_bOH representa la piridina en la superficie y Surfa\_cOH representa los grupos hidroxilo.**

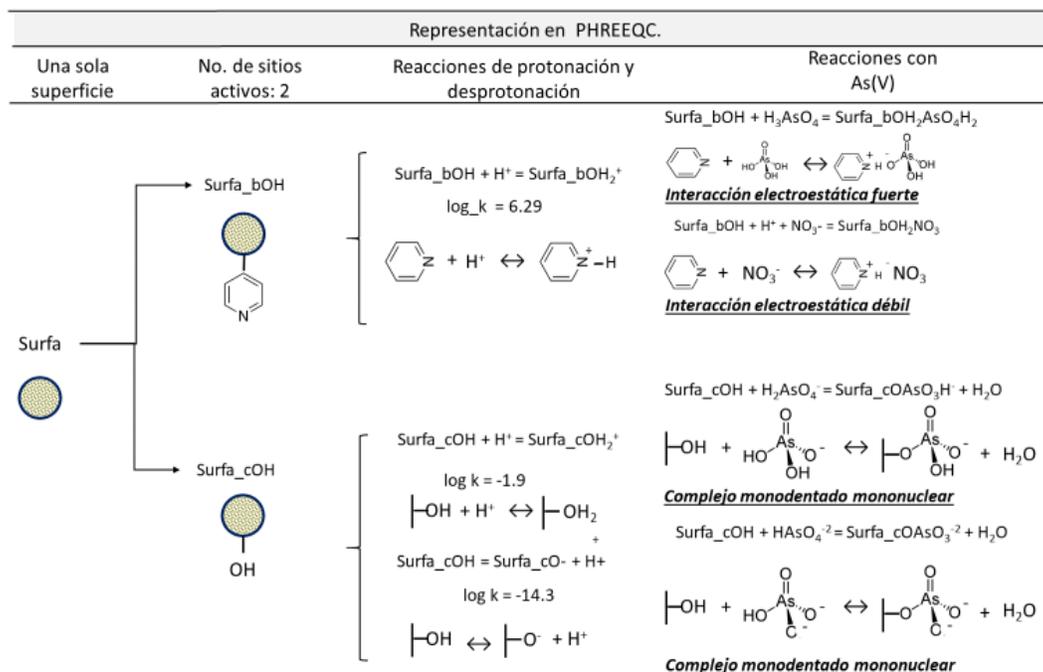


Figura 41. Representación de las principales reacciones del proceso de adsorción de As(V) en PHREEQC.

Tanto en el proceso de adsorción de As(V) como del de Cr(VI), se utilizó el modelo de distribución de carga para describir las propiedades electrostáticas de los oxianiones adsorbidos en la superficie del polímero funcionalizado con piridina. Los resultados obtenidos muestran que la adsorción de cromatos y arseniatos en la superficie del polímero se ajusta mejor cuando se definen capas interfaciales en donde se distribuye la carga electrostática superficial con sus respectivas capacitancias y no como cargas puntuales las cuales son considerados en otros modelos.

A pesar de que no se lograron reproducir los datos experimentales en su totalidad, se obtuvieron resultados interesantes y cercanos. En ambos modelos de adsorción se observa que los oxianiones de Cr(VI) y As(V) se encuentran entre el plano 0 y plano 1 (capa de Stern) formando complejos de esfera interna en forma de complejos monodentados. Comparando los datos experimentales y los obtenidos del modelo, para el caso de Cr(VI) se observó que, dentro de la capa de Stern en intervalos de pH superiores a 4, existe competencia por los sitios activos cuando la fuerza iónica de la solución incrementa, lo cual indica la formación de complejos de esfera externa.

## 8. CONCLUSIÓN

Mediante el uso de dos resinas hiperentrecruzadas, las cuales fueron caracterizadas, se evaluó el proceso de adsorción de Cr(VI) y As(V) en función del pH y de la fuerza iónica, utilizando como herramientas de análisis modelos empíricos y mecanísticos.

El polímero precursor se sintetizó utilizando divinilbenceno y 4-cloruro de vinilbencilo, del cual una parte se funcionalizó solamente con piridina (RPD) y otra parte se funcionalizó con piridina y con 1,3 propanosultona (RPS). Las resinas obtenidas fueron de forma esférica, compactas, con un diámetro promedio de 0.95 mm y con presencia de mesoporos y posiblemente microporos. La presencia de microporos y mesoporos influyó en el área superficial específica; para el caso de la resina RPD, tuvo un área de  $951 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y para la resina RPS un área de  $822 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  lo cual resultó congruente con el tipo de material sintetizado.

La determinación de los sitios activos, la carga superficial y el punto de carga cero fueron calculados y posiblemente subestimados a causa del tipo de material y las características de éste. Para el caso de los sitios activos, el valor experimental fue modificado y ajustado en el modelo, con el objetivo de remover la concentración de Cr(VI) y As(V) obtenidos experimentalmente.

Respecto a la evaluación de la adsorción mediante el enfoque empírico de Cr(VI) y As(V), ambas resinas presentaron el doble de capacidad de remoción de Cr(VI) en comparación de As(V). En cuanto a la remoción de Cr(VI), las isothermas se ajustaron mejor a los modelos Redlich-Peterson y presentaron mayores características al modelo de Langmuir. Para el caso de las isothermas de As(V), éstas se ajustaron al modelo de Redlich-Peterson presentando mayores características del modelo de Freundlich. Las cinéticas de adsorción para Cr(VI) presentaron un comportamiento de pseudo segundo orden en ambas resinas, al igual que la cinética de As para la resina RPD; sin embargo, en el caso de la cinética RPS con As(V), el comportamiento se ajustó mejor al modelo de pseudo primer orden.

En el enfoque mecanístico de la adsorción, para el caso de Cr(VI) se observó que la adsorción de este metal decrece en ambas resinas cuando el pH aumenta y cuando la fuerza iónica de la solución aumenta. En el modelamiento realizado utilizando los softwares PHREEQC, PEST y Protokit junto con el modelo CD-MUSIC con la resina RPD, se observó que el principal grupo funcional que interviene con la remoción de Cr(VI) es la piridina, formando un complejo de esfera externa entre la piridina protonada y el oxianión  $\text{HCrO}_4^-$ ;

un segundo complejo formado en menor proporción es el complejo monodentado mononuclear entre los OH productos de una sustitución del Cl y el oxianión  $\text{HCrO}_4^-$ . También se observó en el modelo que a pH de 2 existe una reducción del Cr(VI) a Cr(III), lo cual podría crear un error si se considera que a pH de 2 en las isotermas todo es removido como Cr(VI).

Para el caso de As(V), se observó que su adsorción se incrementa conforme incrementa el pH de la solución. Para el caso de la resina RPD, el aumento de la fuerza iónica de la solución no mostró una afectación significativa como ocurrió en la resina RPS, donde el porcentaje de adsorción disminuyó significativamente. En el modelamiento utilizando los mismos programas y modelo que con Cr(VI), éste se realizó considerando una modificación de los sitios activos de la superficie conforme el pH va aumentando, dejando más disponible los grupos  $\text{OH}^-$ , principal grupo que interviene en la remoción de As(V) formando complejos monodentados mononucleares con las especies  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^-$  lo que llevó a una modelación cercana de los datos experimentales en todo el rango de pH y para las tres diferentes fuerzas iónicas utilizadas en este estudio.

## 9. PERSPECTIVAS

Las resinas presentaron buena capacidad de remoción para ambos tipos de oxianiones y es necesario realizar una mayor caracterización de las resinas en las diferentes etapas del proceso para elucidar más contundentemente el mecanismo.

Considero que los siguientes experimentos contribuirían para un mejor entendimiento del fenómeno:

- Análisis de espectroscopia infrarroja de las resinas antes, durante y después del contacto con la solución que presente el oxianión.
- Evaluar el efecto en el proceso de adsorción a diferentes pH las siguientes condiciones: una atmósfera inerte libre de CO<sub>2</sub>, dos concentraciones diferentes del oxianión y dos temperaturas diferentes.
- Evaluar la selectividad de los materiales poniendo en contacto las resinas con una mezcla de los oxianiones de Cr(VI), As(V) y el electrolito soporte.
- Evaluar el proceso de regeneración de las resinas.

## 10. REFERENCIAS

- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., & Arce, F. (2005). Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface. *Journal of Colloid And Interface Science*, 285(2), 476–486.
- Appelo, C. A. J. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Netherlands.
- Arcos-Casarrubias, J. A., Cruz-Díaz, M. R., Cardoso-Martínez, J., Vázquez-Arenas, J., & Caballero-Domínguez, F. V. (2018). Chromium adsorption into a macroporous resin based on vinylpyridine–divinylbenzene copolymers: thermodynamics, kinetics, and process dynamic in a fixed bed column. *Adsorption*, 24(1), 105–120.
- Arnepalli, D. N., Shanthakumar, S., Hanumantha Rao, B., & Singh, D. N. (2008). Comparison of Methods for Determining Specific-surface Area of Fine-grained Soils. *Geotechnical and Geological Engineering*, 26(2), 121–132.
- Awual, M. R., Hossain, M. A., Shenashen, M. A., Yaita, T., Suzuki, S., & Jyo, A. (2013). Evaluating of arsenic(V) removal from water by weak-base anion exchange adsorbents. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(1), 421–430.
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid And Interface Science*, 276(1), 47–52.
- Bachmaf, S., & Merkel, B. (2011). Estimating water chemistry parameters from experimental data using PEST with PHREEQC. *Electronic Journal of the Freiberg Geoscience Department*, 28, 1–18.
- Brezonik, P., & Arnold, W. (2011). *Water Chemistry*. Oxford University Press, USA.
- Castaldo, R., Gentile, G., Avella, M., Carfagna, C., & Ambrogi, V. (2017). Microporous Hyper-Crosslinked Polystyrenes and Nanocomposites with High Adsorption Properties: A Review. *Polymers*, 9(12), 651.
- Cerato, A., & Lutenegeger, A. (2002). Determination of Surface Area of Fine-Grained Soils by the Ethylene Glycol Monoethyl Ether (EGME) Method. *Geotechnical Testing Journal*, 25(3), 1–7.
- Charlton, S. R., & Parkhurst, D. L. (2011). Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages. *Computers and Geosciences*, 37(10), 1653–1663. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2011.02.005>

- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., & Satokawa, S. (2009). Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 162(1), 440–447.
- Cisneros Jimenez, B., Torreguresa y Armentia, M. L., & Aboites Aguilar, L. (2010). *El agua en México: cauces y encauces* (Primera). México: CONAGUA.
- CONAGUA. (2011). Estadísticas del agua en México, edición 2011. SEMARNAT.
- CONAGUA. (2016). Estadísticas del agua en México, edición 2016. SEMARNAT.
- Cornelis, R., Caruso, J. A., Crews, H., & Heumann, K. G. (2005). *Handbook of Elemental Speciation, Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*. New York: Wiley.
- Dangleben, N. L., Skibola, C. F., & Smith, M. T. (2013). Arsenic immunotoxicity: a review. *Environmental health : a global access science source*, 12(1), 73.
- Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. (2011). Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 231–238.
- Essington, M. E. (2015). *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach, Second Edition*. CRC Press.
- Fontanals, N., Cortés, J., Galià, M., Maria Marcé, R., Cormack, P. A. G., Borrull, F., & Sherrington, D. C. (2005). Synthesis of Davankov-type hypercrosslinked resins using different isomer compositions of vinylbenzyl chloride monomer, and application in the solid-phase extraction of polar compounds: Davankov-Type Hypercrosslinked Resins. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43(8), 1718–1728.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
- Ghosal, P. S., & Gupta, A. K. (2017). Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *Journal of Molecular Liquids*, 225(Journal Article), 137–146.
- Goegebeur, M., & Pauwels, V. R. N. (2007). Improvement of the PEST parameter estimation algorithm through Extended Kalman Filtering. *Journal of Hydrology*, 337(3), 436–451.
- Goldberg, S., & Johnston, C. T. (2001). Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *Journal of Colloid And Interface Science*, 234(1), 204–216.
- Granados-Correa, F., & Jiménez-Becerril, J. (2009). Chromium (VI) adsorption on boehmite. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2), 1178–1184.
- Grumezescu, A. (2017). *Water Purification*. San Diego: Academic Press.

- Guo, Q., & Tian, J. (2013). Removal of fluoride and arsenate from aqueous solution by hydrocalumite via precipitation and anion exchange. *Chemical Engineering Journal*, *231*, 121–131.
- Halim, C. E., Short, S. A., Scott, J. A., Amal, R., & Low, G. (2005). Modelling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC. *Journal of Hazardous Materials*, *125*(1–3), 45–61.
- Hamayun, M., Mahmood, T., Naeem, A., Muska, M., Din, S. U., & Waseem, M. (2014). Equilibrium and kinetics studies of arsenate adsorption by FePO<sub>4</sub>. *Chemosphere*, *99*(Journal Article), 207–215.
- Han, D. S., Abdel-Wahab, A., & Batchelor, B. (2010). Surface complexation modeling of arsenic(III) and arsenic(V) adsorption onto nanoporous titania adsorbents (NTAs). *Journal of Colloid and Interface Science*, *348*(2), 591–599.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, *34*(5), 451–465.
- Hu, T., Ding, S., & Deng, H. (2016). Application of three surface complexation models on U(VI) adsorption onto graphene oxide. *Chemical Engineering Journal*, *289*(Journal Article), 270–276.
- Hu, X., Wang, J., Liu, Y., Li, X., Zeng, G., Zeng, X., ... Long, F. (2011). Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, *185*(1), 306–314.
- Hui, Q., Lu, L., Bing-Cai, P., Qing-jian, Z., Wei-ming, Z., & Quang-xing, Z. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *浙江大学学报：A卷英文版*, *10*(5), 716–724.
- Igunnu, E. T., & Chen, G. Z. (2014). Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, *9*(3), 157–177.
- Jahanzad, F., Sajjadi, S., & Brooks, B. W. (2005). Comparative Study of Particle Size in Suspension Polymerization and Corresponding Monomer–Water Dispersion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *44*(11), 4112–4119.
- José Miguel Rodríguez Mellado. (1999). *Fisicoquímica de aguas*.
- Kersten, M., Karabacheva, S., Vlasova, N., Branscheid, R., Schurk, K., & Stanjek, H. (2014). Surface complexation modeling of arsenate adsorption by akageneite -dominant granular ferric hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *448*(Journal Article), 73–80.

- Koretsky, C. (2000). The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. *Journal of Hydrology*, 230(3), 127–171.
- Kronberg, B., Holmberg, K., Lindman, B., SP – Sveriges Tekniska Forskningsinstitut, SP Kemi Material och Ytor, & RISE. (2014). *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers* (1a ed.). New York: John Wiley & Sons Inc.
- Kuang, W., Liu, Y.-N., & Huang, J. (2017). Phenol-modified hyper-cross-linked resins with almost all micro/mesopores and their adsorption to aniline. *Journal of Colloid and Interface Science*, 487(Journal Article), 31–37.
- Kubrak, O. I., & Lushchak, V. I. (2011). CHROMIUM TOXICITY: FREE RADICAL ASPECTS. *Materials Science Research Journal*, 5(2/3), 185.
- Kumar, P. S., Kirthika, K., & Kumar, K. S. (2008). Removal of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solutions by an Anion-Exchange Resin. *Adsorption Science & Technology*, 26(9), 693–703.
- Li, L., Li, Y., Cao, L., & Yang, C. (2015). Enhanced chromium (VI) adsorption using nanosized chitosan fibers tailored by electrospinning. *Carbohydrate polymers*, 125(Journal Article), 206–213.
- Luo, Y., Guo, J., Wang, C., & Chu, D. (2010). Quaternized poly(methyl methacrylate- co-butyl acrylate- co-vinylbenzyl chloride) membrane for alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(12), 3765–3771.
- Lützenkirchen, J., Boily, J.-F., Lövgren, L., & Sjöberg, S. (2002). Limitations of the potentiometric titration technique in determining the proton active site density of goethite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(19), 3389–3396.
- Lützenkirchen, J., Preočanin, T., Kovačević, D., Tomišić, V., Lövgren, L., Kallay, N., ... Teknisk-naturvetenskapliga fakulteten. (2012). Potentiometric Titrations as a Tool for Surface Charge Determination. *Croatica Chemica Acta*, 85(4), 391–417.
- Ma, S., Wang, Z., Zhang, J., Sun, D., & Liu, G. (2015). Detection analysis of surface hydroxyl active sites and simulation calculation of the surface dissociation constants of aqueous diatomite suspensions. *Applied Surface Science*, 327(Journal Article), 453–461.
- Ma, S.-C., Zhang, J.-L., Sun, D.-H., & Liu, G.-X. (2015). Surface complexation modeling calculation of Pb(II) adsorption onto the calcined diatomite. *Applied Surface Science*, 359, 48–54.

- Macintyre, F. S., & Sherrington, D. C. (2004). Control of Porous Morphology in Suspension Polymerized Poly(divinylbenzene) Resins Using Oligomeric Porogens. *Macromolecules*, 37(20), 7628–7636.
- Mangold, J. E., Park, C. M., Liljestrand, H. M., & Katz, L. E. (2014). Surface complexation modeling of Hg(II) adsorption at the goethite/water interface using the charge distribution multi-site complexation (CD-MUSIC) model. *Journal of colloid and interface science*, 418(Journal Article), 147–161.
- Méndez Henandez, A. A. (2018). *Diseño de resinas híper-entrecruzadas para remoción de Cr (VI) en aguas sintéticas*. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Merkel, B. J., Planer-Friedrich, B., & Nordstrom, D. K. (2008). *Groundwater Geochemistry : A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems* (2nd ed.). Berlin: Springer Berlin Heidelberg.
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1), 1–53.
- Mohanty, D. (2017). Conventional as well as Emerging Arsenic Removal Technologies—a Critical Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(10), 1–21.
- Morán Ramírez, J. (2012). *Conexiones hidráulicas en cuencas hidrogeológicas en la Sierra Madre Oriental aplicando modelos hidrogeoquímicos*. (Maestría). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Mexico.
- Mukherjee, K., Saha, R., Ghosh, A., & Saha, B. (2013). Chromium removal technologies. *Research on Chemical Intermediates*, 39(6), 2267–2286.
- Ningrum, E. O., Ohfuka, Y., Gotoh, T., & Sakohara, S. (2015). Effects of specific anions on the relationship between the ion-adsorption properties of sulfobetaine gel and its swelling behavior. *Polymer*, 59(Journal Article), 144–154.
- Plazinski, W., Rudzinski, W., & Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1), 2–13.
- Ramos-Ramírez, E., Ortega, N. L. G., Soto, C. A. C., & Gutiérrez, M. T. O. (2009). Adsorption isotherm studies of chromium (VI) from aqueous solutions using sol–gel hydrotalcite-like compounds. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2), 1527–1531.
- Ravve, A. (2012). *Principles of Polymer Chemistry* (3rd ed.). New York: Springer New York.

- Rhind, S. M. (2009). Anthropogenic pollutants: a threat to ecosystem sustainability? *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1534), 3391–3401.
- Shao, Q., Mi, L., Han, X., Bai, T., Liu, S., Li, Y., & Jiang, S. (2014). Differences in cationic and anionic charge densities dictate zwitterionic associations and stimuli responses. *The journal of physical chemistry. B*, 118(24), 6956–6962.
- Sharma, S. K., Petrusevski, B., & Amy, G. (2008). Chromium removal from water: a review. *Journal of Water Supply : Research and Technology - AQUA*, 57(8), 541.
- Shen, S., Zhang, X., & Fan, L. (2008). Hyper-cross-linked resins with controllable pore structure. *Materials Letters*, 62(16), 2392–2395.
- Stanic, D., Radosavljevic, J., Stojadinovic, M., & Velickovic, T. C. (2012). Application of Ion Exchanger in the Separation of Whey Proteins and Lactin from Milk Whey. En *Ion Exchange Technology II* (2012a ed., Vols. 1–Book, Section). Dordrecht: Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4026-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4026-6_2)
- Su, S., Li, D., Zhang, Q., Xiao, R., Huang, F., & Wu, J. (2011). Temporal trend and source apportionment of water pollution in different functional zones of Qiantang River, China. *Water Research*, 45(4), 1781–1795.
- Su, W.-F. (2013). *Principles of Polymer Design and Synthesis* (1ra ed., Vol. 82). Berlin, Heidelberg: Springer Verlag.
- Thompson, C. M., Kirman, C. R., Proctor, D. M., Haws, L. C., Suh, M., Hays, S. M., ... Harris, M. A. (2014). A chronic oral reference dose for hexavalent chromium-induced intestinal cancer. *Journal of Applied Toxicology*, 34(5), 525–536.
- Vasanth Kumar, K., de Castro, M. M., Martinez-Escandell, M., Molina-Sabio, M., Silvestre-Albero, J., & Rodriguez-Reinoso, F. (2010). A continuous site energy distribution function from Redlich–Peterson isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. *Chemical Physics Letters*, 492(1), 187–192.
- Villalobos, M., Trotz, M. A., & Leckie, J. O. (2001). Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on goethite. *Environmental science & technology*, 35(19), 3849–3856.
- Villalobos, Mario, Trotz, M. A., & Leckie, J. O. (2003). Variability in goethite surface site density: evidence from proton and carbonate sorption. *Journal of Colloid And Interface Science*, 268(2), 273–287.

- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, 148(2), 354–364.
- Wang, J., Wang, W.-Q., Chen, J.-G., Fan, X.-S., Liu, Z.-T., Liu, Z.-W., ... Hao, Z. (2015). Synthesis of novel hyper-cross-linked polymers as adsorbent for removing organic pollutants from humid streams. *Chemical Engineering Journal*, 281(Journal Article), 34–41.
- Xie, J., Gu, X., Tong, F., Zhao, Y., & Tan, Y. (2015). Surface complexation modeling of Cr(VI) adsorption at the goethite-water interface. *Journal of colloid and interface science*, 455(Journal Article), 55–62.
- Xu, H., Fang, J., Guo, M., Lu, X., Wei, X., & Tu, S. (2010). Novel anion exchange membrane based on copolymer of methyl methacrylate, vinylbenzyl chloride and ethyl acrylate for alkaline fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 354(1), 206–211.
- Xu, Z., Zhang, Q., & Fang, H. H. P. (2003). Applications of Porous Resin Sorbents in Industrial Wastewater Treatment and Resource Recovery. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 33(4), 363–389.
- Yiğitoğlu, M., & Arslan, M. (2005). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using 4-vinyl pyridine grafted poly(ethylene terephthalate) fibers. *Polymer Bulletin*, 55(4), 259–268.
- Yu, D., Guo, Z., Shen, A., Yan, J., Dong, X., Jin, G., ... Liang, X. (2016). Synthesis and evaluation of sulfobetaine zwitterionic polymer bonded stationary phase. *Talanta*, 161, 860–866.
- Yukselen, Y., & Kaya, A. (2006). Comparison of Methods for Determining Specific Surface Area of Soils. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 132(7), 931–936.
- Zhang, H., Li, A., Sun, J., & Li, P. (2013). Adsorption of amphoteric aromatic compounds by hyper-cross-linked resins with amino groups and sulfonic groups. *Chemical Engineering Journal*, 217, 354.
- Zhu, C., Anderson, G., & Burden, D. S. (2002). *Environmental Applications of Geochemical Modeling*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Zhu, L., Deng, Y., Zhang, J., & Chen, J. (2011). Adsorption of phenol from water by N-butylimidazolium functionalized strongly basic anion exchange resin. *Journal of colloid and interface science*, 364(2), 462–468.

**APÉNDICE 1**  
**Archivos de entrada de PHREEQC**

**Modelamiento Arsénico V.**

```
DATABASE c:\phreeqc\database\WATEQ4F.DAT
SURFACE_MASTER_SPECIES
Surfa_b      Surfa_bOH
Surfa_c      Surfa_cOH
SURFACE_SPECIES
Surfa_bOH = Surfa_bOH
      -cd_music 0 0 0
      -log_k 0
Surfa_cOH = Surfa_cOH
      -cd_music 0 0 0
      -log_k 0
Surfa_bOH + H+ = Surfa_bOH2+
      -cd_music 1 0 0
      log_k 6.29
Surfa_cOH + H+ = Surfa_cOH2+
      -cd_music 1 0 0
      log_k -1.9
Surfa_cOH = Surfa_cO- + H+
      -cd_music 0 0 0
      log_k -14.3
Surfa_bOH + H3AsO4 = Surfa_bOH2AsO4H2
      -cd_music 0.5 -0.5 0
      log_k 2.1001
Surfa_bOH + H+ + NO3- = Surfa_bOH2NO3
      -cd_music 1 -1 0
      log_k 17.31163
Surfa_cOH + H3AsO4 = Surfa_cOAsO3H2 + H2O
      -cd_music 0.28 -1.28 0
      log_k 1.8000
2Surfa_cOH + H3AsO4 =(Surfa_cO)2AsO2H + 2H2O
      -cd_music 0.44 -1.44 0
      log_k 1.0200
3Surfa_cOH + H3AsO4 = (Surfa_cO)3AsO + 3H2O
      -cd_music 0.64 -1.64 0
      log_k 1.03000
Surfa_cOH + H2AsO4- = Surfa_cOAsO3H- + H2O
      -cd_music 0.33 -1.33 0
      log_k 28.2510
2Surfa_cOH + H2AsO4- = (Surfa_cO)2AsO2- + 2H2O
      -cd_music 0.55 -1.55 0
      log_k 8.02000
Surfa_cOH + HAsO4-2 = Surfa_cOAsO3-2 + H2O
      -cd_music 0.61 -1.61 0
      log_k 27.4100
Surfa_cOH + Na+ = Surfa_cOHNa+
      -cd_music 0 1 0
      log_k 2.319000
```

SURFACE 1  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 0.02198 951 0.1  
Surfa\_bOH 0.00593  
-cd\_music  
-capacitance 0.4 0.4  
SOLUTION 1  
temp 25  
pH 2  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 2  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 0.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 0.05937  
-cd\_music  
-capacitance 0.5 0.5  
SOLUTION 2  
temp 25  
pH 3  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 3  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 1.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 0.5937  
-cd\_music  
-capacitance 0.6 0.6  
SOLUTION 3  
temp 25  
pH 4  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 4  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 2.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 1.5937  
-cd\_music  
-capacitance 0.7 0.7  
SOLUTION 4  
temp 25  
pH 5  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 5  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 3.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 2.5937  
-cd\_music  
-capacitance 0.8 0.8  
SOLUTION 5  
temp 25  
pH 6  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 6  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 4.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 3.5937  
-cd\_music  
-capacitance 0.9 0.9  
SOLUTION 6  
temp 25  
pH 7  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 7  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 5.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 4.5937  
-cd\_music  
-capacitance 1.0 1.0  
SOLUTION 7  
temp 25  
pH 8  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 8  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 6.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 5.5937  
-cd\_music  
-capacitance 1.1 1.1  
SOLUTION 8  
temp 25  
pH 9  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 9  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 7.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 6.5937  
-cd\_music  
-capacitance 1.2 1.2  
SOLUTION 9  
temp 25  
pH 10  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 10  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 8.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 7.5937  
-cd\_music  
-capacitance 1.3 1.3  
SOLUTION 10  
temp 25  
pH 11  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 11  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 9.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 8.5937  
-cd\_music  
-capacitance 1.4 1.4  
SOLUTION 11  
temp 25  
pH 12  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01  
END

SURFACE 12  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 0.02198 951 0.1  
Surfa\_bOH 0.005937  
-cd\_music  
-capacitance 0.4 0.4  
SOLUTION 12  
temp 25  
pH 2  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.05  
N(5) 0.05

SURFACE 13  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 0.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 0.05937  
-cd\_music  
-capacitance 0.5 0.5  
SOLUTION 13  
temp 25  
pH 3  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.05  
N(5) 0.05

SURFACE 14  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 1.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 0.5937  
-cd\_music  
-capacitance 0.6 0.6  
SOLUTION 14  
temp 25  
pH 4  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.05  
N(5) 0.05

SURFACE 15  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 2.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 1.5937  
-cd\_music  
-capacitance 0.7 0.7  
SOLUTION 15  
temp 25  
pH 5  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.05  
N(5) 0.05

SURFACE 16  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 3.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 2.5937  
-cd\_music  
-capacitance 0.8 0.8  
SOLUTION 16  
temp 25  
pH 6  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.05  
N(5) 0.05

SURFACE 17  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 4.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 3.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.9 0.9  
 SOLUTION 17  
 temp 25  
 pH 7  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05

SURFACE 18  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 5.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 4.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.0 1.0  
 SOLUTION 18  
 temp 25  
 pH 8  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05

SURFACE 19  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 6.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 5.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.1 1.1  
 SOLUTION 19  
 temp 25  
 pH 9  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05

SURFACE 20  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 7.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 6.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.2 1.2  
 SOLUTION 20  
 temp 25  
 pH 10  
 its mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05

SURFACE 21  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 8.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 7.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.3 1.3  
 SOLUTION 21  
 temp 25  
 pH 11  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05

SURFACE 22  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 9.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 8.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.4 1.4  
 SOLUTION 22  
 temp 25  
 pH 12  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05  
 END

SURFACE 23  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 0.02198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 0.005937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.4 0.4  
 SOLUTION 23  
 temp 25  
 pH 2  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1

SURFACE 24  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 0.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 0.05937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.5 0.5  
 SOLUTION 24  
 temp 25  
 pH 3  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1

SURFACE 25  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 1.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 0.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.6 0.6  
 SOLUTION 25  
 temp 25  
 pH 4  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1

SURFACE 26  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 2.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 1.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.7 0.7  
 SOLUTION 26  
 temp 25  
 pH 5  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1

SURFACE 27  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 3.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 2.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.8 0.8  
 SOLUTION 27  
 temp 25  
 pH 6  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1

SURFACE 28  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 4.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 3.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.9 0.9  
 SOLUTION 28  
 temp 25  
 pH 7  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1

SURFACE 29  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 5.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 4.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.0 1.0  
 SOLUTION 29  
 temp 25  
 pH 8  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1

SURFACE 30  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 6.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 5.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.1 1.1  
 SOLUTION 30  
 temp 25  
 pH 9  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1

SURFACE 31  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 7.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 6.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.2 1.2  
 SOLUTION 31  
 temp 25  
 pH 10  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1

SURFACE 32  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 8.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 7.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.3 1.3  
 SOLUTION 32  
 temp 25  
 pH 11  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1

SURFACE 33

-sites\_units density

Surfa\_cOH 9.2198 951 0.1

Surfa\_bOH 8.5937

-cd\_music

-capacitance 1.4 1.4

SOLUTION 33

temp 25

pH 12

units mol/L

As(5) 0.001335

Na 0.1

N(5) 0.1

END

SELECTED\_OUTPUT

file case.prn

reset false

high\_precision true

USER\_graph

-headings Mod0.01MNaNO3

-chart\_title "Adsorción de arsénico - Piridina"

-axis\_titles "pH" "% Adsorbido"

-axis\_scale x\_axis 2 14 2 1

-axis\_scale y\_axis 0 100 10

-connect\_simulations true

-initial\_solutions false

-plot\_tsv\_file Porct ads As 01 sitios pird.txt

-plot\_tsv\_file Porct ads As 05 sitios pird.txt

-plot\_tsv\_file Porct ads As 1 sitios pird.txt

-start

10 PLOT\_XY -la("H+"), (0.001335 - tot("As")) / 0.001335\* 100, color = Red, symbol = Square

-end

END

use solution 2; use surface 2; EQUILIBRIUM\_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end

use solution 3; use surface 3; EQUILIBRIUM\_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end

use solution 4; use surface 4; EQUILIBRIUM\_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end

use solution 5; use surface 5; EQUILIBRIUM\_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end

use solution 6; use surface 6; EQUILIBRIUM\_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end

use solution 7; use surface 7; EQUILIBRIUM\_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end

use solution 8; use surface 8; EQUILIBRIUM\_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end

use solution 9; use surface 9; EQUILIBRIUM\_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end

use solution 10; use surface 10; EQUILIBRIUM\_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end

use solution 11; use surface 11; EQUILIBRIUM\_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end

END

USER\_PUNCH

-start

10 q\_sorb = (0.00133-tot("As"))/0.001335\*100

20 punch q\_sorb

-end

USER\_graph

-headings Mod0.05MNaNO3

-chart\_title "Adsorción de arsénico - Piridina"

-axis\_titles "pH" "% Adsorbido"

-axis\_scale x\_axis 2 14 2 1

```

-axis_scale y_axis 0 100 10
-connect_simulations true
-initial_solutions false
-start
20 PLOT_XY -la("H+"), (0.001335 - tot("As")) / 0.001335* 100, color = Green , symbol = Diamond
-end
END
use solution 12; use surface 12; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 13; use surface 13; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 14; use surface 14; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 15; use surface 15; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 16; use surface 16; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 17; use surface 17; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 18; use surface 18; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 19; use surface 19; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 20; use surface 20; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 21; use surface 21; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 22; use surface 22; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
END
USER_graph
-headings Mod0.10MNaNO3
-chart_title "Adsorción de arsénico - Piridina"
-axis_titles "pH" "% Adsorbido"
-axis_scale x_axis 2 14 2 1
-axis_scale y_axis 0 100 10
-connect_simulations true
-initial_solutions false
-start
30 PLOT_XY -la("H+"), (0.001335 - tot("As")) / 0.001335* 100, color = Blue, symbol = Triangle
-end
END
use solution 23; use surface 23; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 24; use surface 24; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 25; use surface 25; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 26; use surface 26; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 27; use surface 27; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 28; use surface 28; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 29; use surface 29; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 30; use surface 30; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 31; use surface 31; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 32; use surface 32; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 33; use surface 33; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
END

```

## Modelamiento con Cr(VI)

```
DATABASE c:\phreeqc\database\MINTEQ.DAT
SURFACE_MASTER_SPECIES
Surfa_c      Surfa_cOH
Surfa_b      Surfa_bOH
SURFACE_SPECIES
Surfa_bOH = Surfa_bOH
      -cd_music 0 0 0
      log_k 0
Surfa_cOH = Surfa_cOH
      -cd_music 0 0 0
      log_k 0
Surfa_bOH + H+ = Surfa_bOH2+
      cd_music 1 0 0
      log_k 6.29
Surfa_cOH + H+ = Surfa_cOH2+
      cd_music 1 0 0
      log_k -1.9
Surfa_cOH = Surfa_cO- + H+
      cd_music 0 0 0
      log_k -14.3
Surfa_bOH + HCrO4- + H+ = Surfa_bOH2OCrO3H
fuerte con el oxianion                                     #1Interacción
      cd_music .5000 -0.500 0
      log_k 17.356
Surfa_bOH + H+ + NO3- = Surfa_bOH2NO3
      -cd_music 0.5 -1.0 0
      log_k 12.920
2Surfa_bOH + CrO4-2 + 2H+ = (Surfa_bOH2)2O2CrO2
      cd_music 2 -2 0
      log_k 0.540000
Surfa_cOH + HCrO4- = Surfa_cOCrO3- + H2O
      cd_music 0.550000 -1.5500 0
      log_k 2.52000
Surfa_cOH + CrO4-2 = Surfa_cOCrO3- + OH-
      cd_music .45 -1.4500 0
      log_k 3.02200
Surfa_cOH + Surfa_bOH + HCrO4- + H+ =(Surfa_c)OCrO3(Surfa_bOH2) + H2O
#3 Bidentado con H3AsO4
      cd_music 0.38 -1.38 0
      log_k -0.98000
Surfa_cOH + Na+ = Surfa_cONa + H+
      -cd_music 0 1 0
      log_k 2.76000
```

SURFACE 1  
-sites\_units density  
-cd\_music  
Surfa\_cOH 9.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 8.0937  
-capacitance 1.11000 1.11000  
-only\_counter\_ions true  
SURFACE 2  
-sites\_units density  
-cd\_music  
Surfa\_cOH 9.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 8.0937  
-capacitance 1.11000 1.11000  
-only\_counter\_ions true  
SURFACE 3  
-sites\_units density  
-cd\_music  
Surfa\_cOH 9.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 8.0937  
-capacitance 1.11000 1.11000  
-only\_counter\_ions true

SOLUTION 1  
temp 25  
pH 2  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.01  
N(5) 0.01  
SOLUTION 2  
temp 25  
pH 3  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.01  
N(5) 0.01  
SOLUTION 3  
temp 25  
pH 4  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.01  
N(5) 0.01  
SOLUTION 4  
temp 25  
pH 5  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SOLUTION 5  
temp 25  
pH 6  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.01  
N(5) 0.01  
SOLUTION 6  
temp 25  
pH 7  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.01  
N(5) 0.01  
SOLUTION 7  
temp 25  
pH 8  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.01  
N(5) 0.01  
SOLUTION 8  
temp 25  
pH 9  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.01  
N(5) 0.01  
SOLUTION 9  
temp 25  
pH 10  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.01  
N(5) 0.01  
SOLUTION 10  
temp 25  
pH 11  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.01  
N(5) 0.01  
SOLUTION 11  
temp 25  
pH 12  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.01  
N(5) 0.01  
END

SOLUTION 12  
temp 25  
pH 2  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.05  
N(5) 0.05  
SOLUTION 13  
temp 25  
pH 3  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.05  
N(5) 0.05  
SOLUTION 14  
temp 25  
pH 4  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.05  
N(5) 0.05  
SOLUTION 15  
temp 25  
pH 5  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.05  
N(5) 0.05  
SOLUTION 16  
temp 25  
pH 6  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.05  
N(5) 0.05  
SOLUTION 17  
temp 25  
pH 7  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.05  
N(5) 0.05  
SOLUTION 18  
temp 25  
pH 8  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.05  
N(5) 0.05  
SOLUTION 19  
temp 25  
pH 9  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.05  
N(5) 0.05

SOLUTION 20  
temp 25  
pH 10  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.05  
N(5) 0.05  
SOLUTION 21  
temp 25  
pH 11  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.05  
N(5) 0.05  
SOLUTION 22  
temp 25  
pH 12  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.05  
N(5) 0.05  
END  
SOLUTION 23  
temp 25  
pH 2  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.1  
N(5) 0.1  
SOLUTION 24  
temp 25  
pH 3  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.1  
N(5) 0.1  
SOLUTION 25  
temp 25  
pH 4  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.1  
N(5) 0.1  
SOLUTION 26  
temp 25  
pH 5  
units mol/L  
Cr(6) 0.001923  
Na 0.1  
N(5) 0.1

```

SOLUTION 27
temp 25
pH 6
units mol/L
Cr(6) 0.001923
Na 0.1
N(5) 0.1
SOLUTION 28
temp 25
pH 7
units mol/L
Cr(6) 0.001923
Na 0.1
N(5) 0.1
SOLUTION 29
temp 25
pH 8
units mol/L
Cr(6) 0.001923
Na 0.1
N(5) 0.1
SOLUTION 30
temp 25
pH 9
units mol/L

SOLUTION 31
temp 25
pH 10
units mol/L
Cr(6) 0.001923
Na 0.1
N(5) 0.1
SOLUTION 32
temp 25
pH 11
units mol/L
Cr(6) 0.001923
Na 0.1
N(5) 0.1
SOLUTION 33
temp 25
pH 12
units mol/L
Cr(6) 0.001923
Na 0.1
N(5) 0.1
END

```

SELECTED\_OUTPUT

```

file case.prn
reset false
high_precision true

```

END

USER\_graph

```

-headings Mod0.01MNaNO3
-chart_title "Adsorción de Cromo - Piridina"
-axis_titles "pH" "% Adsorbido"
-axis_scale x_axis 2 14 2 1
-axis_scale y_axis 0 100 10
-connect_simulations true
-initial_solutions true
-plot_tsv_file Porct ads Cr 01 sitios pird.txt
-start
20 PLOT_XY -la("H+"), (0.001923 - tot("Cr(6)")) / 0.001923* 100, color = Magenta , symbol =
TriangleDown

```

-end

END

USER\_PUNCH

```

-start
10 q_sorb=(((0.001924) - tot("Cr(6)"))/0.001924)*100
20 punch q_sorb

```

-end

```

use solution 1; use surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 2; use surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 3; use surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 4; use surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 5; use surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 6; use surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end

```

```

use solution 7; use surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 8; use surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 9; use surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 10; use surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 11; use surface 1; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
END
USER_graph
-headings Mod0.05MNaNO3
-chart_title "Adsorción de Cromo - Piridina"
-axis_titles "pH" "% Adsorbido"
-axis_scale x_axis 2 14 2 1
-axis_scale y_axis 0 100 10
-connect_simulations true
-initial_solutions true
-plot_tsv_file Porct ads Cr 02 sitios pird.txt
-start
30 PLOT_XY -la("H+"), (0.001923 - tot("Cr(6)")) / 0.001923* 100, color = Orange , symbol = Circle
-end
END
use solution 12; use surface 2; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 13; use surface 2; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 14; use surface 2; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 15; use surface 2; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 16; use surface 2; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 17; use surface 2; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 18; use surface 2; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 19; use surface 2; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 20; use surface 2; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 21; use surface 2; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 22; use surface 2; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
END
USER_graph
-headings Mod0.1MNaNO3
-chart_title "Adsorción de Cromo - Piridina"
-axis_titles "pH" "% Adsorbido"
-axis_scale x_axis 2 14 2 1
-axis_scale y_axis 0 100 10
-connect_simulations true
-initial_solutions true
-plot_tsv_file Porct ads Cr 03 sitios pird.txt
-start
40 PLOT_XY -la("H+"), (0.001923 - tot("Cr(6)")) / 0.001923* 100, color = Black, symbol = Triangle
-end
END
use solution 23; use surface 3; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 24; use surface 3; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 25; use surface 3; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 26; use surface 3; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 27; use surface 3; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 28; use surface 3; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 29; use surface 3; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 30; use surface 3; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 31; use surface 3; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 32; use surface 3; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 33; use surface 3; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
END

```

## APÉNDICE 2

**Tabla 6. Descripción de las secciones del archivo de entrada de PHREEQC y sus identificadores más importantes (parte 1).**

Nombre y función de la sección	Identificador	Función
<b>SURFACE_MASTER_SPECIES:</b> Se nombran y se definen los sitios activos presentes en la superficie.	-	-
<b>SURFACE_SPECIES:</b> Se definen las reacciones entre los sitios y los iones de interés, así como sus datos termodinámicos.	-log_K	Define el logaritmo de la constante de equilibrio a 25 °C.
	-cd_music	Indica el cambio de cargas en las tres capas de acuerdo con el modelo CD-MUSIC.
<b>SOLUTION:</b> Se define las características de la solución como pH concentraciones, temperatura.	-	-
<b>SURFACE:</b> Se define la concentración de los sitios activos, el área superficial específica, así como la masa del adsorbente utilizado.	-sites_units	Especifica las unidades en que se introduce la concentración de los sitios activos. Density implica unidades de sitios nm <sup>-1</sup> .
	-cd_music	Indica que la interface S-L es de acuerdo con el modelo CD-MUSIC.
	-capacitance	Indica los valores numéricos de acuerdo con el modelo CD-MUSIC.
	only_counter_ions	Indica que la carga superficial será balanceada en la capa difusa.
<b>SELECTED_OUTPUT:</b> Muestra en un archivo de salida datos de interés por el usuario definidos en el archivo de entrada.	-file	Define el nombre del archivo en donde los datos de interés definidos por el usuario se mostrarán.
<b>USER_PUNCH:</b> Se definen operaciones matemáticas en donde los resultados se mostrarán en el archivo de salida definido en SELECTED_OUTPUT.		

**Tabla 6. Descripción de las secciones del archivo de entrada de PHREEQC y sus identificadores más importantes (parte 2).**

Nombre y función de la sección	Identificador	Función
<b>USER_GRAPH:</b> Se grafican datos específicos definidos por el usuario, ya sean resultados obtenidos del modelo o datos experimentales. También se le da formato a la gráfica.	-headings	Define los nombres de las series en los gráficos.
	-chart_title	Define el nombre del gráfico.
	-axis_titles	Define el nombre de los ejes "x" y "y" del gráfico.
	-axis_scale	Define la escala de los ejes "x" y "y" del gráfico.
	-connect_simulations	Define si las propiedades de las curvas se mantienen o no en las siguientes simulaciones
	-initial_solutions	Define si los cálculos iniciales se grafican o no.
	-plot_tsv_file	Selecciona un archivo que contiene datos externos a graficar.
	-start	Indica el inicio de programa básicos u operaciones definidas por el usuario.
	-PLOT_XY	Define el programa u operación del cual los resultados van a ser graficados, así como le da formato a la serie.
<b>use:</b> Selecciona una solución específica o reactivos que definen las reacciones por lotes.	-	-
<b>EQUILIBRIUM_PHASES:</b> Define las cantidades de fases puras como son gases (CO <sub>2</sub> ) que pueden reaccionar reversiblemente con la solución.	-	-

**APÉNDICE 3**  
**Archivos de entrada de PEST para As(V)**

**Archivo plantilla.**

ptf @

DATABASE c:\phreeqc\database\WATEQ4F.DAT

SURFACE\_MASTER\_SPECIES

Surfa\_a Surfa\_aCl

Surfa\_b Surfa\_bOH

Surfa\_c Surfa\_cOH

SURFACE\_SPECIES

Surfa\_aCl = Surfa\_aCl

log\_k 0

Surfa\_bOH = Surfa\_bOH

-cd\_music 0 0 0

-log\_k 0

Surfa\_cOH = Surfa\_cOH

-cd\_music 0 0 0

-log\_k 0

Surfa\_bOH + H+ = Surfa\_bOH2+

-cd\_music 1 0 0

log\_k 6.29

Surfa\_cOH + H+ = Surfa\_cOH2+

-cd\_music 1 0 0

log\_k -1.9

Surfa\_cOH = Surfa\_cO- + H+

-cd\_music 0 0 0

log\_k -14.3

Surfa\_bOH + H3AsO4 = Surfa\_bOH2AsO4H2

-cd\_music 1 -1 0

log\_k @k1 @

Surfa\_bOH + H+ + NO3- = Surfa\_bOH2NO3

-cd\_music 1 -0.5 -0.5

log\_k @k2 @

Surfa\_cOH + H3AsO4 = Surfa\_cOAsO3H2 + H2O

-cd\_music 0.28-1.28 0

log\_k @k3 @

2Surfa\_cOH + H3AsO4 =(Surfa\_c)2O2AsO2H + 2H2O

-cd\_music 0.39 -1.39 0

log\_k @k4 @  
 3Surfa\_cOH + H3AsO4= (Surfa\_cO)3AsO + 3H2O  
 -cd\_music 0.44 -1.44 0  
 log\_k @k5 @  
 Surfa\_cOH + H2AsO4= Surfa\_cOAsO3H- + H2O  
 -cd\_music 0.35 -1.35 0  
 log\_k @k6 @  
 2Surfa\_cOH + H2AsO4- = (Surfa\_c)2O2AsO2- + 2H2O  
 -cd\_music 0.53 -1.53 0  
 log\_k @k7 @  
 Surfa\_cOH + Surfa\_bOH + H2AsO4- + H+ = Surfa\_cOAsO3H(Surfa\_bOH2) + H2O  
 -cd\_music 0.41 -1.41 0  
 log\_k @k8 @  
 Surfa\_cOH + HAsO4-2 = Surfa\_cOAsO3-2 + H2O  
 -cd\_music 0.38 -1.38 0  
 log\_k @k9 @  
 Surfa\_cOH + Surfa\_bOH + HAsO4-2 + H+ = (Surfa\_bOH2)Surfa\_cOAsO3- + H2O  
 -cd\_music 0.46 -1.46 0  
 log\_k @k10 @  
 Surfa\_cOH + Na+ = Surfa\_cOHNa+  
 -cd\_music 0 0.5 0.5  
 log\_k @k11 @

SURFACE 1 -sites_units density Surfa_cOH 0.02198 951 0.1 Surfa_bOH 0.00593 -cd_music -capacitance 0.4 0.4 SOLUTION 1 temp 25 pH 2 units mol/L As(5) 0.001335 Na 0.01 N(5) 0.01	temp 25 pH 3 units mol/L As(5) 0.001335 Na 0.01 N(5) 0.01
SURFACE 2 -sites_units density Surfa_cOH 0.2198 951 0.1 Surfa_bOH 0.05937 -cd_music -capacitance 0.5 0.5 SOLUTION 2	SURFACE 3 -sites_units density Surfa_cOH 1.2198 951 0.1 Surfa_bOH 0.5937 -cd_music -capacitance 0.6 0.6 SOLUTION 3 temp 25 pH 4 units mol/L As(5) 0.001335 Na 0.01 N(5) 0.01
SURFACE 4 -sites_units density	

Surfa\_cOH 2.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 1.5937  
-cd\_music  
-capacitance 0.7 0.7  
SOLUTION 4  
temp 25  
pH 5  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 5  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 3.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 2.5937  
-cd\_music  
-capacitance 0.8 0.8  
SOLUTION 5  
temp 25  
pH 6  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 6  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 4.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 3.5937  
-cd\_music  
-capacitance 0.9 0.9  
SOLUTION 6  
temp 25  
pH 7  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 7  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 5.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 4.5937  
-cd\_music  
-capacitance 1.0 1.0  
SOLUTION 7  
temp 25  
pH 8  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 8  
-sites\_units density

Surfa\_cOH 6.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 5.5937  
-cd\_music  
-capacitance 1.1 1.1  
SOLUTION 8  
temp 25  
pH 9  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 9  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 7.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 6.5937  
-cd\_music  
-capacitance 1.2 1.2  
SOLUTION 9  
temp 25  
pH 10  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 10  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 8.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 7.5937  
-cd\_music  
-capacitance 1.3 1.3  
SOLUTION 10  
temp 25  
pH 11  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01

SURFACE 11  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 9.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 8.5937  
-cd\_music  
-capacitance 1.4 1.4  
SOLUTION 11  
temp 25  
pH 12  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.01  
N(5) 0.01  
END

SURFACE 12

-sites\_units density  
 Surfa\_cOH 0.02198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 0.005937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.4 0.4  
 SOLUTION 12  
 temp 25  
 pH 2  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05  
 SURFACE 13  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 0.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 0.05937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.5 0.5  
 SOLUTION 13  
 temp 25  
 pH 3  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05  
 SURFACE 14  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 1.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 0.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.6 0.6  
 SOLUTION 14  
 temp 25  
 pH 4  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05  
 SURFACE 15  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 2.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 1.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.7 0.7  
 SOLUTION 15  
 temp 25  
 pH 5  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05  
 SURFACE 16

-sites\_units density  
 Surfa\_cOH 3.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 2.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.8 0.8  
 SOLUTION 16  
 temp 25  
 pH 6  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05  
 SURFACE 17  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 4.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 3.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.9 0.9  
 SOLUTION 17  
 temp 25  
 pH 7  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05  
 SURFACE 18  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 5.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 4.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.0 1.0  
 SOLUTION 18  
 temp 25  
 pH 8  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05  
 SURFACE 19  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 6.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 5.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.1 1.1  
 SOLUTION 19  
 temp 25  
 pH 9  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05  
 SURFACE 20

-sites\_units density  
 Surfa\_cOH 7.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 6.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.2 1.2  
 SOLUTION 20  
 temp 25  
 pH 10  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05  
 SURFACE 21  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 8.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 7.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.3 1.3  
 SOLUTION 21  
 temp 25  
 pH 11  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05  
  
 SURFACE 22  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 9.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 8.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 1.4 1.4  
 SOLUTION 22  
 temp 25  
 pH 12  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.05  
 N(5) 0.05  
 END  
  
 SURFACE 23  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 0.02198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 0.005937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.4 0.4  
 SOLUTION 23  
 temp 25  
 pH 2  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1  
  
 SURFACE 24

-sites\_units density  
 Surfa\_cOH 0.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 0.05937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.5 0.5  
 SOLUTION 24  
 temp 25  
 pH 3  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1  
  
 SURFACE 25  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 1.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 0.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.6 0.6  
 SOLUTION 25  
 temp 25  
 pH 4  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1  
  
 SURFACE 26  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 2.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 1.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.7 0.7  
 SOLUTION 26  
 temp 25  
 pH 5  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1  
  
 SURFACE 27  
 -sites\_units density  
 Surfa\_cOH 3.2198 951 0.1  
 Surfa\_bOH 2.5937  
 -cd\_music  
 -capacitance 0.8 0.8  
 SOLUTION 27  
 temp 25  
 pH 6  
 units mol/L  
 As(5) 0.001335  
 Na 0.1  
 N(5) 0.1  
  
 SURFACE 28

-sites\_units density  
Surfa\_cOH 4.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 3.5937

-cd\_music  
-capacitance 0.9 0.9  
SOLUTION 28

temp 25  
pH 7  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.1  
N(5) 0.1

SURFACE 29  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 5.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 4.5937

-cd\_music  
-capacitance 1.0 1.0  
SOLUTION 29

temp 25  
pH 8  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.1  
N(5) 0.1

SURFACE 30  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 6.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 5.5937

-cd\_music  
-capacitance 1.1 1.1  
SOLUTION 30

temp 25  
pH 9  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.1  
N(5) 0.1

SURFACE 31  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 7.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 6.5937

-cd\_music  
-capacitance 1.2 1.2  
SOLUTION 31

temp 25  
pH 10

units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.1  
N(5) 0.1

SURFACE 32  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 8.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 7.5937

-cd\_music  
-capacitance 1.3 1.3  
SOLUTION 32

temp 25  
pH 11  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.1  
N(5) 0.1

SURFACE 33  
-sites\_units density  
Surfa\_cOH 9.2198 951 0.1  
Surfa\_bOH 8.5937

-cd\_music  
-capacitance 1.4 1.4  
SOLUTION 33

temp 25  
pH 12  
units mol/L  
As(5) 0.001335  
Na 0.1  
N(5) 0.1

END

```

SELECTED_OUTPUT
    file case.prn
    reset false
    high_precision true
USER_graph
-headings Mod0.01MNaNO3
-chart_title "Adsorción de arsénico - Piridina"
-axis_titles "pH" "% Adsorbido"
-axis_scale x_axis 2 14 2 1
-axis_scale y_axis 0 100 10
-connect_simulations true
-initial_solutions false
-plot_tsv_file Porct ads As 01 sitios pird.txt
-plot_tsv_file Porct ads As 05 sitios pird.txt
-plot_tsv_file Porct ads As 1 sitios pird.txt
-start
10 PLOT_XY -la("H+"), (0.001335 - tot("As")) / 0.001335* 100, color = Red, symbol = Square
-end
END
use solution 2; use surface 2; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 3; use surface 3; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 4; use surface 4; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 5; use surface 5; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 6; use surface 6; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 7; use surface 7; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 8; use surface 8; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 9; use surface 9; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 10; use surface 10; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 11; use surface 11; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
END
USER_PUNCH
-start
10 q_sorb = (0.00133-tot("As"))/0.001335*100
20 punch q_sorb
-end
USER_graph
-headings Mod0.05MNaNO3
-chart_title "Adsorción de arsénico - Piridina"
-axis_titles "pH" "% Adsorbido"
-axis_scale x_axis 2 14 2 1
-axis_scale y_axis 0 100 10
-connect_simulations true
-initial_solutions false
-start
20 PLOT_XY -la("H+"), (0.001335 - tot("As")) / 0.001335* 100, color = Green , symbol = Diamond
-end
END
use solution 12; use surface 12; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 13; use surface 13; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 14; use surface 14; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 15; use surface 15; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 16; use surface 16; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 17; use surface 17; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 18; use surface 18; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 19; use surface 19; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 20; use surface 20; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end

```

```

use solution 21; use surface 21; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 22; use surface 22; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
END
USER_graph
-headings Mod0.10MNaNO3
-chart_title "Adsorción de arsénico - Piridina"
-axis_titles "pH" "% Adsorbido"
-axis_scale x_axis 2 14 2 1
-axis_scale y_axis 0 100 10
-connect_simulations true
-initial_solutions false
-start
30 PLOT_XY -la("H+"), (0.001335 - tot("As")) / 0.001335* 100, color = Blue, symbol = Triangle
-end
END
use solution 23; use surface 23; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 24; use surface 24; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 25; use surface 25; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 26; use surface 26; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 27; use surface 27; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 28; use surface 28; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 29; use surface 29; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 30; use surface 30; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 31; use surface 31; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 32; use surface 32; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
use solution 33; use surface 33; EQUILIBRIUM_PHASES 1; CO2(g) -3.5; end
END

```

## Archivo control.

pcf

\* control data

restart estimation

```
11 33 1 0 3
1 1 single point 1 0 0
10.0 2.0 0.3 0.03 10
3.0 3.0 0.001
0.1
30 0.001 3 3 0.01 3
1 1 1
```

\* parameter groups

```
K1 relative 0.01 0.000001 switch 2 parabolic
```

\* parameter data

```
k1 none relative 1.352 1 5 K1 1.0 0.01 1
k2 none relative 2.01 1 8 K1 1.0 0.01 1
k3 none relative 2.020 2 20 K1 1.0 0.01 1
k4 none relative 13.010 1 16 K1 1.0 0.01 1
k5 none relative 1.020 -1 10 K1 1.0 0.01 1
k6 none relative 28.241 15 35 K1 1.0 0.01 1
k7 none relative 8.010 1 17 K1 1.0 0.01 1
k8 none relative 8.24 -1 18 K1 1.0 0.01 1
k9 none relative 30.400 20 32 K1 1.0 0.01 1
k10 none relative 1.120 -1 12 K1 1.0 0.01 1
k11 none relative 1.909 -2 2 K1 1.0 0.01 1
```

\* observation groups

group\_1

group\_2

group\_3

\* observation data

```
c1 2.500 1 group_1
c2 14.225 1 group_1
c3 18.137 1 group_1
c4 21.962 1 group_1
c5 29.087 1 group_1
c6 38.912 1 group_1
c7 43.462 1 group_1
c8 57.152 1 group_1
c9 68.375 1 group_1
c10 72.562 1 group_1
c11 78.487 1 group_1
c12 02.700 1 group_2
c13 12.512 1 group_2
```

c14 11.837 1 group\_2  
c15 14.850 1 group\_2  
c16 15.625 1 group\_2  
c17 30.500 1 group\_2  
c18 37.387 1 group\_2  
c19 39.500 1 group\_2  
c20 64.325 1 group\_2  
c21 71.737 1 group\_2  
c22 74.862 1 group\_2  
c23 05.712 1 group\_3  
c24 12.825 1 group\_3  
c25 14.812 1 group\_3  
c26 27.787 1 group\_3  
c27 22.337 1 group\_3  
c28 34.337 1 group\_3  
c29 36.250 1 group\_3  
c30 52.500 1 group\_3  
c31 56.250 1 group\_3  
c32 60.000 1 group\_3  
c33 66.712 1 group\_3  
\* model command line  
C:\phreeqc\phreeqc.exe case.phr case.out  
\* model input/output  
case.tpl case.phr  
case.ins case.prn  
\* prior information

## Archivo de instrucciones.

if \$  
l2 [c1]1:25  
l1 [c2]1:25  
l1 [c3]1:25  
l1 [c4]1:25  
l1 [c5]1:25  
l1 [c6]1:25  
l1 [c7]1:25  
l1 [c8]1:25  
l1 [c9]1:25  
l1 [c10]1:25  
l1 [c11]1:25  
l1 [c12]1:25  
l1 [c13]1:25  
l1 [c14]1:25  
l1 [c15]1:25  
l1 [c16]1:25  
l1 [c17]1:25  
l1 [c18]1:25  
l1 [c19]1:25  
l1 [c20]1:25  
l1 [c21]1:25  
l1 [c22]1:25  
l1 [c23]1:25  
l1 [c24]1:25  
l1 [c25]1:25  
l1 [c26]1:25  
l1 [c27]1:25  
l1 [c28]1:25  
l1 [c29]1:25  
l1 [c30]1:25  
l1 [c31]1:25  
l1 [c32]1:25  
l1 [c33]1:25



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00038

Matrícula: 2161801576

Evaluación teórico-experimental del proceso de adsorción de oxianiones de cromo y arsénico en resinas porosas altamente entrecruzadas utilizando un modelo hidrogeoquímico.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 16:00 horas del día 8 del mes de junio del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. HUMBERTO VAZQUEZ TORRES  
DR. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA  
DRA. ARACELI TOMASINI CAMPOCOSIO



*Daniel V. Mtz*

DANIEL VILLEGAS MARTINEZ  
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (ENERGIA Y MEDIO AMBIENTE)

DE: DANIEL VILLEGAS MARTINEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

*Aprobar*

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. HUMBERTO VAZQUEZ TORRES

VOCAL

DR. MARIO VILLALOBOS PEÑALOSA

SECRETARIA

DRA. ARACELI TOMASINI CAMPOCOSIO