



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**“ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE MANGANESO (II) EN
AGUA CON POLI(FENILTIONCARBAMATO DE
ALCOHOL VINÍLICO)”**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

PRESENTA:

M. EN Q. ROSA MARÍA RICHARDS URIBE

DIRECTOR:

DRA. ELENA MARÍA OTAZO SÁNCHEZ

NOVIEMBRE DE 2011

**MINERAL DE LA REFORMA,
HIDALGO.**

El presente Trabajo de Investigación se realizó en el laboratorio de Ciencias Ambientales del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, gracias al financiamiento de los proyectos:

PROMEP: “OBTENCIÓN DE MATERIALES FUNCIONALIZADOS PARA LA REMEDIACIÓN DE CUERPOS DE AGUA CONTAMINADOS CON METALES Y ESTUDIO DE SUSTANCIAS RECONOCEDORAS CON PROPIEDADES SELECTIVAS”. (Ref: PROMEP/103.5/05/1340) financiado por el Programa de Mejoramiento al Profesorado de la SEP.

CONACYT: “NUEVOS MATERIALES POLIMÉRICOS E HÍBRIDOS PARA LA REMEDIACIÓN DE AGUAS RESIDUALES” (Ref: CB- 62149) financiado por la convocatoria de Ciencias Básicas del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

Y además, al apoyo otorgado mediante la beca como estudiante del Doctorado en Ciencias Ambientales, perteneciente al Programa Nacional de Postgrados de Calidad con registro del PNPC CONACYT 00312.

El presente Trabajo de Investigación se ha presentado en los siguientes congresos:

1. **Congreso 10th annual UNESCO/IUPAC, Conference on Macromolecules & Materials**, Kruger National Park, Berg-en-dal restcamp, South Africa 8 – 11 september 2008.

Constancia de participación con el Póster titulado:

“Synthesis, thermal and spectroscopic characterization of a new pva derivative for metal ion water contaminants absorption: poly(vinyl phenylthionecarbamate)” Rosa-Maria Richards-Uribe, Araceli Ortiz-Polo, Elena-María Otazo-Sánchez*, Francisco Prieto-García, Alberto-José Gordillo-Martínez and Cesar Abelardo González Ramírez.

2. **Primer Foro Internacional y 8º. Seminario Institucional en Ciencias Ambientales UAEH-2008** realizado el 21 de noviembre de 2008.

Constancia de participación con el Póster titulado:

- “Síntesis y caracterización del poli(feniltion carbamato de vinilo).” Rosa María Richards Uribe, Araceli Ortiz Polo; Elena María Otazo Sánchez, Francisco Prieto García y Alberto José Gordillo Martínez.

3. **Academia Nacional de Ciencias Ambientales: VIII Congreso Internacional de Ciencias Ambientales y XIV Congreso Nacional de Ciencias Ambientales** realizado el 1 de Junio del 2009 en Santa Cruz Tlaxcala, México.

Constancia de participación con el Póster titulado:

- “Optimización de parámetros para la eficiencia de una columna de adsorción de manganeso (II) en agua” Rosa M. Richards; Elena M Otazo, Francisco Prieto; Cesar A. Ramírez, José A. Gordillo; Roberto Villagomez.

4. **Primer Foro Estudiantil “Jóvenes en el desarrollo de la Ciencia UAEH-2009”** realizado el 26 de agosto de 2009.

Constancia de participación con el Póster titulado:

- “Síntesis y caracterización del poli(feniltion carbamato de vinilo). Eficiencia de adsorción ante iones metálicos contaminantes del agua” Rosa María Richards Uribe, Araceli Ortiz Polo; Elena María Otazo Sánchez, Francisco Prieto García y Alberto José Gordillo Martínez.

5. **Academia Nacional de Ciencias Ambientales: IX Congreso Internacional de Ciencias Ambientales y XV Congreso Nacional de Ciencias Ambientales** realizado el 6 de Junio del 2010 en Chetumal Quintana Roo, México.

Constancia de participación con el Póster titulado:

- “Análisis estructural y espectroscópico de un nuevo material polimérico y sus aductos ante iones metálicos contaminantes del agua” Richards Uribe R. M., Ortiz Polo A.; Otazo Sánchez E. M., Prieto García F., Gordillo Martínez A. J.

6. **Academia Nacional de Ciencias Ambientales: X Congreso Internacional de Ciencias Ambientales y XVI Congreso Nacional de Ciencias Ambientales** realizado el 17 al 19 de agosto de 2011 en Querétaro, Qro., México

Constancia de participación con el Póster titulado:

- “Capacidad de sorción de iones manganeso con poli(feniltioncarbamato de alcohol vinílico)” Richards U. R.M., Otazo S.E.M., Prieto G.F., González R.C.A., Ponce L.B.

Este trabajo fue enviado a: **Journal of Applied Polymer Science** de la editorial Wiley:

Synthesis, characterization and ion sorption characteristics of poly(vinyl phenylthionecarbamate): A new material for aqueous Mn(II) extraction

RM. Richards¹, EM. Otazo-Sánchez^{1,*}, F. Prieto¹, CA. González¹, AJ. Gordillo¹, J. Avila², G. Linares³, JR. Villagómez¹.

Abstract.

The transformation of poly(vinyl alcohol) (PVA) to a thionecarbamate derivative (PVA-PT) was carried out in heterogeneous conditions with a 45.75% yield. The conversion degree of -OH into -O(CS)N(H)Ph was 90.13 %. The new polymer was observed to be a good sorbent for $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ ions, and high uptakes of 93-96% were observed within four hours at 20°C in the range of 31 to 1600 mg/L ions solutions. The new material and its metal ion salt adducts were further characterized by Fourier transform and RAMAN spectroscopy, scanning electron microscopy. Experimental design study for the PVA-PT Mn^{2+} sorption was performed as a function of temperature, concentration and contact time to evaluate their influence on the removal effectiveness. The best efficiency sorptions are forecast at 20°C, 240 minutes and concentrations higher than 187 mg/L. The sorption isotherm for the Mn^{2+} /PVA-PT system was plotted. Type III isotherm is observed, which suggests a medium interaction with the Mn^{2+} . The best sorption capacity ($q_e = 343.76$ mg Mn / g PVA-PT) was observed at the lowest dose (10 mL solution and 0.05 g) and high concentration (1809.82 g/L). The Freundlich isotherm model fits the best linear correlation ($R^2 = 0.9462$), indicating the multilayer and irregular interactions showed by the functional groups towards the Mn^{2+} ions. The calculated constant $KF = 0.8625$ and $N = 0.8271$ for the best dose suggest a moderate strength linkage between the material and the ion.

Parte de la revisión bibliográfica fue publicada en el libro:

Avances en Impacto, Tecnología y Toxicología Ambiental ISBN: 978-607-482-163-5. Registro: 9786074821635. Editorial Universitaria. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México 2011. **Capítulo 5. Materiales funcionales para la remoción de iones metálicos contaminantes del agua.** Pág 85-114

AGRADECIMIENTOS

✚ A mi familia que me apoyo durante este proceso de aprendizaje y crecimiento:

- ✚ Bibiana J. Uribe Mora.
- ✚ Jaime Richards Camacho.
- ✚ Jaime Richards Uribe.
- ✚ David Richards Uribe.
- ✚ Ricardo Pérez Hernández.
- ✚ Carlos Ricardo Pérez Hernández (mi tesorito).

✚ A mi asesora Dra. Elena María Otazo Sánchez por tanto tiempo enseñanza, confianza y apoyo.

✚ A mis asesores de tesis por su valiosos consejos brindados en apoyo al mejoramiento del proyecto:

- ✚ Dr. Francisco Prieto García.
- ✚ Dr. Cesar A. González Ramírez.
- ✚ Dr. José Roberto Villagómez Ibarra.
- ✚ Dr. Alberto José Gordillo Martínez.

✚ A mis amigos por esa alianza de ayuda y apoyo:

- ✚ Dra. Araceli Ortiz Polo.
- ✚ Ing. Brenda Ponce Lira.
- ✚ Dr. Enrique Cruz.

✚ A Dr. Martín Piña Soberanis por los buenos consejos y apoyo brindado.

ÍNDICE

		Pág.
	ÍNDICE DE FIGURAS	i
	ÍNDICE DE TABLAS	iv
	ABREVIATURAS	vi
	RESUMEN	viii
I	INTRODUCCIÓN	1
II	ANTECEDENTES	3
	2.1 Contaminación de los recursos hídricos.	3
	2.2 Contaminación por manganeso.	3
	2.2.1 Remoción del manganeso.	5
	2.3 Materiales poliméricos para la remoción de iones metálicos.	7
	2.3.1 Resinas intercambiadoras de iones.	7
	2.3.2 Polímeros Funcionalizados.	10
	2.4 Materiales poliméricos naturales provenientes de la biomasa.	12
	2.4.1 Fibras de lignocelulosa.	13
	2.4.2 Hemicelulosas.	14
	2.4.3 Celulosa.	15
	2.5 Quitina y quitosana.	15
	2.6 Polielectrolitos.	17
	2.7 Características de los materiales que influyen en la sorción de iones metálicos.	18
	2.7.1 Mecanismos de sorción de los materiales.	18
	2.7.2 Isotermas de adsorción.	19
	2.8 Consideraciones especiales para las tecnologías en columna.	20
III	OBJETIVOS	22
IV	DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
	Materiales	24

		Pág.
4.1	Reactivos y equipos.	24
4.1.1	Reactivos.	24
4.1.2	Equipos.	24
	Métodos Experimentales	26
4.2	Pruebas experimentales de modo batch.	26
4.2.1	Síntesis del poli(feniltioncarbamato de alcohol vinílico).	26
	a) Método clásico	26
4.2.2	Caracterización espectroscópica del PVA-PT.	26
	Análisis del material utilizado con espectroscópica de FT-IR y Raman.	26
4.2.3	Caracterización física del PVA-PT.	26
	a) Distribución del tamaño de partícula.	26
	b) Hinchamiento del material (ASTM, 2010).	27
	c) Cálculo de la densidad aparente y densidad real (ASTM, 2004).	28
	d) Área superficial y volumen de poro del PVA-PT mediante isothermas de adsorción nitrógeno.	29
4.2.4	Obtención y Caracterización de los aductos del PVA-PT con sales.	29
4.2.5	Determinación del % eficiencia del material.	29
	a) Cinética de sorción del PVA-PT ante diferentes sales de iones metálicos.	29
	b) % Eficiencia de sorción entre diferentes iones con PVA-PT.	30
	c) Obtención de parámetros de optimización de la eficiencia de sorción ante Mn^{2+} .	30
	d) Selectividad de sorción ante diferentes iones con PVA-PT.	32
4.2.6	Isotermas de adsorción del PVA-PT con Mn^{2+} .	32

		Pág.
4.2.6.1	Determinación de la Capacidad máxima de adsorción del PVA-PT.	32
	a) Cinética de sorción del PVA-PT ante el ion Mn^{2+} a diferentes dosis y tamaños de partícula.	32
	b) Capacidad de la capacidad de sorción del PVA-PT con Mn^{2+} .	33
	c) Isotermas del sistema PVA-PT / Mn^{2+} .	33
	d) Modelos de cinética de sorción de las isotermas.	34
	e) Difusión intrapartícula.	35
4.2.7	Estudio preliminar de la desorción del ion manganeso.	36
4.3	Propiedades físicas de la columna de sorción.	36
4.3.1	Caracterización de la columna empacada.	36
	a) Determinación del tiempo de residencia promedio en la columna empacada.	36
	b) Densidad del empaque de la columna de adsorción.	37
4.3.2	Eficiencia de sorción del PVA-PT en la columna empacada.	37
	a) Determinación de la eficiencia de sorción de la columna.	37
	b) Capacidad de sorción (q_e) del empaque de PVA-PT.	38
	c) Dosis de la columna empacada con PVA-PT.	38
	d) Estudio preliminar de regeneración del empaque de la columna.	38
	e) Determinación del punto de quiebre de la columna.	39
V	RESULTADOS Y DISCUSIONES	40
	Pruebas de modo batch	40
5.1	Síntesis del poli(feniltioncarbamato de alcohol vinílico).	40
	a) Escalado del PVA-PT a 35g.	40
5.2	Caracterización espectroscópica del PVA-PT	41
5.2.1	Análisis espectroscópico mediante FT-IR.	41

	Pág.
<i>a) Síntesis tradicional del PVA-PT con un escalado del material.</i>	41
5.2.2 <i>Análisis espectroscópico mediante Raman.</i>	43
5.3 Caracterización física	45
5.3.1 Distribución del tamaño de partícula.	45
a) Fraccionamiento del material.	46
b) Determinación del tamaño de partícula por vía húmeda.	46
5.3.2 Hinchamiento del polímero.	51
a) Cinética de hinchamiento del PVA-PT a diferentes tamaños de partículas.	51
b) Porcentaje volumétrico de hinchamiento del PVA-PT.	53
c) Grado másico de hinchamiento.	54
5.3.3 Densidad	56
a) Cálculo de la densidad aparente y real del material.	56
b) Cálculo del espacio poroso.	56
5.3.4 Determinación del área superficial y del volumen de poro del PVA-PT mediante el método BET de adsorción de nitrógeno.	57
5.4 Obtención y Caracterización del aducto del material con manganeso.	58
a) Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl ₂ ante una concentración de 100 mg/L del ion Mn ²⁺ a diferentes tamaños de partícula.	58
b) Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl ₂ ante una concentración de 10 mg/L del ion Mn ²⁺ a diferentes tamaños de partícula.	62
5.5 Competencia de sorción de iones ante el material.	63
a) Cinéticas de sorción de competencia de diferentes iones con PVA-PT.	63

	Pág.
	64
	65
5.6	66
5.7	69
5.7.1	69
	69
	70
5.7.2	72
5.7.3	74
	74
	78
	80
5.8	81
5.9	83
5.9.1	83
5.10	84

		Pág.
5.11	Estudio de sorción del ion Mn^{2+} con el material en la columna empacada.	85
5.11.1	Comportamiento del PVA-PT en la columna y determinación de la capacidad de adsorción.	85
5.11.2	Determinación del % desorción del ion Mn^{2+} a partir del aducto con disolución de HCl al 10%.	88
5.11.3	Análisis del punto de quiebre de la columna.	90
VI	CONCLUSIONES	91
VII	BIBLIOGRAFÍA	94

ÍNDICE FIGURAS

		Pág.
2.1	Forma natural de la pirolusita de la cual se extrae el manganeso.	4
2.2	Estructura química base de la resina Amberlita® poli(estireno/divinilbenceno), X: Grupo funcional ionogénico.	9
2.3	Representación esquemática de la estructura de un polímero funcionalizado con brazo espaciador.	10
2.4	Estructura química de polímeros modificados con funciones de azufre y diferentes brazos espaciadores.	12
2.5	Estructuras químicas de: a) taninos y b) lignina, presentes en los materiales vegetales. Los grupos -OH son sitios activos para la remoción de contaminantes.	13
2.6	Estructura química de una hemicelulosa del maíz.	14
2.7	a) Estructura cristalina de la celulosa. b) Derivado de la celulosa.	15
2.8	Estructura química de la quitina e hidrólisis a quitosana.	16
2.9	Estructura del quelato metálico formado con quitosana	16
2.10	Estructura un polielectrolito aniónico y su quelato metálico.	17
2.11	Representación de los fenómenos de adsorción y desorción de un sorbente.	19
2.12	Parámetros predominantes en un desarrollo tecnológico de columna de adsorción.	21
5.1	Esquema de reacción para la funcionalización del PVA.	41
5.2	Espectroscopia FT-IR del Alcohol Polivinílico y el poli(feniltioncarbamato de alcohol vinílico).	43
5.3	Espectroscopia de caracterización del PVA y PVA-PT después del escalado.	44
5.4	Grafica de distribución del tamaño de partícula a diferentes tiempos: a) 5 minutos y b) 2 días.	47
5.5.	Diámetros promedio de las fracciones del PVA-PT seco y por vía húmeda (5 minutos y 2 días).	49
5.6	Tamaños mayores de las partículas del PVA-PT seco y por vía húmeda (5 minutos y 2 días).	49
5.7	Comportamiento del hinchamiento en cada fracción del PVA-PT.	52

		Pág.
5.8	Comportamiento del hinchamiento en cada fracción del PVA-PT por unidad de masa.	53
5.9	%S vs t para cada fracción del PVA-PT.	54
5.10	Ws vs tamaño de partícula en el PVA-PT.	55
5.11	Espectro Raman del PVA-PT secado en el equipo BET.	58
5.12	Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl ₂ con tamaños de partícula promedio (seco) de 715 μm.	59
5.13	Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl ₂ con tamaños de partícula promedio (seco) de 502 μm	59
5.14	Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl ₂ con tamaños de partícula promedio (seco) de 358 μm e inferiores	60
5.15	Espectro de EDX del aducto PVA-PT/Mn ²⁺ .	
5.16	Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl ₂ con tamaños de partícula promedio (seco) de 715 μm a concentración de 10 mg/L de la sal.	62
5.17	Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl ₂ con tamaños de partícula promedio (seco) de 358 μm e inferiores a concentración de 10 mg/L de la sal.	63
5.18	Cinética de sorción del PVA-PT con diferentes iones metálicos.	64
5.19	Análisis de la influencia de los factores por separado en el %E.	68
5.20	Grafica de interacciones de los factores que influyen en la eficiencia del material.	68
5.21	Cinética de sorción del sistema PVA-PT/Mn ²⁺ a diferentes dosis para la fracción de tamaño de partícula MD 715 μm.	70
5.22	Cinética de sorción del sistema PVA-PT/Mn ²⁺ a diferentes dosis para la fracción de tamaño de partícula MD 502 μm.	71
5.23	Cinética de sorción del sistema PVA-PT/Mn ²⁺ a diferentes dosis para la fracción de tamaño de partícula MD 358.5 μm.	71
5.24	Gráfico q _e vs dosis a diferentes tamaños de partícula.	74
5.25	Isoterma de adsorción a T= 22°C para el sistema PVA_PT/Mn ²⁺ obtenidas para dos dosis diferentes (0.05 g y 1 g) del material.	76

		Pág.
5.26	Ajuste de los datos experimentales obtenidos para q_e y C_e al modelo lineal de Langmuir para el sistema PVA-PT/ Mn^{2+} a la temperatura de 22 °C.	76
5.27	Ajuste de los datos experimentales obtenidos para q_e y C_e al modelo lineal de Freundlich para el sistema PVA-PT/ Mn^{2+} a la temperatura de 22 °C.	77
5.28	Modelo cinético de Lagergren. a) pseudo primer orden y b) pseudo segundo orden.	79
5.29	Datos de difusión intrapartícula del PVA-PT con el manganeso.	80
5.30	Gráfica obtenida con un pulso experimental del trazador Mn^{2+} en la columna y el acumulado del trazador durante el tiempo de residencia.	84
5.31	Cinética de sorción del Mn^{2+} con el empaque de PVA-PT de tamaño de partícula MD 715 μm y un flujo de 3 mL/min.	88
5.32	Gráfica de remoción del Mn^{2+} a partir del aducto formado en el empaque de PVA-PT de tamaño de partícula MD 715 μm y un flujo de 3 mL/min.	89
5.33	Curva de quiebre de la columna dependiendo del flujo de alimentación.	90

ÍNDICE DE TABLAS

		Pág.
2.1	Lugares reportados con problemas de contaminación con manganeso en cuerpos de agua utilizados para el consumo humano.	5
2.2	Materiales naturales y sintéticos de eliminación de Mn^{2+} en medio acuoso.	6
2.3	Grupos funcionales más comunes aplicados a la extracción de iones metálicos.	9
4.1	Sustancias utilizadas para el desarrollo de los experimentos.	24
4.2	Fracciones y diámetro medio de los diámetros del tamaño de partícula.	27
4.3	Longitudes de onda utilizadas de acuerdo al elemento a analizar.	30
4.4	Variables utilizadas en el diseño experimental.	31
4.5	Matriz del diseño experimental.	31
5.1	Principales frecuencias absorción observadas del PVA y PVA-PT en FT-IR y RAMAN.	45
5.2	Fracciones obtenidas por tamizado del PVA-PT.	46
5.3	Datos de las medias del diámetro (MD) y media de diámetro ponderado (MDP) de los tamaños de partícula tamizados del PVA-PT.	48
5.4	Datos del valor de potencial Z medidos para cada fracción del PVA-PT.	50
5.5	Datos del porcentaje de hinchamiento de las fracciones del material.	53
5.6	Masas de cada fracción seca e hinchada y grado de hinchamiento (Ws) del PVA-PT.	55
5.7	Datos para el cálculo de las densidades del PVA-PT.	56
5.8	Datos del espacio poroso del material para cada fracción.	57
5.9	Composiciones atómicas del material y del aducto metálico.	61
5.10	Datos de eficiencia del PVA-PT a 1000 mg/L.	64
5.11	Concentraciones iniciales (C_i), finales en el equilibrio (C_f) y Eficiencia de sorción (%E) del PVA-PT ante los pares de iones metálicos.	65

	Pág.	
5.12	Valores de $-\log_{10}$ de las relaciones de concentraciones finales en el equilibrio para cada par de iones metálicos	66
5.13	Datos de los coeficientes obtenidos del KPIV obtenidos de las interacciones de los factores de acuerdo a: suma de cuadrados (SS), media cuadrática (MS) y grados de libertad (DF).	67
5.14	Datos de eficiencia de remoción (%E) y concentraciones finales en el equilibrio (C_e) utilizando diferentes dosis de PVA-PT (fracción de MD 715 μm).	69
5.15	Tabla 5.15. Datos de eficiencia de remoción (%E) y concentraciones finales en el equilibrio (C_e) utilizando diferentes dosis de PVA-PT (fracciones de MD 502, 358.5 y < 358.5 μm).	72
5.16	Datos de eficiencia de remoción (%E), concentraciones finales en el equilibrio (C_e) y capacidad de sorción (q_e) a diferentes dosis de PVA-PT y tamaños de partícula (MD).	73
5.17	Datos experimentales de la capacidad de adsorción (q_e) calculados en los experimentos a dosis de 0.05 g y 1 g de PVA-PT y sus respectivas concentraciones en el equilibrio (C_e).	75
5.18	Datos de las constantes de la capacidad de adsorción del PVA-PT.	77
5.19	Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos.	80
5.20	Remoción de Mn^{2+} por desorción del aducto de PVA-PT/ Mn^{2+} en medio ácido.	82
5.21	Datos de las dimensiones de la columna.	83
5.22	Caracterización del empaque de la columna.	85
5.23	Cinéticas de sorción en la columna empacada con la fracción del PVA-PT con tamaño de partícula MD 715 μm y a la velocidad de flujo 3 mL/min.	86
5.24	Cinéticas desorción en la columna empacada.	89

%C	Por ciento de carbono
%E	Por ciento de eficiencia de sorción
%H	Por ciento de hidrógeno
%N	Por ciento de nitrógeno
ϵ	Espacio poroso
λ	Longitud de onda
μm	Micrómetro: 10^{-3} m
θ	Tiempo de promedio de residencia teórico
ρ	Densidad real
ρ_a	Densidad aparente
A.A.S.	Espectroscopia de Absorción Atómica
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Método de Brunauer, Emmett y Teller
Conc.	Concentración
DFT	Difeniltiourea
DM	Diámetro medio
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	Dimetilformadida
FT-IR	Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier
KPIV	Key process input variables
KPOV	key process output variable
mA	10^{-3} Ampere
min	Minuto
mW	10^{-3} Watt
nm	Nanómetro
ppm	Partes por millón: mg.L^{-1}
PVA	Alcohol polivinílico
PVA-PT	Poli (feniltioncarbamato de alcohol vinílico): Derivado funcionalizado del PVA

PVA-PT/Mn²⁺	Aducto del derivado funcionalizado con ion manganeso (II)
PVA-PT/Cd²⁺	Aducto del derivado funcionalizado con ion cadmio (II)
PVA-PT/Zn²⁺	Aducto del derivado funcionalizado con ion zinc (II)
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
Q_{max}	Capacidad de adsorción máxima
b	Constante de Langmuir
K_F	Constante de Freundlich
k	Constante de equilibrio
h	Velocidad inicial de sorción
K_{int}	Constante de velocidad de difusión intrapartícula
R²	Coefficiente de correlación lineal
W	Masa
V	Volumen
S.E.M./E.D.X.	Microscopia Electrónica de Barrido acoplado con Energía Dispersiva de Rayos X
T	Temperatura
t	Tiempo
TP	Tamaño de partícula
u.m.a	Unidades de masas atómicas
ZAF	Corrección por efecto de matriz

La inmovilización covalente de un grupo funcional a una matriz polimérica es comúnmente llamada anclaje o funcionalización. De esta manera se obtuvo el nuevo material derivado del alcohol polivinílico (PVA) con capacidad de absorción de iones metálicos en medio acuoso. El PVA modificado con el grupo funcional tioncarbamato fue escalado y caracterizado mediante técnicas físicas y químicas tales como: distribución de tamaño de partícula en fase seca y vía húmeda, densidad real y aparente, espacio poroso, por ciento y grado de hinchamiento, potencial Z; Espectroscopía de Infrarrojo (IR) y Raman, Microscopia Electrónica de Barrido. Todas estas técnicas se utilizaron para determinar las propiedades del PVA-PT y conocer sus posibles alcances del polímero para una aplicación tecnológica. Se demostró la gran influencia del fenómeno de hinchamiento del material cuando es puesto en contacto en el medio acuoso. Por naturaleza intrínseca del PVA ya existe la presencia de agua, la funcionalización del material no es completa, por tanto, el análisis del área superficial y del volumen de poro no se logra por el cambio de tamaño sufrido por la pérdida de cantidad de agua. El análisis morfológico y elemental del material demostró el cambio superficial del material el cual es corroborado con las técnicas espectroscópicas donde se realizó la asignación de las bandas más características del grupo tioncarbamoilo.

Se analizó la eficiencia extractiva del material con iones manganeso, su eficiencia ante diferentes iones metálicos y su optimización mediante Espectroscopia de Absorción Atómica. La eficiencia de sorción es minimizada si la concentración, la temperatura y el tiempo se disminuyen, por tanto, se llegará a mejores resultados si se aumenta la concentración del ion manganeso y se agita por un lapso de 240 minutos.

La capacidad de sorción del PVA-PT con el ion Mn^{2+} mediante la determinación de los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich corroborando que la función anclada lleva a cabo la quimisorción de los iones metálicos.

Los estudios de caracterización del material como empaque de extracción de una columna de sorción se realizaron con la estimación del tiempo promedio de residencia teórico y práctico de la columna con un trazador, además de estudiar la eficiencia y la capacidad del empaque, demostrando que el material no está completamente saturado para la sorción de los iones y se puede analizar como propuesta la recirculación del flujo volumétrico para incrementar este parámetro.

La inmovilización covalente de un grupo funcional a una matriz polimérica es comúnmente llamada anclaje o funcionalización. De esta manera se obtuvo el nuevo material derivado del alcohol polivinílico (PVA) con capacidad de absorción de iones metálicos en medio acuoso. El PVA modificado con el grupo funcional tioncarbamato fue escalado y caracterizado mediante técnicas físicas y químicas tales como: distribución de tamaño de partícula en fase seca y vía húmeda, densidad real y aparente, espacio poroso, por ciento y grado de hinchamiento, potencial Z; Espectroscopía de Infrarrojo (IR) y Raman, Microscopia Electrónica de Barrido. Todas estas técnicas se utilizaron para determinar las propiedades del PVA-PT y conocer sus posibles alcances del polímero para una aplicación tecnológica. Se demostró la gran influencia del fenómeno de hinchamiento del material cuando es puesto en contacto en el medio acuoso. Por naturaleza intrínseca del PVA ya existe la presencia de agua, la funcionalización del material no es completa, por tanto, el análisis del área superficial y del volumen de poro no se logra por el cambio de tamaño sufrido por la pérdida de cantidad de agua. El análisis morfológico y elemental del material demostró el cambio superficial del material el cual es corroborado con las técnicas espectroscópicas donde se realizó la asignación de las bandas más características del grupo tioncarbamoilo.

Se analizó la eficiencia extractiva del material con iones manganeso, su eficiencia ante diferentes iones metálicos y su optimización mediante Espectroscopia de Absorción Atómica. La eficiencia de sorción es minimizada si la concentración, la temperatura y el tiempo se disminuyen, por tanto, se llegará a mejores resultados si se aumenta la concentración del ion manganeso y se agita por un lapso de 240 minutos.

La capacidad de sorción del PVA-PT con el ion Mn^{2+} mediante la determinación de los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich corroborando que la función anclada lleva a cabo la quimisorción de los iones metálicos.

Los estudios de caracterización del material como empaque de extracción de una columna de sorción se realizaron con la estimación del tiempo promedio de residencia teórico y práctico de la columna con un trazador, además de estudiar la eficiencia y la capacidad del empaque, demostrando que el material no está completamente saturado para la sorción de los iones y se puede analizar como propuesta la recirculación del flujo volumétrico para incrementar este parámetro.

SUMMARY

The immobilization **covalente** of a functional group to a main polymer is commonly called anchorage or functionalization, of new materials is they are obtained with qualities of absorption of metallic ions between watery. To poli(vinil alcohol) (PVA) modified with a group functional thionecarbamate (phenylisothiocyanate) obtaining the poli(phenylthionecarbamate of vinil alcohol) PVA-P. The new material was characterized by means of the technical infrared (IR) and Raman, spectroscopy, where the appearance of aromatic bands of the type carbamoile was observed. The determination of the distribution of particle size in dry phase (sieve) and wet (laser) it showed us the fractions but predominant in weight and their homogeneity of the particles besides the bulk phenomenon that the PVA-P suffers.

The test of capacity of extractive of the material before different metallic ions acuos was carried out through Atomic Absorption with Coupled Plasm (ICP). This test demonstrated that the PVA-P is an absorbent good sorbente of ions but especially of Cu^{2+} and Mn^{2+} . Their statistic informed the ions with excellent results of dependability and of accuracy you obtained with the magnetic agitation.

After this test the metallic aduct is characterized by means of the techniques of difraccion X Ray (RX), to infrared (IR) and Raman spectroscopy, and Scanning Electronic Microscope (SEM). The difractogramas of Rx of the PVA, PVA-P shows the crystalline-amorphous change of the material, and the metallic aducts of the different ones you leave show a change of the amorphous state but they conserve its pick it bases (crystalline) in all the aducts. The morphologic study of the material with Electronic Microscopy of Scanning of the material demonstrated that the PVA to the being funtionalized becomes a staggered material and with formations heaps in its surface. The metallic ions spread to form black cumulus that are deposited around or inside the superficial cavities.

The extractive kinetics of the manganese ion you uses to know that the efficiency but discharge depending on the type of salt besides the necessary time for of agitation to carry out an efficient removal. With the data obtained an experimental determination previously it was made to determine the influence of the particle size, the temperature, the concentration and the time about the efficiency of removal of the manganese.

La contaminación del agua por metales es característica de las ciudades mineras, como es el caso del Estado de Hidalgo. Este fenómeno ha acrecentado el interés hacia el estudio de nuevas tecnologías para la remediación de aguas contaminadas. Las tecnologías de remoción de contaminantes basadas en procedimientos físico-químicos y microbiológicos, ha promovido el constante descubrimiento de nuevos materiales con eficiencias prometedoras en la eliminación de los iones metálicos contaminantes.

Las tecnologías de remediación de aguas han empleado materiales tan diversos como: desechos agrícolas a base de lignocelulosa (Lee *et al.*, 2004); carbón activado (Puziy *et al.*, 2004), arcillas (Chojnacki *et al.*, 2004), polímeros sintéticos (Street *et al.*, 2002; Silva *et al.*, 2006) entre otros.

Este trabajo estudia la potencialidad de un derivado del alcohol polivinílico (PVA) que pueda tener una gran capacidad de sorción de iones manganeso. La modificación de la matriz polimérica sólida está basada en el anclaje de grupos funcionales con átomos de azufre coordinantes tales como los tioncarbamatos (Otazo *et al.*, 2001, 2002; Castro *et al.*, 2003; Montiel *et al.*, 2004; Estévez *et al.*, 2005, 2006). Estos se forman mediante la funcionalización de los grupos –OH del PVA y quedan unidos covalentemente a la cadena carbonada del polímero y por tanto, la superficie de la matriz sólida queda modificada y puede formar aductos con iones metálicos (Horie *et al.*, 2004). El material modificado denominado PVA-PT se logró sintetizar por primera vez por Barajas (2005).

En este trabajo de investigación se logró el escalado del proceso de preparación del material, se estudió su eficiencia y capacidad de sorción de Mn^{2+} en medio acuoso. Los resultados demostraron que el PVA-PT es excelente extrayente -eficiencias superiores del 90%-. No es adecuado su aplicación en soluciones de multimetales, debido a que la función anclada es más a fin a iones de metales pesados, tal es el caso del Cd^{2+} , lo cual hace que disminuya la efectividad del material ante el manganeso.

Sin embargo, este material demostró tener una alta capacidad de adsorción para los iones manganeso, posiblemente mayor a diversos materiales utilizados con el mismo fin.

La caracterización y demostración de su gran capacidad de sorción mediante los modelos teóricos de isothermas de adsorción demostraron que el PVA-PT para la remoción del manganeso es llevado a cabo mediante quimisorción del grupo funcional. Por ello, se estudió la caracterización del material como empaque de una columna. Los resultados serán la base para concretar la base tecnológica de una columna de sorción de manganeso para la remediación de aguas contaminadas.

Por ello se recomienda que sea estudiado más minuciosamente su aplicación en columnas para la remediación de aguas contaminadas con manganeso. En el municipio de Molango Hidalgo, este contaminante se encuentra en el medio ambiente por causas naturales y antropogénicas, que ha ocasionado daños a la salud de la población, ya que los límites máximos permisibles son 0.15 ppm de Mn para agua potable y se han reportado concentraciones del orden de 3 hasta 6 ppm (Riojas, 2004).

2.1. Contaminación de los recursos hídricos.

El impacto ambiental negativo que han sufrido los cuerpos de agua ante los efluentes contaminados ha generado la continua reformulación de leyes que dictaminan la cantidad o composición mínima permisible de los contaminantes desechados. Estas leyes pretenden salvaguardar la calidad del recurso hídrico, sobretodo de aquellas descargas que contienen contaminantes peligrosos como lo son los iones metálicos (Quek *et al.* 1998; Mancini *et al.* 2005). Estos requieren de un tratamiento de aguas terciario para prevenir la toxicidad de los organismos vivos además de su bio-acumulación en las cadenas alimentarias (Gupta *et al.*, 2000; Kumar, 2006).

La contaminación con metales es removida mediante procesos de remoción terciarios (Metcalf *et Eddy*, 2003). En México existe un total 631 plantas potabilizadoras en operación y de ellas, los tratamientos terciarios son utilizados en sólo 88 plantas. Para la remoción de iones de manganeso del agua existen 16 plantas con un caudal total purificado de 3.73 m³/s (CONAGUA, 2011).

2.2. Contaminación por manganeso.

El manganeso es un elemento que se encuentra en la corteza terrestre y tiene gran afinidad al oxígeno, por lo tanto es común encontrarlo en dos formas: 1) como MnO₂ o pirolusita -ver figura 2.1- y 2) en medio acuoso en forma soluble de Mn²⁺. El uso del manganeso en procesos industriales y en productos comerciales es muy común, se utiliza en aleaciones, electro-platinados, curtidoras, fertilizantes, baterías, vidrios, a, pinturas, barnices, tintas, etc. La presencia de Mn²⁺ en el agua en concentraciones superiores a 0.5 mg/L se puede determinar organolépticamente por la coloración amarilla y el sabor metálico (Parvathi *et al.*, 2007; Taffarel *et Rubio*, 2009).

Los principales yacimientos de manganeso se encuentran en los países de Sudáfrica, Ucrania, China, India, Australia, Brasil, México, entre otros (Min *et Xiaozhuang*, 2002). La inhalación e ingesta excesiva de manganeso en la dieta diaria del ser humano causa los siguientes problemas: alteraciones neurotóxicas, disminución del nivel de hemoglobina, lesiones gastrointestinales y renales, disminución del nivel de aprendizaje en los niños y

además de todas estas afectaciones se observan trastornos parecidos al mal de Parkinson conocido como manganismo (Uwanduoma *et al.*, 2008).



Figura 2.1. Forma natural de la pirolusita de la cual se extrae el manganeso.

Estos efectos perjudiciales se presentan con mayor frecuencia en la población que vive en las zonas dedicadas a la explotación de este mineral. Los reportes de daños y contaminación de agua potable con este metal refieren diferentes partes del mundo y se estudian más puntualmente dichas consecuencias. La tabla 2.1 resume las citas de los trabajos más recientes acerca de este tema.

La normatividad mundial ha establecido criterios de niveles máximos permisibles de manganeso para agua potable y existen diferencias en estos valores, dependiendo del país. Las normas del límite de concentración máxima permitida en el agua para este metal son los siguientes: los Estados Unidos (EPA, 1996), la Unión Europea (CE, 1998) y Canadá (WHO, 2006) establecen un valor de 0.05 mg/L; Brasil aprueba un valor máximo de 0.1 mg/L y en México, las normas oficiales establecen un valor de 0.15 mg/L (NOM-127-SSA1-1994).

La alternativa más utilizada para la eliminación de manganeso en agua consiste en la aplicación de materiales para la remoción alta y eficiente de este metal y por ello se realizan investigaciones dirigidas al diseño de nuevos materiales con este fin.

Tabla 2.1. Lugares reportados con problemas de contaminación con manganeso en cuerpos de agua utilizados para el consumo humano.

País	Cuerpo de agua	Autor
Bangladesh	Agua potable	Hafeman <i>et al.</i> , 2007
Cambodia	Agua de consumo humano del Río Mekong	Buschmann <i>et al.</i> , 2007
Egipto	Agua del Mar Rojo y del Golfo de Aqaba	Shriadah <i>et al.</i> , 2004
	Agua de consumo humano	Geriesh <i>et al.</i> , 2008
Estados Unidos, Nepal	Agua de río, lagunas y subterránea	Sharma <i>et al.</i> , 2005
Francia	Estuario del río Sena	Ouddane <i>et al.</i> , 2001
India	Río Cauvery	Begum <i>et al.</i> , 2009
Inglaterra	Agua de río y potable de West Yorkshire y Brandford	Heal <i>et al.</i> , 1997
Kashmir, Ciudad de Bagh	Agua de consumo humano	Mubbashers <i>et al.</i> , 2003
México	Agua de pozo	Piña <i>et al.</i> , 2003
	Agua de río y pozos circunvecinos a la zona minera de Molango, Hidalgo.	Riojas, 2004
Nigeria	Agua potable (bebidas comerciales)	Uwanduoma <i>et al.</i> , 2008
Nueva Escocia	Humedal superficial del parque industrial de Burnside y Dartmouth	Snow <i>et al.</i> , 2008
Polonia	Agua para consumo humano, lagunas y ríos: Vistula, Tczew, Marsaw, Krakow	Rickwood <i>et Carr</i> , 2009
Turquía	Río Ceyhan	Yilmazer <i>et. Yaman</i> , 1999
	Mares: Negro, Mármara, Egeo y Mediterráneo	Turkmen <i>et al.</i> , 2009

2.2.1. Remoción del manganeso.

El tratamiento de agua contaminada con metales (residuales o naturales) mediante procesos terciarios incluyen la sorción, la oxidación (Kaya *et al.*, 2005), la floculación-coagulación y sedimentación. Algunos procesos generan el inconveniente de utilizar compuestos químicos con altos costos y por ello se trata de generar sub-productos de los cuales el material pueda ser recuperado después que el manganeso haya sido removido mediante las técnicas antes mencionadas (Ahalya *et al.*, 2003; Jiang, 2007). La sorción está basada en diversos fundamentos, principalmente intercambio iónico, absorción y adsorción en una matriz sólida (fisisorción o quimisorción). En este epígrafe se hará un breve resumen de los

mejores materiales sólidos utilizados en la tecnología para la remoción eficiente de Mn^{2+} que se reportan para remediar agua contaminada y también para el tratamiento de efluentes de la industria minera.

Tabla 2.2. Materiales naturales y sintéticos de eliminación de Mn^{2+} en medio acuoso.

Material /modo /capacidad	Autor
<i>Bentonita, dolomita y MnO_2, con un bioreactor de lecho compacto aireado. >95% remoción, concentración 20 mg/L</i>	Johnson <i>et al.</i> , 2005
<i>Zeolitas recubiertas con MnO_2: capacidad = 1.1 meq Mn^{2+}/g</i>	Taffarel <i>et al.</i> , 2010
<i>Zeolitas Chilenas naturales y tratadas. Datos en el equilibrio para la zeolita tratada con NaOH: capacidad = 0.77 meq Mn^{2+}/g. Para la zeolita natural: capacidad = 0.26 meq Mn^{2+}/g</i>	Taffarel <i>et al.</i> , 2009
<i>Sepiolita y clinoptilolita con MnO_2, filtros de adsorción mediante oxidación</i>	Kaya <i>et al.</i> , 2005
<i>Clinoptilolita / óxido de hierro. Capacidad = 0.98 meq Mn^{2+}/g</i>	Doula, 2006
<i>Clinoptilolita: 0.28 meq Mn^{2+}/g</i>	
<i>Zeolitas naturales (clinoptilolita). Capacidad = 0.15 meq Mn^{2+}/g</i>	Erdem <i>et al.</i> , 2004
<i>Zeolita natural (clinoptilolita) recubierta con MnO_2, proceso de adsorción y oxidación</i>	Piña <i>et al.</i> , 2003
<i>Carbón activado con $KMnO_4$, Hasta 96 % remoción en altas concentraciones</i>	Okoniewska <i>et al.</i> , 2008
<i>Carbón activado, capacidad = 0.014 - 0.016 meq Mn^{2+}/g</i>	Lyubchik <i>et al.</i> , 2008
<i>Desechos agrícolas <i>Bombax Malabaricum Fruit Shell Substrate</i>, capacidad = 0.07 meq/g y 96% remoción.</i>	Emmanuel <i>et al.</i> , 2007
<i><i>Phytolacca acinosa (Phytolaccaceae)</i> para bioremediación. Hiperacumula 0.072 meq Mn^{2+}/g de peso seco</i>	Xue <i>et al.</i> , 2005
<i>Macrófita, <i>Eichhornia crassipes</i> del lago de Shahpura de Bhopal, India. La bioacumulación de manganeso de 0.0082 – 0.035 meq/ g.</i>	Tiwari <i>et al.</i> , 2007
<i><i>Aspergillus niger</i> y <i>Saccharomyces cerevisiae</i>, experimentos en modo Batch con una capacidad de 0.70 meq/g</i>	Parvathi <i>et al.</i> , 2007

Nota # 1: Las capacidades de adsorción en meq/g se calcularon con los datos reportados.

Nota # 2: Los valores se reportan a diferentes concentraciones de equilibrio.

Bajo la técnica de remoción mediante materiales sorbentes existen estudios de diversos materiales respecto al desarrollo de tecnologías y determinación de la capacidad de sorción para la remoción del manganeso en medio acuoso. En la tabla 2.2 se muestran algunos materiales con capacidad de sorción de iones Mn^{2+} . De esta tabla se observa que los valores de capacidad de adsorción son de moderados a bajos y muy pocos logran llevar la

concentración final de Mn^{2+} por debajo de los límites planteados por la norma para agua potable.

El logro de remover y eliminar contaminantes como el manganeso en los tratamientos terciarios, dependerá del tipo de material utilizado y su comportamiento según las concentraciones del Mn^{2+} presentes, ya que a bajas concentraciones es mucho más difícil lograr la mejor eficiencia de remoción.

2.3. Materiales poliméricos para la remoción de iones metálicos.

Se han reportan transformaciones de los polímeros con la finalidad de modificar su *capacidad de remoción*. Estas modificaciones se desarrollan fundamentalmente por medio de una funcionalización química o por una simple impregnación. El método de impregnación involucra una adsorción física (Bilba *et al.*, 1998) y es muy sencilla pero percedera ya que el compuesto activo presente en la superficie puede perderse. La funcionalización produce la inmovilización covalente de grupos funcionales que contienen átomos de O, N, S o P a una matriz sólida y es más difícil su eliminación. A veces se requiere la introducción de brazos espaciadores entre el grupo funcional y la cadena polimérica (Sánchez *et al.*, 2001; Geckeler, 2008; Wongkaew *et al.*, 2008).

2.3.1. Resinas intercambiadoras de iones.

Según la IUPAC un intercambiador iónico es un material insoluble (R) que presenta grupos ionogénicos hacia los cuales los contraiones (A) pueden unirse. Son los más utilizados en los procesos terciarios dentro de las tecnologías tradicionales para la remoción de iones en agua los más conocidos son las resinas intercambiadoras de iones (Eldridge, 2000; Sengupta *et Sengupta*, 2002; Street *et al.*, 2002). En las plantas de potabilización y de tratamiento de aguas residuales se utilizan materiales cerámicos de bajo costo en su estado natural como son las zeolitas y las arcillas entre otros (Metcalf *et Eddy*, 2003).

Las resinas sintéticas son las más conocidas y empleadas dentro de esta familia de compuestos. Son más eficientes que el carbón activado, ya que tienen mayor número de sitios de adsorción. Las resinas sintéticas se dividen en dos categorías: las poliméricas y las carbonáceas. Las primeras son basadas en polímeros entrecruzados. Estos pueden ser resinas de poliestireno, fenolformaldehído y matrices de poliacrilatos (Melin, 2000; Eldridge, 2007). Las resinas carbonáceas se obtienen como partículas resultantes de la pirolisis parcial de polímeros macroporosos. Debido a la pirolisis se forman buenos microporos que son críticos para los tratamientos de agua con Buena eficiencia. Sus estructuras no están bien establecidas y los costos son mayores que las resinas convencionales.

El uso de los polímeros como soportes físicos de intercambiadores iónicos, sensores o catalizadores, es una práctica conocida. El buen desempeño como material adsorbente depende de la accesibilidad de sus sitios activos y el grado de difusión de la disolución en su volumen (Sherrington, 2001). Por lo general los intercambiadores iónicos no son altamente selectivos, si bien esta selectividad puede ser diseñada mediante introducción de grupos funcionales cíclicos de tipo éter corona, poliaza o calixarenos (Atzei *et al.*, 2001; Herrin *et al.*, 2001; Agrawal *et al.*, 2003; Medved *et al.*, 2006).

Los materiales comerciales como la Amberlita® del tipo IRC50 y IRC86 (Figura 2.2), fueron probadas con una mezcla de iones metálicos de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Cu^{2+} , juntos en una columna, sin buenos resultados en su selectividad (Silva *et Brunner*; 2006).

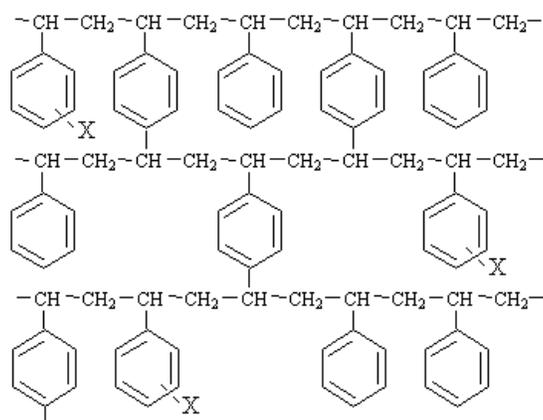
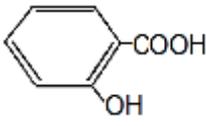
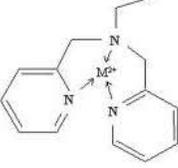
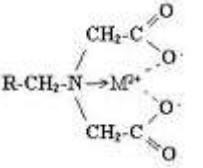
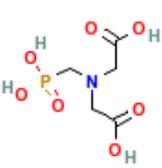
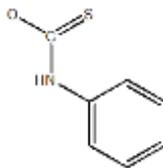
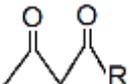
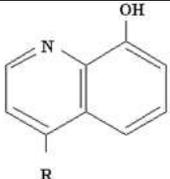


Figura 2.2. Estructura química base de la resina Amberlita® poli(estireno/divinilbenceno), X:
Grupo funcional ionogénico

Los grupos funcionales más comunes que están presentes en las resinas amberlita, son los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{N}(\text{R})_3^+$, en donde R son grupos alquilo, cadenas carbonadas de variados números de átomos de carbono.

Tabla 2.3. Grupos funcionales más comunes aplicados a la extracción de iones metálicos.

O	N	N y O	P	S
$-\text{COOH}$	$\text{R}-\text{NH}-\text{NH}_2$	$-\text{NH}-\text{OH}$	$-\text{P}(\text{R})_3$	$-\text{SH}$
$-\text{OH}$	$-\text{N}=\text{N}-$	$-\text{CO}-\text{NH}-$	$-\text{N}=\text{P}(\text{R})_3$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{N}-\text{C} \\ \\ \text{SH} \end{array}$
				
		$\text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{ONa})_2$	$\text{P}(\text{OH})_2$	$-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-$
	$(\text{C}=\text{N})$			$-\text{P}(\text{S})-(\text{iBu})_2$

Se introducen otros grupos funcionales con diferencias en su poder quelatante para aumentar la selectividad. En ese caso se denominan polímeros funcionalizados, que se diseñan para un determinado ion. En la tabla 2.3 se muestran algunos ejemplos de grupos funcionales ionogénicos.

2.3.2. Polímeros Funcionalizados.

También se conocen como materiales moleculares y materiales funcionales. Son aquéllos que se les introduce grupo funcional (Akelah *et Moet*, 1990; Pollino *et Weck*, 2005). Por lo general, el soporte sólido es la matriz polimérica insoluble. Los soportes más utilizados son: la resina copolímero estireno/divinilbenceno (figura 2.2), el polietilenglicol, ácido poliacrílico, alcohol polivinílico, la polietilenaamina, el poliuretano, el ácido polivinil sulfónico, entre otros, que presentan una función de fácil transformación posterior. Sus formas tecnológicas dependen de la aplicación y van, desde las membranas de filtración hasta polvos de diferente granulometría, sirven de soportes como matrices sólidas para el anclaje de grupos funcionales y son diseñados para realizar la remoción selectiva de algún contaminante. Por lo general, son de alto costo.

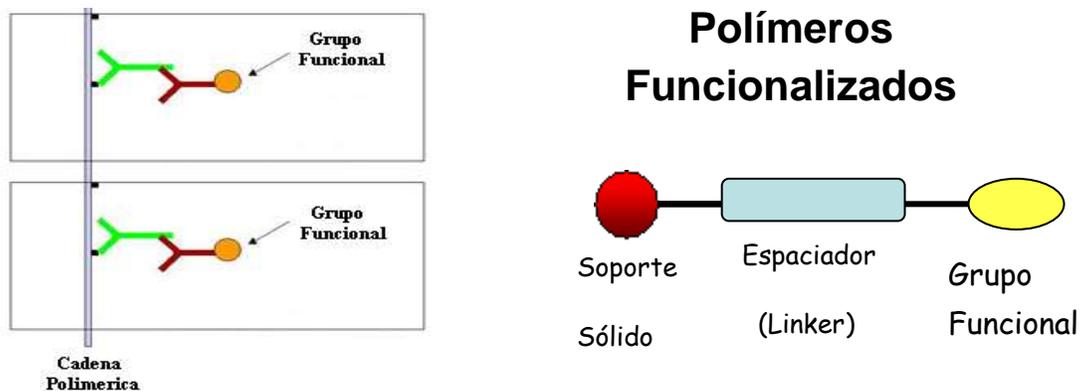


Figura 2.3. Representación esquemática de la estructura de un polímero funcionalizado con brazo espaciador.

Es práctica común la introducción de un brazo espaciador (ver figura 2.3) para facilitar el acceso del analito. Se trata de una cadena carbonada que une covalentemente el soporte sólido y la función ligante que interacciona con el ion. El nuevo producto debe ser estable e insoluble en agua (Blalock; 2003). Este proceso encarece el costo del material.

Las estructuras supramoleculares se diseñan con grupos funcionales convenientes para alcanzar una alta selectividad ante una sustancia en específico (ver tabla 2.3). Las funciones que contienen azufre han dado los mejores resultados en cuanto a la selectividad y efectividad de remoción de iones metálicos de alta toxicidad (Konig *et al.*, 1980; Vest *et al.*, 1989; Koch, 2001; Turanov *et al.*, 2006). Estas funciones se introducen a matrices poliméricas o cerámicas de modo que se logran materiales altamente selectivos para ser utilizados en tecnologías de remediación de aguas (Fogler *et Srinivasan*, 1990; Zuo *et Muhammed*, 1990, 1995a, 1995b; Geckeler, 2001; 2008; Pérez, 2000; Otazo *et al.*, 2001; Street, 2002; Schlaak *et Strasdeit*, 2000; Guzmán *et al.*, 2002; Bartkowiak *et Kolarz*, 2002; Rivas *et al.*, 2003; Castro *et al.*, 2003; Celis *et al.*, 2004; Solodovnik, 2006; Wongkaew *et al.*, 2008; Lazo *et al.*, 2009). La mayoría de éstos son materiales poliméricos, híbridos órgano-inorgánicos y composites.

Su aplicación como extrayentes de contaminantes es un tema de actualidad científica. Las características que deben cumplir el material polimérico son: a) alta afinidad hacia el ion metálico; b) alto peso molecular; c) gran superficie específica; d) tener estabilidad química y mecánica; e) mostrar la posibilidad de regeneración; f) tener baja o casi nula toxicidad y g) bajo costo de adquisición (Eldridge, 2007).

Se reporta la funcionalización del PVA con cadenas carbonadas conteniendo el grupo –SH para la quelatación de As^{3+} (Domínguez *et al.*, 2002), la síntesis de resinas porosas para la sorción de metales tóxicos (Llosa *et al.*, 2002), resinas quelatantes con grupos iminodiacetatos para Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} (Dinu *et al.*, 2009) $Au(III)$ en medio amoniacal (Pilśniak *et Trochimczuk*, 2007) y en general para metales pesados basados en funciones tioureido (Trochimczuk 2000, 2001; Dabrowski, 2004). Estos materiales pueden ser obtenidos por polimerización de un monómero que ya porta una función (Tartamella *et al.*, 2009) pero lo más frecuente es partir de un polímero comercial de bajo costo e introducir la nueva función por técnicas de síntesis en estado sólido. Las funciones con azufre son

frecuentes. Por ejemplo, se reportan resinas con alta capacidad extractiva para Au^{3+} y Pd^{2+} que presentan la función bencilion-fosfina unida a la matriz polimérica mediante 5 brazos espaciadores de diferente número de átomos de C -ver figura 2.4-. La formación del complejo se lleva a cabo por los átomos de azufre (Sánchez, 2001).

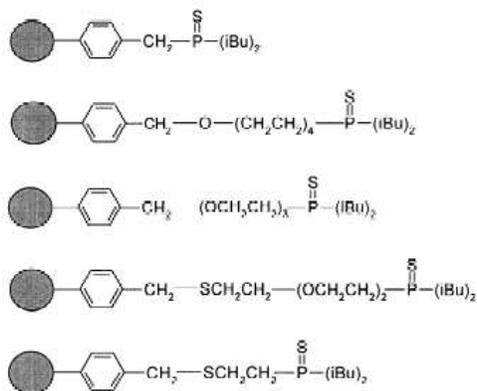


Figura 2.4. Estructura química de polímeros modificados con funciones de azufre y diferentes brazos espaciadores.

2.4. Materiales poliméricos naturales provenientes de la biomasa.

Los biosorbentes son actualmente una nueva alternativa para la descontaminación, cuyos reportes datan desde antes de 1990. En particular, se dirige la atención hacia los materiales provenientes de desechos de origen biológico que se componen de polímeros naturales como son los desechos agrícolas y forestales, algas marinas, caparazón de crustáceos (Gardea *et al.*, 1998; Volesky, 2001; Gundogan *et al.*, 2004; Horsfall *et al.*, 2004; Amuda *et al.*, 2006; Ibrahim, 2006; Janos, 2005; Igwe *et al.*, 2003; 2005a; 2005b; 2005c; 2006a; 2006b; 2007; 2008; Anirudhan *et al.*, 2009). También son objeto de atención aquellos materiales que realizan la absorción de contaminantes mediante bacterias, mohos, levaduras en formas tecnológicas como son las biomembranas. Los materiales de la biomasa son utilizados de manera natural o transformados mediante la introducción de nuevas funciones químicas que protagonizan la interacción con el ion. Estas funciones son diseñadas para mejorar su calidad, capacidad y selectividad ante los iones metálicos. Esta nueva vertiente de investigaciones se basa en que las estructuras de los materiales lignocelulósicos

provenientes de la biomasa son ricos en grupos $-OH$ y por si solos pueden coordinar iones metálicos y además, sirven de base para posteriores funcionalizaciones.

Entre las ventajas más importantes de estos materiales está su bajo costo, pero su eficiencia está condicionada por los grupos funcionales que contiene o hayan sido modificados, la concentración de los iones y la apropiada molienda y preparación previa del material natural (Kumar, 2006; Kurniawan *et al.*, 2006).

2.4.1. Fibras de lignocelulosa.

Las fibras de vegetales presentan capacidad de intercambio iónico debido a los sitios activos de la lignina y a los taninos presentes en sus estructuras porosas, (ver figura 2.5) lo que les confiere las características generales de sorción hacia cationes. Su contacto con solventes orgánicos puede eliminar parte de estos componentes y genera pérdida de masa en las fibras, disminuyendo la eficiencia de la extracción de Cu^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} . Estos pre-tratamientos no se recomiendan. El contenido de lignina presente en las fibras es un aspecto importante para la desorción y recuperación de los iones metálicos (Lee *et Rowell*, 2004). Se reportan derivados de lignina con propiedades adsorbentes de iones (Celik *et Demirbas*, 2005).

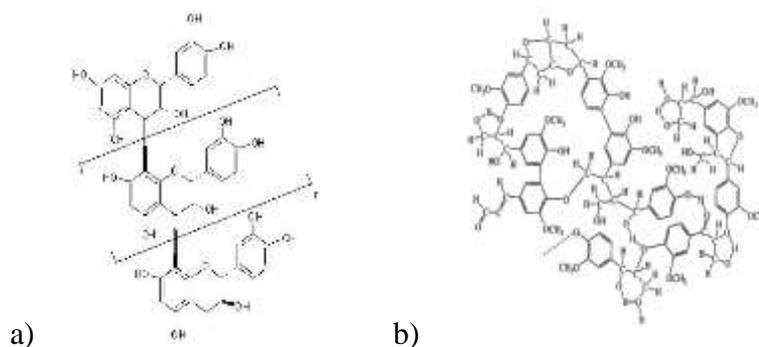


Figura 2.5. Estructuras químicas de: a) taninos y b) lignina, presentes en los materiales vegetales.

Los grupos $-OH$ son sitios activos para la remoción de contaminantes.

2.4.2. Hemicelulosas.

La remoción de iones metálicos por medio de este tipo de polisacáridos, está especialmente favorecido por la presencia de los grupos carboxilo que atraen más fuertemente los iones metálicos. Los grupos carboxilo se encuentran en las unidades del ácido galacturónico y glucurónico presentes en las diversas hemicelulosas (ver figura 2.6). Se reportan buenos resultados para la remoción de iones con tamaños de fibras de 0.25 – 55 mm del material, puesto en contacto con concentraciones de 10^{-4} mol.L⁻¹ de iones divalentes. La remoción de los iones es rápida (<15 min) con velocidades iniciales que van desde 0.275 para Ni²⁺ mmol/g.min hasta 0.063 mmol/g.min para el Pb²⁺. El orden de capacidad de sorción fue: Ni²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺ > Cu²⁺ > Pb²⁺ (Reddad, 2002; Rowell, 2006; Dermibas, 2008).

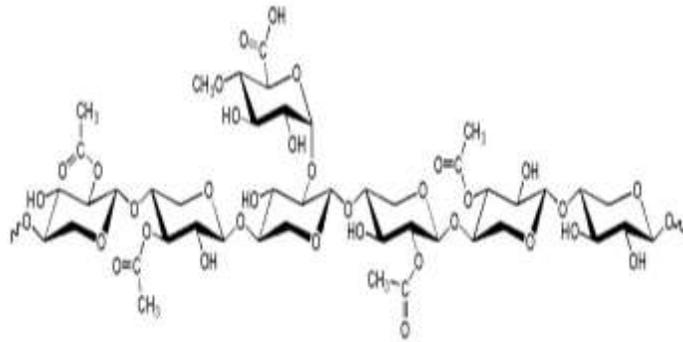


Figura 2.6. Estructura química de una hemicelulosa del maíz.

Otro empleo de la biomasa es la utilización de hojas de maíz y olote molido. Esta biomasa se probó modificada y sin modificar, como adsorbentes de iones metálicos pesados. Se demostró que la adsorción ante los iones de Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ puede ser aumentada con la carboximetilación de la celulosa (Igwe *et al.*, 2003; 2005a; 2005b; 2005c; 2007).

2.4.3. Celulosa.

Este material es el mayor constituyente de las fibras y desechos agroindustriales y forestales. Como presenta un alto peso molecular y presenta una estructura compacta, no es un componente tan activo en la coordinación con los metales -ver figura 2.7a-.

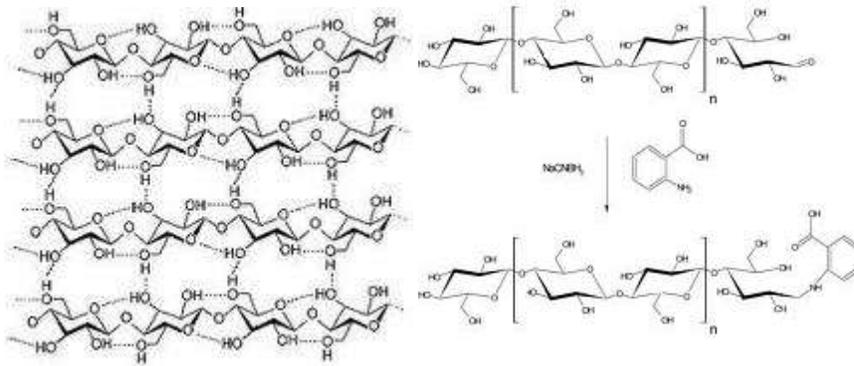


Figura 2.7. a) Estructura cristalina de la celulosa. b) Derivado de la celulosa

Se utiliza la celulosa modificada (Afkar *et Samia*, 1993; Buschmann *et al.*, 1996; Kabay *et al.*, 1999; Pырzyńska *et Trojanowicz*, 1999; Catalán, 2002), introduciendo grupos funcionales que mejoran su contacto con la disolución acuosa. Por ejemplo, el derivado obtenido con ácido o-aminobenzoico da lugar a un material excelente como intercambiador iónico (ver figura 2.7b).

2.5. Quitina y quitosana.

La quitina es el polisacárido de origen animal más abundante en la naturaleza y presenta una estructura fibrosa que da resistencia al exoesqueleto de artrópodos y crustáceos. Su estructura se muestra en la figura 2.8, en donde se muestra también la quitosana obtenida por su hidrólisis. La quitosana se oferta comercialmente con un 85% de desacetilación. Es soluble en ácidos diluidos, lo cual facilita la obtención de sus derivados y la preparación de formas tecnológicas. Por ello ha sido ampliamente estudiada y muestra altas capacidades de remoción y selectividad ante los iones metálicos. Por ejemplo, la aplicación quitosana en

forma de perlas de gel de 50 μm absorbe el ion Cu^{2+} en un 100 % (Schlaak *et* Strasdeit, 2000; Guzmán, 2002; Bartkowiak, 2002; Rivas, 2003).

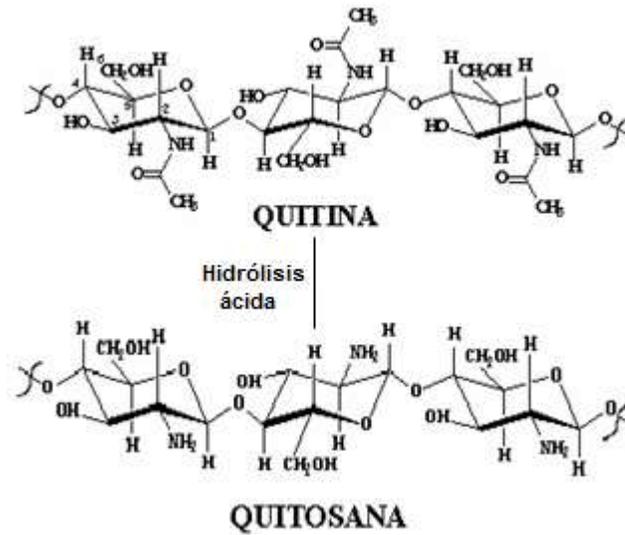


Figura 2.8. Estructura química de la quitina e hidrólisis a quitosana.

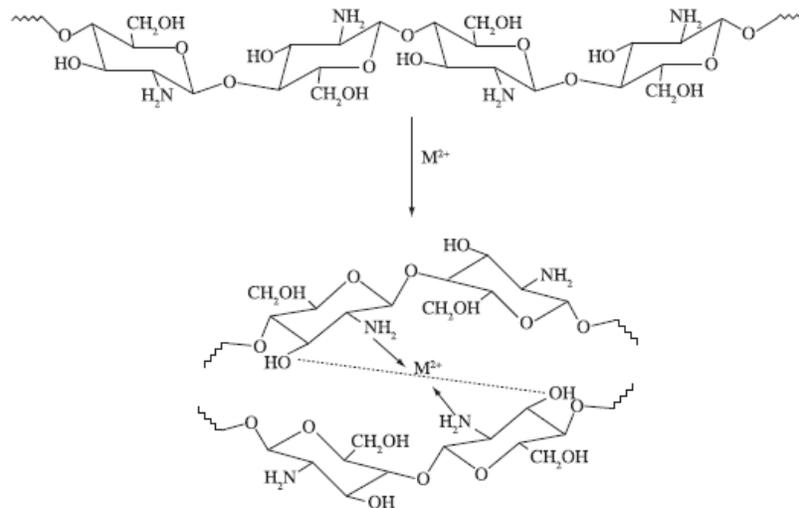


Figura 2.9. Estructura del quelato metálico formado con quitosana.

2.6. Polielectrolitos.

Es un tipo de sustancia polimérica que contiene numerosos grupos funcionales con carga o capaces de disociarse, dando lugar a sitios catiónicos o aniónicos y por ello son muy dependientes del pH. En esas condiciones, la molécula se expande debido a las repulsiones entre sus cargas cercanas, situadas a lo largo de la cadena. En la figura 2.9 se observa el comportamiento de polielectrolito que presenta la quitosana. Los polietectrolitos cargados negativamente son muy utilizados para atrapar los iones metálicos disueltos en agua formando quelatos muy estables y de gran fortaleza, dando lugar a sólidos muy difíciles de reutilizar, ni permiten la recuperación del ion. La figura 2.10 muestra la formación de estos quelatos con contraiones positivos o con moléculas neutras.

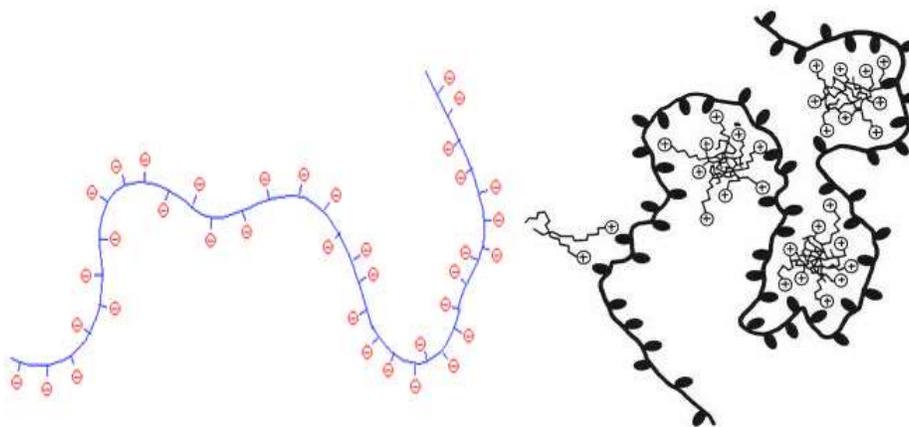


Figura 2.10. Estructura un polielectrolito aniónico y su quelato metálico

Actualmente los polielectrolitos son objeto de investigaciones en la química supramolecular, ya que dan muchas posibilidades de ensamblarlos en superficies y obtener materiales con variadas propiedades, especialmente en ingeniería genética (Bigi *et al.*, 2004; Byrne *et al.*, 2004).

2.7. Características de los materiales que influyen en la sorción de iones metálicos

Los materiales empleados con la finalidad de descontaminación de iones metálicos han sido estudiados por sus diversidades (naturales o sintéticos). Los polímeros han sido empleados desde de 1960 como resinas de intercambio iónicos, en la actualidad su empleo como sorbentes (geles, membranas, polvos, etc.) o matrices de soporte es más frecuente (Sherrington, 2001). Los sorbentes son caracterizados por su eficiencia, estabilidad mecánica y química. La eficiencia indica el grado de adsorción o absorción influenciado por la dispersión, difusión, transferencia y afinidad.

2.7.1. Mecanismos de sorción de los materiales

La *porosidad* (número y tamaño de los poros) es la característica que dificultará o favorecerá la difusión de los componentes dentro del material sorbente (Lastoskie *et. Gubbins*, 2001; Ruthven, 2004; Jürgen *et Reiner*, 2006). La determinación de la *superficie específica* del sólido depende directamente de las dimensiones de los poros del sorbente (Farrauto *et. Hobson*, 2004). Estos parámetros informan acerca de la estructura de los poros (sitios activos accesibles) y el posible grado de sorción.

La *difusión* tiene la peculiaridad de depender de los movimientos moleculares en pequeñas distancias, la *dispersión* es un movimiento puramente mecánico y es considerado si existe la convección. El transporte de los componentes se lleva a cabo en la interfaz generada entre la solución y la superficie de contacto conocida como *transferencia total* (Cussler, 2004; Aboul *et Simoneit*, 2001).

La *adsorción* y la eficiencia en los sorbentes es determinada por sus propiedades físicas y químicas; tales como: la porosidad, la superficie específica, la densidad, el peso molecular, la solubilidad, el equilibrio, la estabilidad, los grupos funcionales presentes en el material, entre otras (Bellman, 2008; Färm, 2002). De estas propiedades se logra calcular la *capacidad de adsorción* de un material. Este fenómeno se clasifica como fisisorción cuando la interacción es débil y la desorción de la molécula a partir del aducto sólido puede producirse simplemente con un aumento de calor o de presión. Por otra parte, la

quimisorción se caracteriza por la formación de enlaces entre el componente y la superficie del sólido (Ruthven, 2004) y la desorción es mucho más difícil. Esta puede llevarse a cabo tanto en la superficie del sólido, como dentro del material volumétrico y es el fenómeno más común en los materiales poliméricos.

La máxima eficiencia y una aceptable capacidad de sorción (intercambio iónico, absorción, fisisorción y/o quimisorción) son favorecidas si la transferencia de masa es llevada a cabo entre la superficie del sólido y el volumen del material (ambos) con los sorbatos existentes en el sistema (Cussler, 2004). A manera de ejemplo se muestra un esquema en la figura 2.11.

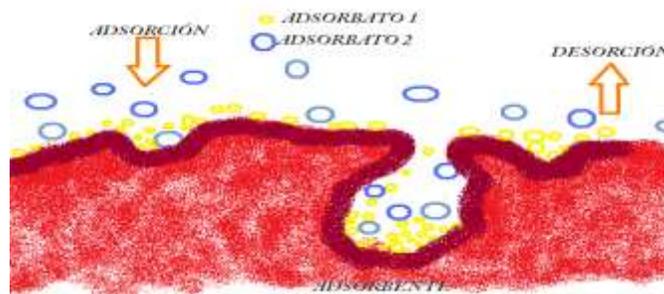


Figura 2.11. Representación de los fenómenos de adsorción y desorción de un sorbente.

2.7.2. Isotermas de adsorción

La evaluación de los fenómenos de sorción se realiza mediante el estudio de las isotermas de adsorción. Estas gráficas q_e vs C_e representan el equilibrio dinámico entre el adsorbente y el adsorbato a una temperatura constante (Berkowitz *et al*, 2008). Existen diversos modelos de isotermas y sólo se mencionaran los principales:

Las isotermas de adsorción según el modelo de Langmuir. Describe la fisisorción de gases en sólidos y se realizan extrapolaciones para explicar también algunos casos de quimisorción de los iones en medio acuoso mediante interacciones débiles. Este modelo se basa en las siguientes consideraciones: a) el material es un sólido homogéneo, b) las vecindades de los sitios activos no influyen en la sorción de las moléculas, c) la energía de adsorción es constante, d) sólo se adsorbe una molécula por cada sitio activo y e) existe

solamente una capa superficial con sitios activos (monocapa) que permite la adsorción. La máxima adsorción es cuando se ha saturado por completo la monocapa y por ello se considera que ocurre un fenómeno superficial que está condicionado principalmente por la porosidad y área superficial específica del material (Aboul *et* Simoneit, 2001; Jürgen *et*. Staudt, 2006).

Las isothermas de adsorción según el modelo de Freundlich. También son muy utilizadas para determinar las capacidades máximas de materiales con multicapas. El modelo propone que la primera capa de adsorción se lleva a cabo con las mismas características descritas por Langmuir y plantea que a partir de la saturación de los sitios activos y formación de la monocapa, se pueden aglomerar más moléculas sobre las moléculas inicialmente depositadas. La energía de adsorción para este modelo es variable porque las superficies verdaderas de los adsorbentes son heterogéneas (Buasri *et al.*, 2008). Por este motivo, la superficie específica no es una característica que condicione la capacidad de extracción del analito.

2.8. Consideraciones especiales para las tecnologías en columna

Los sorbentes utilizados en las columnas son caracterizados mediante modelos prácticos o de simulación con datos experimentales, esta información se obtiene de las propiedades fundamentales. Esto se representa esquemáticamente en la figura 2.12, para comprender los parámetros que intervienen en el fenómeno de la adsorción en columna.

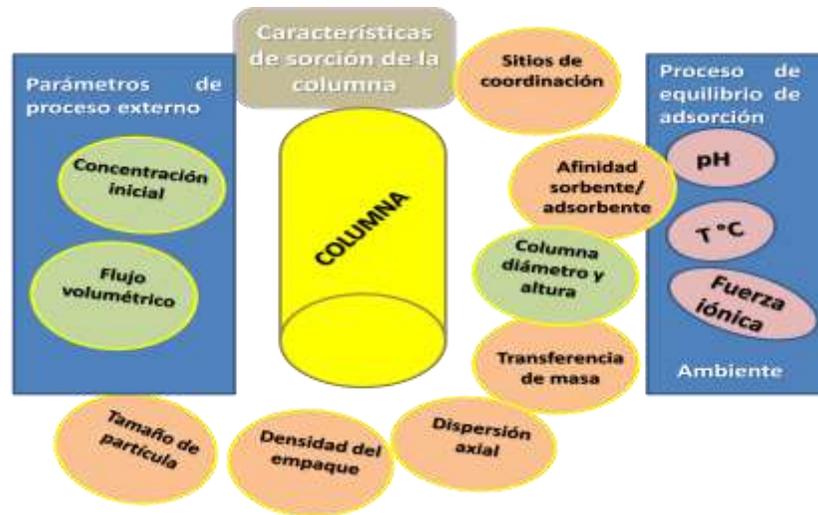


Figura 2.12. Parámetros predominantes en un desarrollo tecnológico de columna de adsorción.

Durante el desarrollo y diseño de operación, es determinado el tiempo promedio de residencia θ y la dispersión axial, éstos son influenciados por su dimensionamiento final del equipo. Para el análisis de dichas propiedades se utiliza un medio inerte, el trazador no debe de cambiar las características iniciales del sorbente. Los trazadores coloridos se aplican con la finalidad de ejemplificar el fenómeno que existe entre el área superficial y la solución (Smith, 1986; Milonjic *et al.*, 2002). El desarrollo tecnológico de la columna debe de asegurar la estabilidad mecánica y química, una alta superficie específica, afinidad, no formar sub-productos que contaminen o saturen el sorbente (Wongkaew *et al.*, 2008).

Finalmente, el desarrollo de modelos de adsorción para columnas empacadas generalmente asumen condiciones experimentales ideales, como: el sistema es isotérmico (temperatura constante), las partículas del empaque son esféricas, el empaque es homogéneo, la distribución del tamaño de poro es homogéneo, el volumen de poro es uniforme, la velocidad lineal del flujo y la difusión a lo largo de la columna no varían (Yang *et al.*, 2003).

3.1. Objetivo general

Realizar el escalado de la síntesis del poli(feniltioncarbamato de alcohol vinílico) y caracterizarlo mediante técnicas gravimétricas, espectroscópicas, físicas y estructurales para estudiar los aspectos principales que influyen en la eficiencia de sorción del polímero obtenido ante el ion Mn^{2+} en condiciones batch y de columna; así como explicar la interacción material-ion mediante modelos teóricos basados en las isothermas de adsorción y las características del aducto formado.

3.2. Objetivos específicos

- Realizar el escalado del proceso de obtención y purificación del poli(feniltioncarbamato de alcohol vinílico) basado en la acción del fenilisotiocianato sobre el añcohol polivinílicos, previamente reportado.
- Caracterizar el material polimérico mediante el análisis elemental gravimétrico, la determinación del % de funcionalización y las espectroscopías IR y Raman; y la determinación de sus características físicas como son: la densidad real, la densidad aparente, el espacio poroso, el índice y el grado de hinchamiento en agua y la distribución de tamaño de partícula en seco y por vía húmeda.
- Estudiar la influencia de la dosis y del tamaño de partícula del material ante la eficiencia de sorción del ion Mn^{2+} mediante la determinación de la capacidad de adsorción en modo batch.
- Comprobar la existencia o no del fenómeno de selectividad del material ante la sorción del Mn^{2+} en modo batch, en presencia de los iones metálicos divalentes Cd^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .
- Estudiar la estructura superficial de los aductos formados entre el material con diferentes tamaños de partícula y los iones Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , mediante

Microscopia Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de rayos X (SEM/EDS).

- Calcular la influencia de diferentes parámetros (concentración, tamaño de partícula, temperatura, tiempo) sobre la eficiencia de sorción de Mn^{2+} por el PVA-PT en modo batch y definir las variables de mayor significación así como las interacciones entre las mismas, mediante un diseño experimental factorial 3^3 .
- Determinar el tipo de fenómeno de sorción del sistema PVA-PT / Mn^{2+} mediante el análisis del ajuste de los datos experimentales obtenidos para la capacidad de adsorción del material en el equilibrio con diferentes concentraciones de Mn^{2+} y los diferentes modelos teóricos de las isothermas de adsorción.
- Determinar la eficiencia de sorción de Mn^{2+} en una columna con flujo ascendente mediante la caracterización tecnológica de la columna empacada con PVA-PT (tiempo de residencia, densidad del empaque, fracción porosa, flujo, punto de quiebre) y las concentraciones de Mn^{2+} a la entrada y salida de la columna.
- Realizar un estudio preliminar de la regeneración del PVA-PT mediante la acción del ácido clorhídrico sobre el material saturado de Mn^{2+} tanto en batch como en columna.
- Determinar la eficiencia de la columna y la capacidad de adsorción del empaque de PVA-PT mediante el balance de masas del Mn^{2+} en las condiciones utilizadas.

Materiales

4.1. Reactivos y equipos

4.1.1. Reactivos.

Los reactivos químicos utilizados en el trabajo de tesis se muestran en la tabla 4.1 con las especificaciones de cada uno.

Tabla 4.1. Sustancias utilizadas para el desarrollo de los experimentos.

Reactivo	Formula Química	Marca comercial	Pureza (%)
Fenilisotiocianato (QP)	PhNCS	Fluka	98.0
Alcohol Polivinílico*	[CH ₂ -CH(OH)] _n	Aldrich	98.0
Acetona	CH ₃ COCH ₃	Aldrich	98.0
Acido Clorhídrico	HCl	Sigma de México	36.46
Sulfato de Manganeso	Mn(SO ₄)·H ₂ O	Química Meyer	98.0
Cloruro de Manganeso	MnCl ₂ ·H ₂ O	J. T. Baker	98.0
Nitrato de Cadmio	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Fluka	99.0
Sulfato de Zinc	Zn(SO ₄)·7H ₂ O	Productos Químicos Monterrey	99.0
Cloruro de Cobre (PA)	CuCl ₂ ·2H ₂ O	J. T. Baker	100
Patrones		Marca comercial	Concentración (ppm)
Patrón de cobre		Hycel	1000
Patrón de manganeso		Hycel	1000
Patrón de cadmio		Hycel	1000
Patrón de zinc		Hycel	1000

* M = 30,000 a 50,000 u.m.a.; 98% desacetilación.

4.1.2. Equipos.

Se utilizó la siguiente infraestructura para el desarrollo de este trabajo:

1. **Espectroscopía de Infrarrojo (IR):** Equipo Perkin-Elmer System 2000 FT-IR con pastilla de KBr, se trabajo en un intervalo de espectro de 4000 – 400 cm⁻¹.
2. **Espectroscopía Raman:** Equipo Perkin-Elmer Spectrum GX NIR FT-RAMAN, con una potencia de 1500 mW y un láser Nd: YAG a 1064 nm, con un intervalo de espectro de 3600 – 100 cm⁻¹. Se utilizó un tubo capilar de vidrio Pyrex de 1mm de diámetro y 5 cm de largo para la muestra.
3. **Análisis elemental gravimétrico:** Equipo Perkin Elmer, Series II CHNS/O 2400.

4. **Distribución de Tamaño de Partícula:** Equipo Beckman Coulter LS 13320 con dispersión láser en medio acuoso.
5. **Microscopía Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de rayos X (SEM/EDS):** Equipo JEOL LTP JJM-6300 SCANNING MICROSCOPE acoplado con el equipo NORAN (EDS). También se utilizó la misma técnica en el equipo PHILLIPS XL30 con EDAX Zafiro, modelo New XL-30 y el software EDAM versión 2.91 para el método de cuantificación de la matriz (ZAF).
6. **Espectroscopia de Absorción Atómica con llama (A.A.S.):** Equipo VARIAN modelo SPECTRAA.880 con un software de versión 2.10. El equipo trabaja con una lámpara de 5 mA y para la llama se utilizó acetileno soportado con aire.
7. **Área superficial y volumen de poro:** Equipo Micromeritics basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (método BET) mediante la adsorción física de moléculas gaseosas de nitrógeno en una capa superficial. El equipo cuenta con el software ASAP 2020. Las determinaciones se llevaron a cabo a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (-195,79 °C).
8. **Potencial Zeta:** Equipo Zeta sizer 3000 HSA de Malvern Instruments.

Métodos Experimentales

4.2. Pruebas experimentales de modo batch

4.2.1. Síntesis del poli(feniltioncarbamato de alcohol vinílico).

a) Método clásico.

Se hace reaccionar 35 g de Alcohol Polivinílico (Aldrich, 98%) seco con 105 mL de fenilisotiocianato con un exceso del 5% (Fluka, 98%) en un matraz, al cual se mantiene a una temperatura de 169 °C a presión atmosférica. El matraz se deja enfriar alrededor de unos 40 °C para adicionarle acetona y poderlo trasvasar en un cartucho de Soxhlet.

El material es dispuesto en un cartucho para Soxhlet para extraer las impurezas de 1,3-difeniltiourea que se forma por la temperatura utilizada en la reacción. Finalmente, el material funcionalizado es secado con papel no adsorbente a temperatura ambiente (20°C).

Rendimiento: 29.2 g (45.75%). Análisis Elemental: % C 63.76, % H 6.10, % N 7.05. (Valores teóricos para un 100% funcionalización: % C 60.34, % H 5.03, % N 7.82).

Una vez seco, el material es fraccionado mediante un tamizador. El PVA-PT presenta un color naranja-amarillo y no es soluble en cloroformo, diclorometano, acetona ni dimetilsulfóxido.

4.2.2. Caracterización espectroscópica del PVA-PT

Análisis del material utilizado con espectroscópica de FT-IR y Raman.

Se utilizan los espectros IR y Raman para la caracterización del PVA-PT y se asignan las bandas características del nuevo polímero, comparando las absorciones con las correspondientes al PVA.

4.2.3. Caracterización física del PVA-PT.

a) Distribución del tamaño de partícula.

Una muestra de material fue fraccionada mediante tamices de 10, 20, 30, 40, 50, 80 y 100 mallas, cuyas características se resumen a continuación:

Tabla 4.2. Fracciones y diámetro medio de los diámetros del tamaño de partícula.

Malla	Fracción (µm)	Diámetro Medio(µm)
10	840-2000	1,420
20	590-840	715
30	420-590	502
40	297-420	358.5
50	177-297	237
80	149-177	163
100	105-149	127
>100	<105	<105

Cada fracción fue analizada en una suspensión acuosa en el equipo Beckman Coulter LS 13320 con dispersión laser. Debido a que el material es un polímero se trató de reducir el error del tamaño del diámetro de partícula al considerar el fenómeno del hinchamiento y por lo tanto, este estudio se realizó a dos tiempos: a 5 minutos y a 2 días de hinchamiento del PVA-PT.

b) Hinchamiento del material (ASTM, 2010).

Se determinó el hinchamiento del PVA-PT mediante una cinética de aumento de volumen en el tiempo, a cada una de las fracciones del material (tamaños de partícula de MD 715, 502, 358.5, 237, 163, 127 y >105 µm). En una bureta se coloca la fracción material hasta 5 cm³ y esta cantidad que ocupa el segmento fue pesada para determinar su masa inicial. La bureta con la fracción del material se llenó con agua destilada para iniciar la cinética de hinchamiento del polímero.

Se midieron los diferentes volúmenes del material obtenidos durante 5, 10, 20, 30 minutos hasta los 2 días. El sólido es secado con un papel no adsorbente y nuevamente pesado para determinar su cambio de masa por absorción del agua. Para los cálculos del porcentaje y el grado de hinchamiento se utilizaron las ecuaciones 4.1 y 4.2:

$$\%S = \frac{V_S - V_D}{V_D} \times 100 \quad \text{ec. (4.1)}$$

$$S_G = \frac{W_S}{W_D} \quad \text{ec. (4.2)}$$

Donde %S es el porcentaje de hinchamiento del material, V_S es el volumen húmedo y V_D es el volumen seco. S_G es el grado de hinchamiento, W_S y W_D son las masas del material húmedo y seco respectivamente.

c) Cálculo de la densidad aparente y densidad real (ASTM, 2004).

La *densidad aparente* se determinó mediante una probeta de 10 mL. La probeta se llena hasta el aforo de 10 mL con una fracción seca del PVA-PT, está fue golpeada ligeramente (10 veces) con la finalidad de que se acomode el material y nuevamente es llenada hasta el aforo. Esta es pesada nuevamente y el proceso se repite hasta que se llega a la compactación total. Las mediciones se realizaron a cada fracción de polímero y se realizaron tres veces para lograr la confiabilidad de los valores obtenidos. El cálculo de la densidad aparente se realizó mediante la ecuación 4.3.

$$\rho_A = \frac{W}{V} \quad \text{ec. (4.3)}$$

Donde W es la masa del PVA-PT (g), V es el volumen de la probeta (mL) y ρ_A es la densidad aparente (g/mL).

La *densidad real* se determinó con un picnómetro de 20 mL. Esta medición fue realizada tanto para fracciones secas como las hinchadas, a las mismas fracciones de tamaños de partícula a quienes se les determinó la densidad aparente. Esta técnica se basa en determinar las diferentes masas contenidas dentro del picnómetro: a) del PVA-PT añadido en el picnómetro -aprox. 2 g-, b) del anterior con adición de agua y c) solo con agua de acuerdo a esto las variantes se codificaron para resolver la ecuación 4.4.

$$\rho = \frac{W}{W + W_a - (W + w_a)} \quad \text{ec. (4.4)}$$

Donde W es masa de la muestra de PVA-PT colocada en el picnómetro, Wa es la masa del agua que llena el picnómetro totalmente sin el PVA-PT y (W+wa) la masa de la muestra y del agua juntas, contenidas en el picnómetro.

Una vez obtenida las densidades reales y aparentes del PVA-PT para cada tamaño de partícula, se determinó a cada una el % de espacio poroso mediante la ecuación 4.5.

$$\%EP = \frac{\rho_A}{\rho} * 100 \quad \text{ec. (4.5)}$$

Donde %EP es el porcentaje de espacio poroso, ρ_A es densidad aparente del material y ρ la densidad real del PVA-PT.

d) Área superficial y volumen de poro del PVA-PT mediante isoterma de adsorción de nitrógeno.

Se pesa una masa aproximada de 0.1-0.15 g del PVA-PT. Para eliminar la humedad, se coloca en un horno por 30 min a 60 °C y se coloca en una desecadora a vacío hasta enfriar a temperatura ambiente. La muestra se coloca en el equipo Micromeritics con enfriamiento externo mediante nitrógeno líquido (-195,79 °C) por 5 días.

4.2.4. Obtención y Caracterización de los aductos del PVA-PT con sales.

Se preparó una muestra del aducto metálico mediante la agitación de 1g de PVA-PT con 10 mL de la solución acuosa de cada sal (1 mol/L) durante tres días. El aducto de cada sal fue filtrado por gravedad para ser analizado por Microscopía Electrónica de Barrido acoplada con Energía Dispersiva de Rayos X.

4.2.5. Determinación del % eficiencia del material.

a) Cinética de sorción del PVA-PT ante diferentes sales de iones metálicos con.

Para el estudio de la eficiencia de sorción de los iones y su posible selectividad se realizó previamente una cinética de %E de sorción con cada sal en las condiciones de los experimentos descritas en el inciso b, tomando alícuotas de 1 mL cada media hora hasta 3 días y se observó que a los 240 min se llegaba al equilibrio.

b) % Eficiencia de sorción entre diferentes iones con PVA-PT.

Para estudiar la eficiencia de la sorción de material ante cada ión, se prepararon disoluciones de sales de iones metálicos de 1000 mg/L para Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} y Zn^{2+} . Se pesaron 5 gramos de PVA-PT para cada experimento. Se ponen en contacto con 50 mL de disolución de cada sal metálica. La disolución se colocó en un vaso de precipitados de 250 mL tapado con parafilm con agitación magnética.

Se tomaron alícuotas de 5 mL a los 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos para la determinación de la concentración de los iones remanentes mediante Espectroscopia de Absorción Atómica (A.A.S.) con detección de llama. El equipo utilizó lámparas de Cu, Cd, Mn y Zn 5 mA, según el caso, con un flujo de acetileno soportado con aire.

La determinación de las curvas de calibración se llevó a cabo a las siguientes longitudes de onda:

Tabla 4.3. Longitudes de onda utilizadas de acuerdo al elemento a analizar.

Elemento	λ (nm)
Cu	217.9
Cd	228.8
Mn	403.1
Zn	213.9

El cálculo de la eficiencia de sorción del material ante cada ión se realizó mediante la ecuación 4.6.

$$\%E = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{ec. (4.6)}$$

Donde %E es el porcentaje de eficiencia de sorción, C_i y C_f son las concentraciones iniciales y finales leídas para cada metal.

c) Obtención de parámetros de optimización de la eficiencia de sorción ante Mn^{2+} .

Se realizó un diseño factorial 3^3 con tres réplicas para determinar las significaciones de los factores. Se utilizó el software MINITAB v. 14 para la obtención de los parámetros. Los valores de los niveles para el procesamiento de las variables (“key process input variables” o KPIV) se muestra en la tabla 4.4.

IV.- PARTE EXPERIMENTAL

Tabla 4.4. Variables utilizadas en el diseño experimental.

KPIV	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
Concentración (mg/L)	11	108	187
Temperatura (°C)	10	20	30
Tiempo (min)	90	180	140

Se desarrolló la matriz del diseño experimental (ver tabla 4.5) con cada experimento se realizó con tres replicas para obtener el análisis de significación de los parámetros individuales y sus interacciones. Los resultados de los % E (“key process output variable” o KPOV) para cada experimento se discuten en el capítulo de Resultados y Discusión.

Tabla 4.5. Matriz del diseño experimental.

Experimento	T (°C)	Tiempo min	Conc. ppm
1	10	90	100
2	10	180	100
3	10	240	100
4	20	90	200
5	20	180	200
6	20	240	200
7	30	90	10
8	30	180	10
9	30	240	10
10	10	90	200
11	10	180	200
12	10	240	200
13	20	90	10
14	20	180	10
15	20	240	10
16	30	90	100
17	30	180	100
18	30	240	100
19	10	90	10
20	10	180	10
21	10	240	10
22	20	90	100
23	20	180	100
24	20	240	100
25	30	90	200
26	30	180	200
27	30	240	200

d) Selectividad de sorción ante diferentes iones con PVA-PT.

Se realizaron los experimentos de selectividad entre los iones Mn^{2+}/Cd^{2+} , Mn^{2+}/Cu^{2+} y Mn^{2+}/Zn^{2+} . La preparación de las soluciones se realizaron con cloruro de cobre ($CuCl_2$), nitrato de cadmio [$Cd(NO_3)_3$] sulfato de manganeso ($MnSO_4$) y sulfato de zinc ($ZnSO_4$).

Para los experimentos de selectividad se prepararon las disoluciones pesando cada sal por separado y se juntaron en el matraz volumétrico. Para estudiar la selectividad del material ante la presencia de otros iones se procedió de la misma manera que la descrita en el inciso “a”.

4.2.6. Isotermas de adsorción del PVA-PT con Mn^{2+} .

4.2.6.1. Determinación de la Capacidad máxima de adsorción del PVA-PT.

a) Cinética de sorción del PVA-PT ante el ion Mn^{2+} a diferentes dosis y tamaños de partícula.

Dosis y solución. Las fracciones de PVA-PT tamaños de partícula de MD: 715, 590, 420 y <420 μm . Estas 4 fracciones se estudiaron en modo batch aplicando diferentes cantidades (dosis) del material con 10 mL de disolución de Mn^{2+} . Las dosis que se utilizaron fueron: 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 y 0.6 g. Se preparó una solución de 1000 mg/L de $MnSO_4 \cdot H_2O$ con agua destilada y de esta solución se tomaron alícuotas de 10 mL para los experimentos de cada una de las diferentes dosis.

Procedimiento. El material sólido se agita con 10 mL de disolución durante 48 horas en un vaso de precipitados. Se tomaron alícuotas de 10 μL en diferentes tiempos para las mediciones de concentración de Mn^{2+} remanente en el líquido. Cada muestra fue filtrada y lavada en un matraz aforado de 25 mL. Todos los experimentos se llevaron a cabo a la temperatura de 20°C. La temperatura se controló mediante un baño termostataado y un termómetro dentro del vaso de precipitado.

Determinación de la concentración. Las concentraciones de la disolución inicial y de las muestras tomadas fueron medidas por A.A.S. con una lámpara de Mn a 5 mA con acetileno soportado con aire. La longitud de onda empleada es de 403.1 nm con un rango de detección de 0.5 a 60 mg/L del elemento.

b) *Capacidad de la capacidad de sorción del PVA-PT con Mn²⁺.*

Con los datos de concentraciones experimentales del inciso anterior se calcularon los valores de la capacidad de adsorción mediante el uso de la ecuación 4.7:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W} \quad \text{ec. (4.7)}$$

Donde q es la cantidad de iones adsorbidos por unidad de masa del polímero (mg Mn²⁺/g PVA-PT), C_0 es la concentración inicial de Mn²⁺, C_e la concentración de Mn²⁺ en el equilibrio (mg/mL), V es el volumen de disolución (mL) y W es la masa del PVA-PT.

c) *Isotermas del sistema PVA-PT / Mn²⁺.*

Modelo de Langmuir. Para determinar el ajuste de los datos experimentales con el modelo de isotermas de *Langmuir*, (Jurgen *et* Staudt, 2006) se utilizó la ecuación 4.8:

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{ec. (4.8)}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio del material (mg Mn²⁺/g PVA-PT), b en la constante de *Langmuir*, C_e concentración en el equilibrio de la solución de manganeso (mg/L) y Q_{max} es la capacidad máxima del material (mg Mn²⁺/g PVA-PT). Para determinar las constantes Q_{max} y b es necesario utilizar la ecuación de *Langmuir* en su forma de lineal representada por la ecuación 4.9:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot b} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad \text{ec (4.9)}$$

La figura para representar esta ecuación se realizó con los datos de C_e/q_e vs C_e , la grafica permite determinar Q_{max} y b del intercepto y la pendiente de la ecuación obtenida de los datos.

Modelo de Freundlich. Para determinar el ajuste de los datos experimentales con el modelo de isotermas de *Freundlich*, (Buasri *et al.*, 2008) representada por la ecuación 10:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{ec. (4.10)}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg Mn²⁺/g PVA-PT), K_F es la constante de *Freundlich*, n es el parámetro de la intensidad de la sorción y C_e concentración en el equilibrio de la solución de Mn²⁺ (mg/L). Para la representación lineal del modelo se utilizó la ecuación 4.11:

$$\text{Log}q_e = \text{log}K_F + 1/n \text{Log}C_e \quad \text{ec. (4.11)}$$

Para la obtención de los parámetros se grafica $\text{Log} q_e$ vs $\text{Log} C_e$. La ecuación de linealidad de los datos permiten estimar el intercepto y la pendiente para obtener K_F y n .

d) Modelos de cinética de sorción de las isotermas.

Los datos obtenidos de las isotermas de adsorción permitieron determinar el tipo de reacción de sorción que se lleva a cabo entre el material y los iones y para tal finalidad, se requirió utilizar el *modelo de velocidad de pseudo primer orden y pseudo segundo orden* (Ho, 2004).

La expresión de velocidad de pseudo primer orden mejor conocido como Lagergren's generalmente se describe de la siguiente forma (ver ecuación 4.12).

$$\frac{dq}{dt} = k_{ad}(q_e - q_t) \quad \text{ec. (4.12)}$$

Deduciendo que a $t=0$ se tiene una $q=0$ y que al tiempo t se obtiene una q_t específica, integrando la ecuación 4.12 se obtiene lo siguiente:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{K_{ad} \cdot t}{2.303} \quad \text{ec. (4.13)}$$

Donde q_e es la cantidad de iones metálicos sorbida en el equilibrio en el PVA-PT (mg/g), q_t es la cantidad de iones sorbidos en el material en el tiempo (mg/g) y K_{ad} es la constante de velocidad sobre el tiempo (min^{-1}).

Se obtuvo la constante de velocidad graficando $\text{Log}(q_e - q_t)$ vs t , y se calculan los valores de q_e y K_{ad} del intercepto y la pendiente.

También fueron analizados los datos anteriores en la ecuación de velocidad de pseudo segundo orden, que se representa por la ecuación 4.14:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ad2}(q_e - q_t)^2 \quad \text{ec. (4.14)}$$

La ecuación es integrada de acuerdo a las consideraciones de que a $t=0$ se tiene una $q=0$ y se obtiene la ecuación 4.15:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{ad2} \cdot q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad \text{ec. (4.15)}$$

Donde K_{ad2} es la constante de velocidad de pseudo segundo orden a un tiempo t ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$) y t es el tiempo de contacto (min). Se graficaron los datos de t/q_e vs t obtenidos.

La velocidad inicial de sorción h a $t=0$ se define como:

$$h = K_{ad2} \cdot q_e^2 \quad \text{ec. (4.16)}$$

e) Difusión intrapartícula.

El modelo de difusión intrapartícula del PVA-PT (K_{int}) es determinado mediante los cambios de concentración de la solución en el sorbente. Para comprobar el ajuste del modelo se utilizó la ecuación 4.17:

$$q_t = K_{int} \cdot t^{1/2} \quad \text{ec. (4.17)}$$

Donde K_{int} es la constante de velocidad de difusión intrapartícula ($\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}^{1/2}$), q_t es la capacidad de sorción al tiempo (mg/g) y t es el tiempo (min).

4.2.7. Estudio preliminar de la desorción del ion manganeso.

El material impregnado de Mn^{2+} es agitado por cuatro días con una solución de ácido clorhídrico al 10 %. Finalizado este tiempo, se filtra la solución acuosa y se procede a analizar por A.A.S. Este experimento determinará la posible capacidad de remoción del material.

$$\%R = \frac{(C_o - C_R)}{C_o} * 100 \quad \text{ec. (4.18)}$$

C_o y C_R corresponden a las concentraciones iniciales y finales medidas.

4.3. Propiedades físicas de la columna de sorción

4.3.1 Caracterización de la columna empacada.

a) Determinación del tiempo de residencia promedio en la columna empacada.

Cálculo del tiempo de residencia promedio experimental. Se utilizó una columna de vidrio de 1.8 cm de diámetro interno, altura de 14 cm y un peso aproximado del material previamente hinchado de 20 gr. Para el cálculo del tiempo promedio de residencia se utilizó como *trazador* una alícuota de 10 mL de disolución de sulfato de manganeso de 1000 mg/L. El *Flujo volumétrico* obtenido mediante la bomba peristáltica de flujo regulable (Cole Palmer instrument) correspondió a 3 mL/min. La columna fue alimentada con un flujo ascendente. El análisis de la concentración experimental del trazador se realizó con el equipo de A.S.S. utilizando una lámpara de Mn a 5 mA con acetileno soportado con aire y la longitud de onda empleada de 403.1 nm con un rango de detección de 0.5 a 60 mg/L. (Nota: Previamente se realizaron experimentos con otros trazadores que facilitaron la selección de las condiciones descritas).

Para la obtención del *tiempo de residencia experimental* se aplicó la integración de la ecuación 4.19, utilizando los valores experimentales obtenidos del punteo del trazador. Con ayuda de esta ecuación y el método del trapecio se obtuvo el valor correspondiente al promedio del tiempo de residencia experimental.

Cálculo del tiempo de residencia promedio teórico (θ). Estos valores se calcularon mediante la ecuación 4.19.

$$\theta = V/Q \quad \text{ec. (4.19)}$$

Donde V es el volumen interno (mL) ocupado por la columna de vidrio y Q el flujo volumétrico (mL/s) de entrada por la columna.

b) Densidad del empaque de la columna de adsorción.

Se determinó la densidad de empaque del material a las fracciones de MD 715 μm y 540 μm . Para el cálculo de esta propiedad se requirió de los siguientes datos: dimensión de la columna, volumen de la columna, volumen del empaque vacío y ocupado por el disolvente del trazador. Cabe mencionar que, a diferencia del método del picnómetro, este parámetro es más representativo para la columna utilizada. Del estimado de las densidades se procedió a utilizar la ecuación 4.20 para determinar la porosidad del empaque:

$$\varepsilon = \frac{V_T}{V_C} \quad \text{ec. (4.20)}$$

Donde ε porosidad del empaque, V_T es el volumen ocupado por la disolución del trazador y V_C el volumen de la columna.

4.3.2. Eficiencia de sorción del PVA-PT en la columna empacada.

a) Determinación de la eficiencia de sorción de la columna.

En este experimento se utilizó una columna de vidrio de dimensiones de 1.8 cm de diámetro interno, 14 cm de altura, con 20 g de PVA-PT. Se utilizó la fracción de tamaño de partícula de MD 715 μm ya hinchado como empaque. La disolución de $\text{Mn}(\text{SO}_4)$ fue inyectada mediante la bomba peristáltica de flujo regulable (Cole Palmer instrument). Se realizó la toma de muestras de 3 mL del líquido de salida de la columna a los tiempos siguientes (0, 6, 7, 10, 13, 15, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 y 60 min).

Las disoluciones colectadas se utilizaron para determinar la eficiencia de sorción de la columna mediante un análisis de transferencia de masa de manganeso. La masa del elemento que sale de la columna se calcula mediante la ecuación 4.21 para cada intervalo de volumen. Se calcula la cantidad del elemento que se le inyecta a la columna

en cada tiempo establecido basado en la concentración de la disolución de alimentación. La diferencia entre ambos valores corresponde a la cantidad del elemento retenido.

$$m_{Mn} = V * c \quad \text{ec.(4.21)}$$

La acumulación másica se determinó por la suma de cada masa de Mn retenido durante todo el tiempo que pasó la solución acuosa por el empaque. La determinación de la concentración de Mn se llevo a cabo por A.A.S. a la longitud de onda empleada es de 279.5 nm para un rango de detección de 0.02 a 5 ppm del Mn.

b) Capacidad de sorción (q_e) del empaque de PVA-PT.

El cálculo de la capacidad de sorción del empaque se realizó mediante la suma total acumulada debida a la transferencia de masa de los iones Mn^{2+} alimentados hacia el empaque de la columna en el tiempo total de una hora que duró el experimento. Esta cantidad expresada en mg se, utilizó para el cálculo de q según la ecuación 4.22:

$$q_e = \frac{m_{Mn}}{m_{PVAPT}} \quad \text{ec. (4.22)}$$

Donde m_{Mn} es la masa acumulada en el empaque y m_{PVAPT} es la masa del empaque contenido en la columna (20g).

c) Dosis de la columna empacada con PVA-PT.

Se consideraron los 20 g de PVA-PT con que se empaca la columna. Para el cálculo del volumen se multiplicó el tiempo total por el flujo volumétrico de la disolución de Mn^{2+} (3 mL/min).

d) Estudio preliminar de regeneración del empaque de la columna.

El empaque de la columna fue saturado con iones Mn^{2+} y se inyectó una disolución de ácido clorhídrico al 10%. No se cambió la dirección de flujo (siempre fue ascendente) con la que previamente se realizó la saturación. De igual forma, las muestras de salida son colectadas para determinar la concentración del ion desorbido por el material de empaque.

e) Determinación del punto de quiebre de la columna.

IV.- PARTE EXPERIMENTAL

Los datos experimentales obtenidos permitieron determinar la curva de punto de quiebre de la columna empacada y se determinó el tiempo de funcionalidad de la columna. Para determinar este punto es necesario calcular X con la ecuación 4.23:

$$X = \frac{C_f}{C_i} \quad \text{ec. (4.23)}$$

Donde X es una fracción del total de la concentración, C_i es la concentración inicial de la disolución de Mn^{2+} y C_f es la concentración remanente de salida de la columna. Se grafica C_f/C_i contra el tiempo para visualizar el punto de inflexión.

Resultados en modo batch

5.1. Síntesis del poli(feniltioncarbamato de alcohol vinílico).

a) Escalado del PVA-PT a 35g.

Se realizó el escalado de la síntesis del material hasta 35g. La figura 5.1 muestra la reacción en que se basa el procedimiento seguido en condiciones heterogéneas y a temperatura cercana (170°C) a la ebullición del fenilisotiocianato (221°C), ya que en presencia de disolvente no se lleva a cabo. La masa de reacción toma un color naranja-café con una masa final de 64.652 g, que fue purificada con acetona para eliminar los restos del fenilisotiocianato y principalmente, el subproducto de difeniltiourea (DFT) formada por la reacción de Wholer debida al calentamiento (Barajas, 2004).

La optimización de la síntesis con mayor cantidad de sustrato no fue realizada. Sin embargo se pudo constatar que el tiempo y la temperatura de calentamiento deberán ser cuidadosamente controladas. Se observó que el polímero obtenido toma un color pardo oscuro a mayores temperaturas y se forma una mayor cantidad de DFT. El mejor rendimiento obtenido en el escalado de la síntesis fue para un tiempo de calentamiento de 45 minutos.

El rendimiento fue moderado debido a que en las condiciones heterogéneas no es posible funcionalizar de modo óptimo todos los grupos -OH presentes en el PVA, facilitando su disolución y pérdida de masa por los lavados con acetona.

Se logra el 90.13% funcionalización, calculado mediante análisis elemental gravimétrico de N, que es un valor alto para las condiciones de reacción heterogéneas. Este grado de funcionalización demuestra que la reacción no se lleva a cabo solamente en la superficie del material, sino en todo su volumen.

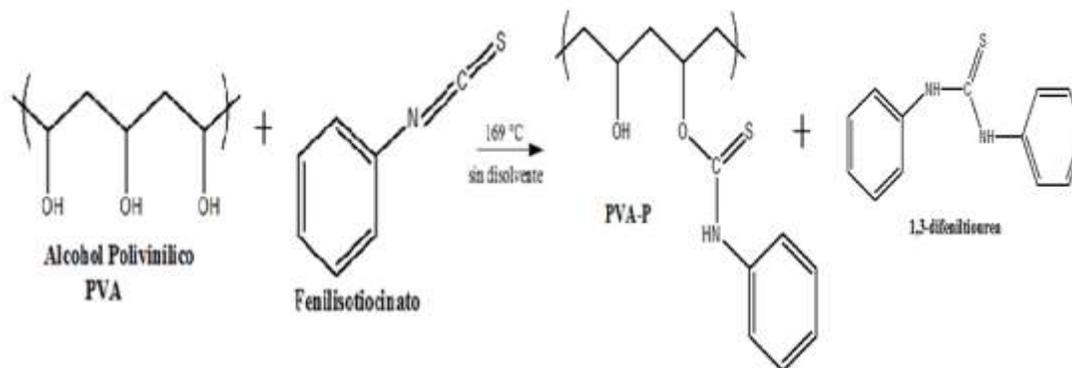


Figura 5.1. Esquema de reacción para la funcionalización del PVA.

Este nuevo material es de color amarillo- naranja, insoluble en solventes próticos y apróticos, disolventes clorados y los de alta polaridad como el DMSO y la DMF. El aspecto del material es totalmente diferente al PVA de partida: el PVA es un polvo blanco muy fino mientras que el PVA-PT tiene forma de cristales grandes y lisos con aristas rectas muy definidas. Se seca al aire a temperatura ambiente para posteriores experimentos.

5.2. Caracterización espectroscópica del PVA-PT

5.2.1. Análisis espectroscópico mediante FT-IR.

a) Síntesis tradicional del PVA-PT con un escalado del material.

La confirmación de la funcionalización se realizó comparando los espectros IR del PVA de partida y del PVA-PT obtenido lo cual se observa en la figura 5.2. La asignación de estas bandas aparecen en el espectro de línea color negra de la figura 5.2 correspondiente al PVA y la línea de color rojo corresponde al espectro del PVA-PT.

Las bandas de absorción más características del espectro IR del PVA fueron asignadas por Pemberton *et al.* (1998) como: a) de estrechamiento (ν O-H) -muy ancha e intensa- a 3340 cm^{-1} , ν C-H) entre 2910 y 2940 cm^{-1} , ν (C-O) en 1096 cm^{-1} ; ν (C-C) en 913 cm^{-1} ; b) y de doblaje δ (C-H) a 1450 cm^{-1} , δ (CH₂) en 1375 cm^{-1} , δ (O-H) a 1300 cm^{-1} , γ (CH₂) en 940 cm^{-1} .

Los cambios moleculares por la funcionalización del PVA a PVA-PT se comprueba mediante la aparición de nuevas bandas: a) En el PVA-PT se observan las absorciones debidas a la introducción del anillo bencénico monosustituido; $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ en 3060 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ en 1599 cm^{-1} $\gamma(\text{CH}_{\text{arom}})$ en 692 y 756 cm^{-1} . c) Las bandas debidas a los estrechamientos simétrico y asimétrico $\nu(\text{C-O-C})$ en $1050\text{-}1026\text{ cm}^{-1}$. b) Las bandas de combinación $\nu(\text{C}=\text{N}) + \delta(\text{N-H})$ reportadas para el grupo tioncarbamoilo (Montiel *et al.*, 2003) Banda I en 1526 cm^{-1} , II en 1314 cm^{-1} y III en 1219 cm^{-1} , similares a las de tioureas (Estévez *et al.*, 2005). Este es el cambio más evidente por la intensidad de las bandas y es otra evidencia que corrobora la funcionalización en todo el volumen del polímero obtenido, no solo en la superficie. Este tema ya fue demostrado por el alto valor del % de funcionalización calculado mediante análisis gravimétrico.

Las bandas de vibración y doblaje de los grupos O-H, C-H_{alif} y C-O se mantienen presentes en los espectros de PVA y PVA-PT, por ser grupos comunes en ambos polímeros. Las bandas intensas en 1429 and 852 cm^{-1} se atribuyen a los doblajes dentro y fuera del plano respectivamente del grupo CH₂ que se mantiene presente en la cadena.

En especial, la ancha banda de vibración $\nu(\text{OH})$ se observa entre 3382 y 3424 cm^{-1} y es la más intensa en ambos espectros. Se ve disminuida en el espectro del PVA-PT y es debida a la absorción de los grupos OH remanentes, que se superpone con la absorción de la vibración del grupo NH, por lo que éste último no puede ser asignado (Koch *et al.*, 1999). Las bandas en 1710 y 1660 cm se asignaron a la vibración de valencia $\nu(\text{C}=\text{O})$, debida a los grupos acetato residuales de la hidrólisis incompleta del PVAc, del cual se obtiene el PVA industrialmente.

El material obtenido del escalado tiene las bandas características del PVA-PT, por lo que, se puede concluir que se logró inmovilizar la función tioncarbamato a la matriz polimérica.

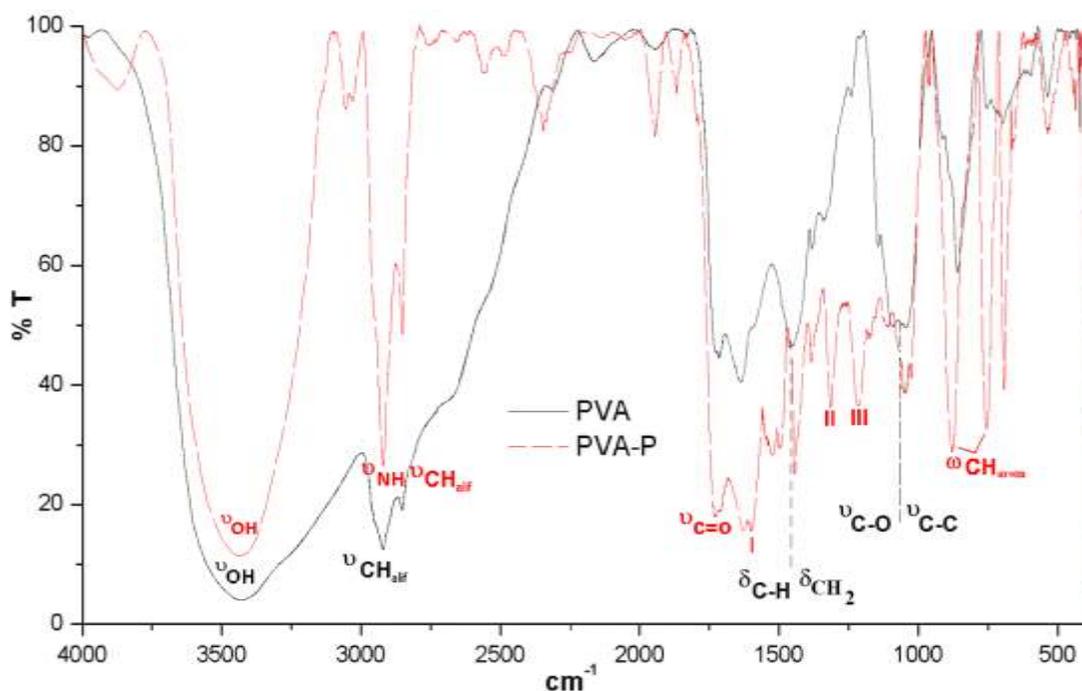


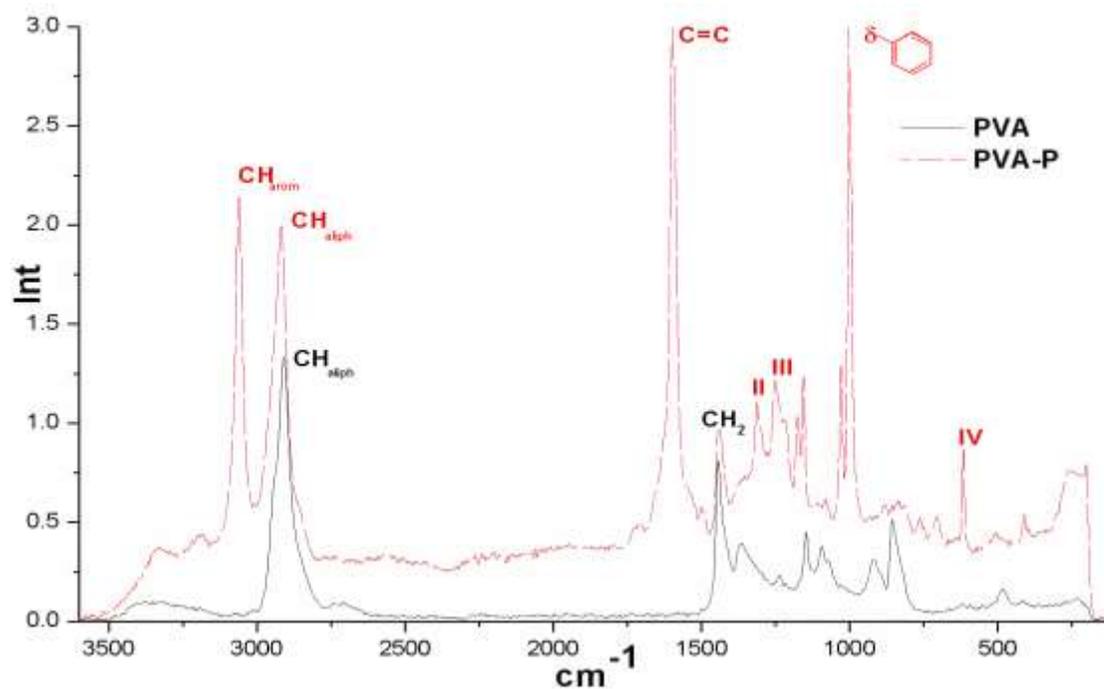
Figura 5.2. Espectroscopia FT-IR del Alcohol Polivinílico y el poli(feniltioncarbamato de alcohol vinílico).

5.2.2. Análisis espectroscópico mediante Raman.

Los espectros RAMAN de PVA y PVA-PT se muestran en la figura 5.3. Son más sencillos que los espectros IR y los cambios debidos a la funcionalización también son evidentes. Las asignaciones se basaron en el trabajo reportado sobre asignaciones de absorciones Raman con tiureas (Estevez *et al.*, 2005). En el espectro de PVA las principales bandas observadas son las correspondientes a vibraciones de valencia $\nu(\text{CH}_{\text{alif}})$ en 2920 cm^{-1} y el doblaje $\delta(\text{CH}_2)$ en 1445 cm^{-1} . En el espectro de PVA-PT aparecen estas mismas bandas en 2886 cm^{-1} y 1443 cm^{-1} respectivamente, con muy poca variación en los valores, al compararlas con las bandas del PVA. Las absorciones debidas al OH no se observan en ninguno de los dos espectros Raman, debido a su alta polaridad.

Los cambios moleculares por la funcionalización del PVA a PVA-PT se comprueba mediante la aparición de nuevas bandas: a) Las debidas a la introducción del anillo

bencénico son las más evidentes e intensas: vibraciones de valencia $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ en 3045 cm^{-1} , $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$ en 1750 cm^{-1} y la banda de respiración del anillo en 1000 cm^{-1} . b) Las bandas del grupo tioncarbonilo reportadas por Moshen para los espectros IR de tioureas aparecen en los mismos valores del espectro IR del PVA-PT, pero con muy baja intensidad: La banda tioureido I, la más intensa en IR, no se observa en Raman debido a la polaridad del grupo NH-CS. Las tioureido II, III y IV se observan en 1430 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} y 614 cm^{-1} respectivamente.



5.3. Espectroscopia de caracterización del PVA y PVA-PT después del escalado.

Los espectros Raman corroboran nuevamente que el material obtenido en el escalado está funcionalizado en todo su volumen y no sólo en la superficie.

Los valores de las frecuencias de características de absorción del PVA-PT y del PVA se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Principales frecuencias absorción observadas del PVA y PVA-PT en FT-IR y RAMAN.

Bandas	PVA-P		PVA	
	RAMAN	FT-IR	RAMAN	FT-IR
VO-H	NO	3410 _s	NO	3413 _s
VC-H aromático	3062 _s	3060 _s	NP	NP
VC-H alifático	2915 _s	2924 _s	2910 _s	2919 _s
VC=O	NO	1720 _s	NO	1714
VC=C aromático	1598 _s	1599 _s	NP	NP
Banda I _(Tiocarbamoilo)	NA	1526 _s	NP	NP
δ _{C-H}	1442 _m	1443 _s	1444 _m	1462 _s
δ _{C-H2}				1377 _{sh}
Banda II _(Tiocarbamoilo)	1313 _m	1314 _s	NP	NP
Banda III _(Tiocarbamoilo)	1251 _m	1219 _s	NP	NP
Grupo fenilo	1000 _s	NA	NP	NP
VC-O-C	1029 _w	1052 _s ,	NP	NP
Simétrico y asimétrico		1026 _s		
VC-O				1096 _s
Banda IV _(Tiocarbamoilo)	617 _w	NA	NP	NP
ωC-H (aromático)	NO	756 _s ,	NP	NP
		692 _s		

Nota: ^a vs: muy fuerte. ^b s: fuerte. ^c sh: hombro. ^d w: débil. ^e m: medio.

Nota: NA: No asignada. NO: No observada. NP: No presente.

5.3. Caracterización física.

5.3.1. Distribución del tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula del material en medio húmedo (suspendido en agua) muestra una diferencia significativa entre el tamaño promedio de las fracciones del material seco obtenidas mediante el tamizado. Por ello, se midieron los tamaños de partículas suspendidas en medio acuoso en los primeros 5 minutos de contacto con el agua y después de 2 días, ya que el hinchamiento del polímero influye en su tamaño.

a) Fraccionamiento del material.

Después de secado el material obtenido mediante la síntesis escalada se procedió a tamizar la masa total para determinar el peso de las fracciones predominantes del PVA-PT. Los datos obtenidos de este proceso se muestran a continuación en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Fracciones obtenidas por tamizado del PVA-PT.

Malla	Fracción (µm)	Peso (g)	% peso
10	840-2000	2.17	1.29
20	590-840	58.67	34.91
30	420-590	41.37	24.62
40	297-420	24.23	14.42
50	177-297	16.48	9.81
80	149-177	19.26	11.463
100	105-149	2.77	1.65
>100	<105	3.08	1.83
	Total	168.03	100

Se observa que las fracciones de mayores tamaños son las mayoritarias, especialmente las de 590-840 µm y 420-590 µm, ya que ambas corresponden a un 59.53% del total. Este es un resultado conveniente ante una tecnología de columna, ya que estos tamaños de partícula no provocan el aumento de la presión interna y favorecen el flujo del líquido.

b) Determinación del tamaño de partícula por vía húmeda.

Las fracciones obtenidas se analizaron por vía húmeda. Las graficas de distribución del tamaño de partícula a los 5 minutos y 2 días se pueden apreciar en la figura 5.4.

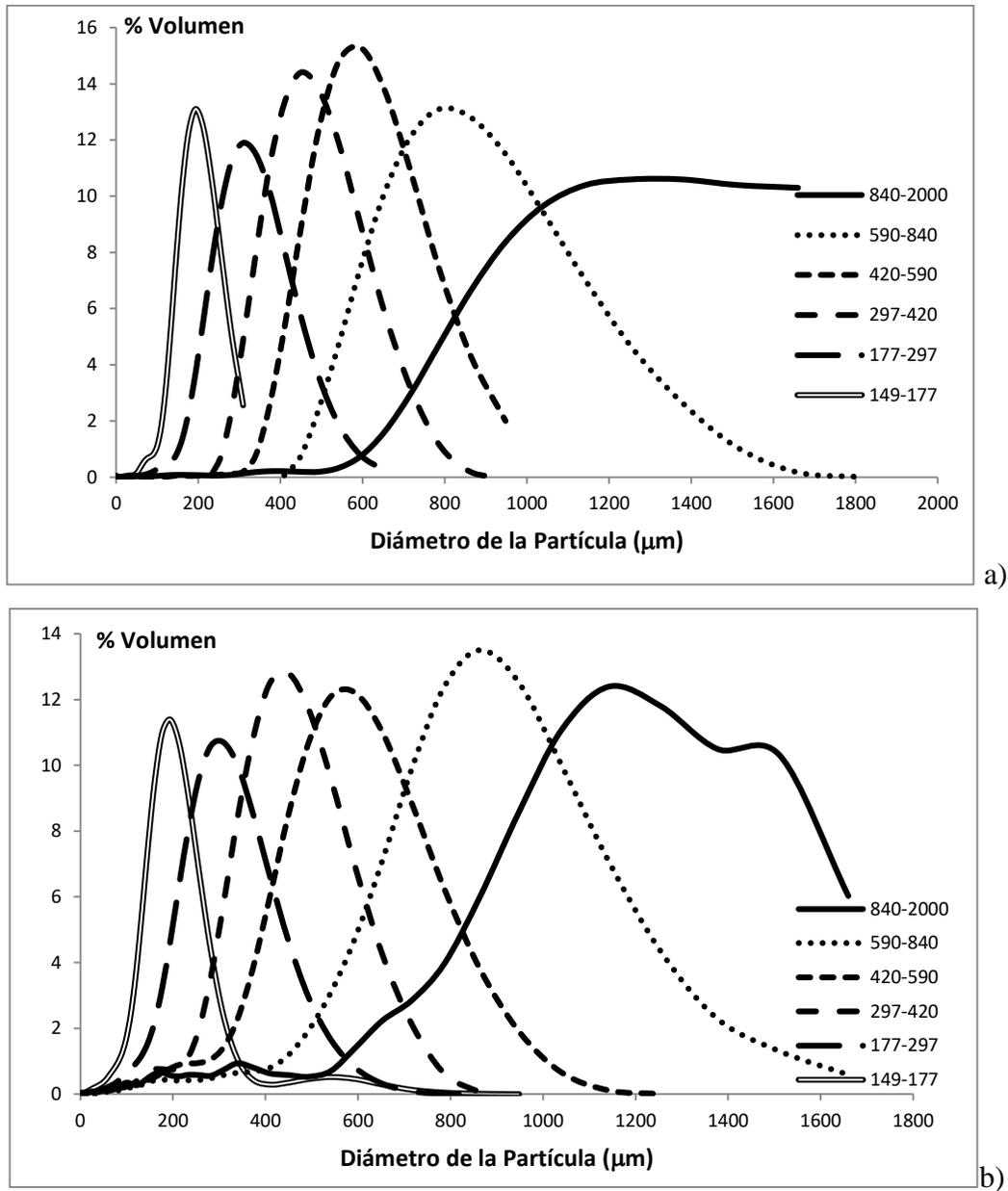


Figura 5.4. Grafica de distribución del tamaño de partícula a diferentes tiempos: a) 5 minutos y b) 2 días.

Las partículas de todas las fracciones mediadas por vía húmeda resultaron de mayores tamaños que los determinados por vía seca mediante los tamices utilizados. Se analizaron las diferencias significativas del tamaño de partícula del material entre ambas vías para cada fracción, ya que debido a la naturaleza polimérica del material existe la posibilidad de hinchamiento y es posible que ésta sea la causa de diferencias tan notables observadas. Por ello, se realizan las determinaciones de los diámetros de partículas suspendidas en agua a

dos tiempos diferentes, para obtener las diferencias del tamaño de acuerdo al proceso de reacomodamiento espacial de las cadenas poliméricas atribuidas a la presencia del agua, que interacciona con los grupos hidroxilos sin funcionalizar. Los resultados de las mediciones se presentan en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Datos de las medias del diámetro (MD) y media de diámetro ponderado (MDP) de los tamaños de partícula tamizados del PVA-PT.

Diámetro Rango (μm)	MD seco (μm)	MDP Húmeda (μm)	% Media de Diferencias	Tamaño máximo (húmeda) (μm)	% Diferencia respecto al MD seco
5 minutos					
590-890	715	1044.82	68.78	1197	67.41
420-590	502	853.05	69.93	787	56.7
297-420	358.5	594.92	65.94	595	65.9
177-297	237	469.70	98.18	450	89.8
149-177	163	312.06	91.45	309	89.5
105-149	127	187.96	48.00	194	52.7
2 días					
590-890	715	1206.78	68.78	1400	95.8
420-590	502	828.83	65.10	905	80.28
297-420	358.5	540.15	50.66	623	73.78
177-297	237	421.81	77.97	471	98.73
149-177	163	291.88	79.06	324	98.77
105-149	127	190.31	49.85	203	59.84

MSP: Tamaño de la partícula por media ponderada por número.

Los datos obtenidos de la medición en el equipo de dispersión láser muestran las diferencias tanto de los diámetros promedio como de los mayores tamaños observados en cada fracción del material. Se observan diferencias en el diámetro promedio de las partículas. Se aprecia que la gráfica de distribución de partícula a los 2 días (b) es más homogénea su distribución en todas las fracciones analizadas. También se midieron los valores máximos observados para el diámetro de la partícula. Esto puede ayudar a determinar las fracciones más idóneas para una posible aplicación de tecnológica.

Las tendencias de cambio de tamaño de las partículas entre la medición por vía húmeda y seca se observan gráficamente en las figuras 5.5 y 5.6.

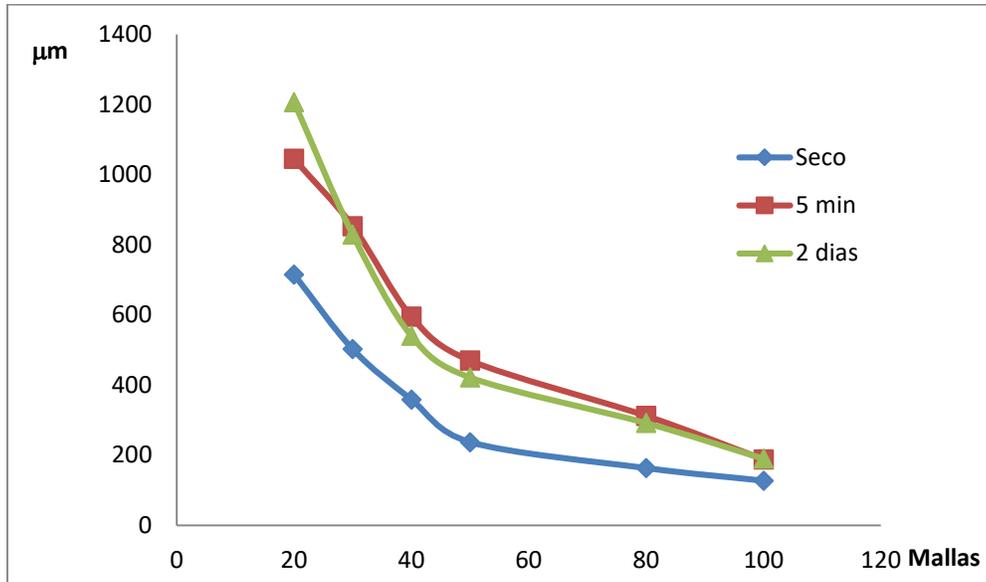
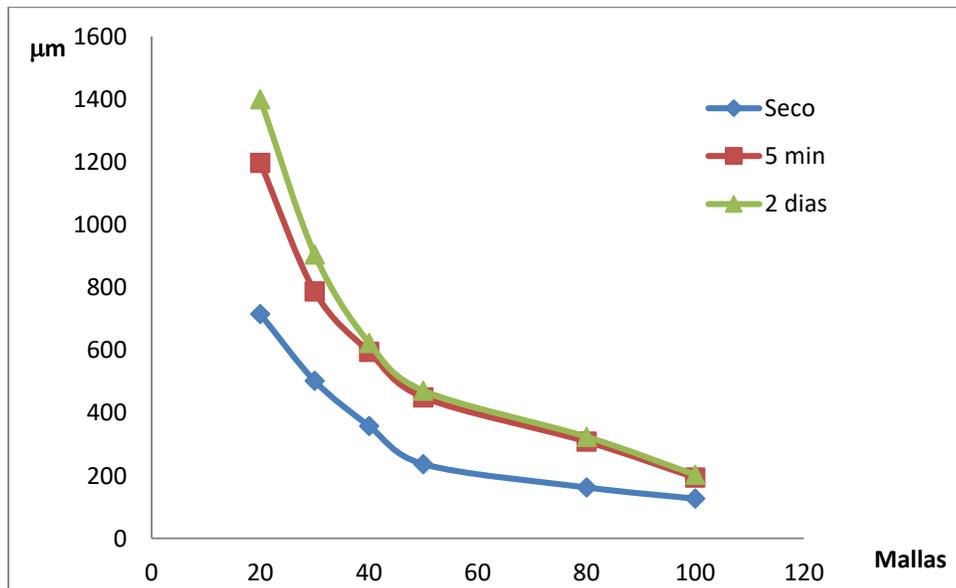


Figura 5.5. Diámetros promedio de las fracciones del PVA-PT seco y por vía húmeda (5 minutos y 2 días).



5.6. Tamaños mayores de las partículas del PVA-PT seco y por vía húmeda (5 minutos y 2 días).

En la fracción seca se muestra los datos de promedio del tamaño de partícula de acuerdo al espaciamiento dimensional de los tamices utilizados.

La fracción de material que ha estado en contacto con la solución acuosa demostró el importante fenómeno de hinchamiento que tiene el material utilizado. Ante la comparación de las diferencias de diámetro en medio acuoso entre 5 minutos y 2 días se minimizan los posibles errores de medición debidas al hinchamiento. Las tendencias son las mismas prácticamente en ambos tiempos.

Las gráficas obtenidas a 5 minutos y 2 días son prácticamente iguales para las fracciones de tamaños menores. Esto implica que el hinchamiento se lleva a cabo muy rápidamente para estas partículas. No obstante, se observa que en las partículas de mayores tamaños el hinchamiento total se logra después de los 5 minutos.

Todas las lecturas que se efectuaron incluso a los 5 minutos de hinchamiento muestran tamaños de partícula superiores al tamizado en seco, especialmente en la fracción de 20 mallas (840 μm). El cambio de diámetro del tamaño de partícula obtenido en las lecturas de las fracciones de menor tamaño también puede estar influido por el posible aglutinamiento entre las partículas.

Para ello se les determinó el potencial Z de cada fracción. Los valores promedio obtenidos para se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4. Datos del valor de potencial Z medidos para cada fracción del PVA-PT.

Malla	Tamaño de partícula (μm)	Potencial Z promedio (mV)
20	590-840	-1,7
30	420-590	-0.5
40	297-420	1.4
50	177-297	-4.4
80	149-177	-7.1
100	105-149	-5.0
>100	<105	-4.4

Se observan los valores mayores de potencial Z negativos para los tamaños de partícula más pequeños y esto explica la mayor aglutinación que puede suceder en estas fracciones, produciendo aglomeraciones, lo cual interfiere en la interpretación de los resultados del hinchamiento en estos casos. Es interesante el hecho de que el potencial Z de las partículas de malla 100 y tamaños menores, presenten valores negativos superiores a las partículas de malla 80. Esto puede deberse a la estructura de estas partículas ya que pueden existir diferentes grados de polimerización y funcionalización que influya en la formación de los granos durante la síntesis. De ser así, el tamizaje podría apreciarse como una técnica para la obtención del material de forma más pura y homogénea.

5.3.2 Hinchamiento del polímero

a) Cinética de hinchamiento del PVA-PT a diferentes tamaños de partículas.

El estudio del hinchamiento volumétrico para cada fracción del polímero es relevante por su aplicación y comportamiento como material de empaque de las columnas. Para precisar mejor el tiempo que requiere llegar al máximo de hinchamiento del material se realiza la medición del volumen del material a diferentes tiempos, según el procedimiento descrito en 4.2.3.b.

Las gráficas obtenidas de esta manera, para las cinéticas de hinchamiento de las diferentes fracciones del material se pueden observar en la figura 5.7. Todas las fracciones llegan a la meseta a partir de los 6 minutos. Se observa que en los primeros minutos todos los tamaños de partícula presentan una velocidad inicial de primer orden (lineal) y a partir de los 6 minutos se presentó una tendencia hacia la meseta.

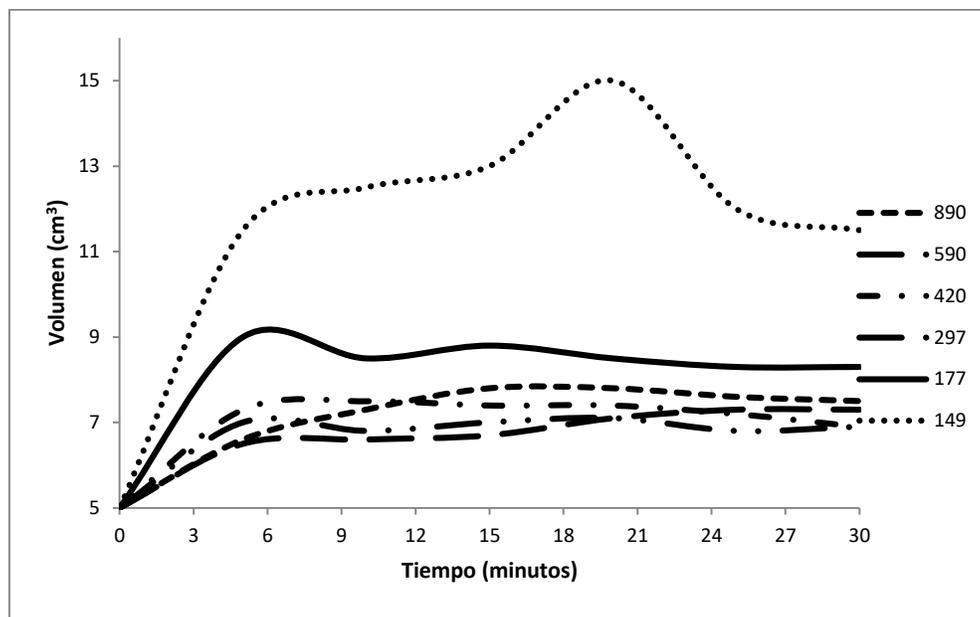


Figura 5.7. Comportamiento del hinchamiento en cada fracción del PVA-PT.

Las partículas más pequeñas presentaron máximos que son posibles atribuciones de otros fenómenos físicos, tales como la aglomeración entre ellas. Cabe mencionar que durante la medición de los volúmenes de las partículas pequeñas hubo dificultades debido a que se dificulta eliminar el aire después de la agitación y las partículas flotan debido a su bajo peso. Esto ocasionaba el fraccionamiento continuo de la columna. También se observó la formación de suspensiones estables en el agua sobrenadante hasta los 2 días que duró el experimento. Después de dos días de hinchamiento el diámetro de la partícula de las fracciones mayores son homogéneos y el material ya no modifica su tamaño.

Para eliminar el efecto de las masas utilizadas en el gráfico de la figura 5.7, se construye el gráfico de la figura 5.8, graficando en las ordenadas el volumen en que aumenta el volumen de la fracción dividido por la masa utilizada en cada una, de modo que ésta no influya en los resultados.

Se observa un comportamiento errático, ya que no se observa una tendencia de la influencia de los tamaños de partícula en el volumen específico de hinchamiento. Las partículas más pequeñas ($<149 \mu\text{m}$) presentan un comportamiento diferente, ya que el volumen que

aumenta por unidad de masa es el mayor. Esto es debido posiblemente al efecto de aglomeración y la mayor presencia de los grupos –OH en la estructura.

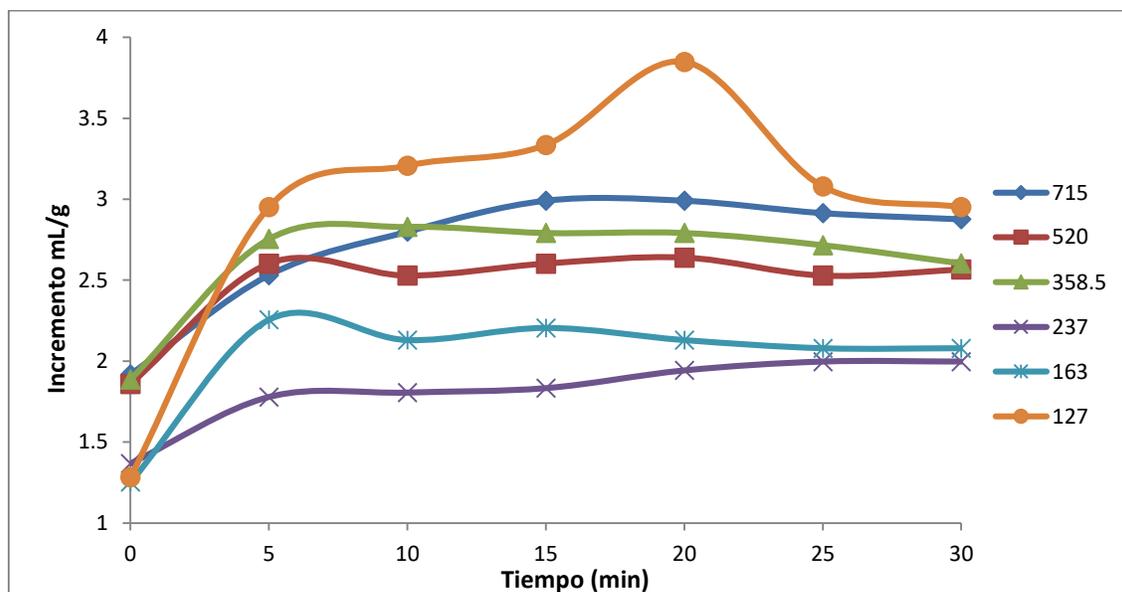


Figura 5.8. Comportamiento del hinchamiento en cada fracción del PVA-PT por unidad de masa.

b) Porcentaje volumétrico de hinchamiento del PVA-PT.

Los datos del % de aumento del volumen (%S) de cada fracción durante el proceso de hinchamiento que experimenta el PVA-PT con respecto al tiempo se presentan en la tabla 5.5. Estos valores fueron calculados según la ecuación 4.1 del apartado 4.2.3.b.

Tabla. 5.5. Datos del porcentaje de hinchamiento de las fracciones del material.

Tiempo (min)	%S						
	Fracción	840	590	420	297	177	149
0		0	0	0	0	0	0
5		32	40	46	30	80	130
10		46	36	50	32	70	150
15		56	40	48	34	76	160
20		56	42	48	42	70	200
25		52	36	44	46	66	140
30		50	38	38	46	66	130
2880		52	48	28	30	40	70

%S es el porcentaje de hinchamiento del material.

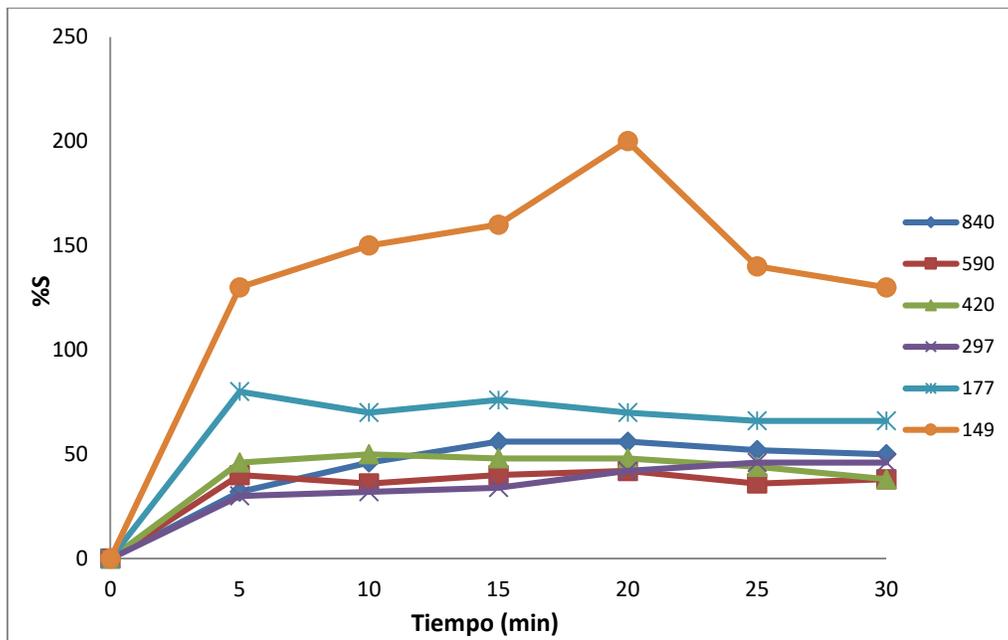


Figura 5.9. %S vs t para cada fracción del PVA-PT.

En la figura 5.9 se observa la tendencia del %S según el tamaño de partícula, en donde los valores mayores corresponden a los tamaños menores y se corrobora que el máximo de hinchamiento se logra después de los 5 a 6 minutos. Los valores mostrados en la tabla 5.5 demuestran que en los primeros minutos el material, en todas sus fracciones, tiene un incremento de adsorción de agua apreciable, incluso, el doble de su volumen en el caso de la fracción de menor tamaño, lo cual coincide con la hipótesis anterior, pues en estas partículas podría haber una menor funcionalización y mayor presencia de grupos $-OH$ libres.

Los tamaños de partículas de 840 y 590 μm presentan un incremento de tamaño aproximado del 50%, atribuido a su capacidad de hinchamiento. Al cabo de los dos días el volumen observado es menor debido a que la columna se compacta y por ello, este valor no se toma en cuenta para los cálculos.

c) Grado másico de hinchamiento.

Los valores calculados para W_s para las diferentes fracciones se presentan en la tabla 5.6. Los valores de W_s se calcularon según la ecuación 4.2 del apartado 4.2.3 c.

Tabla. 5.6. Masas de cada fracción seca e hinchada y grado de hinchamiento (Ws) del PVA-PT.

Fracción (μm)	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Ws
840	2.6081	3.2972	1.2642
590	2.6905	3.3995	1.2635
420	3.1514	3.593	1.1401
297	3.656	4.1082	1.1236
177	3.9978	4.3386	1.0868
149	3.8984	4.0131	1.0294

Se encontró que el grado de hinchamiento aumenta a tamaños de partícula mayores (840 y 590 μm) debido a que tienen un volumen más considerable. Ws también aumenta con el tamaño de partícula y la tendencia, cercana a la linealidad, se observa en el gráfico de la figura 5.10

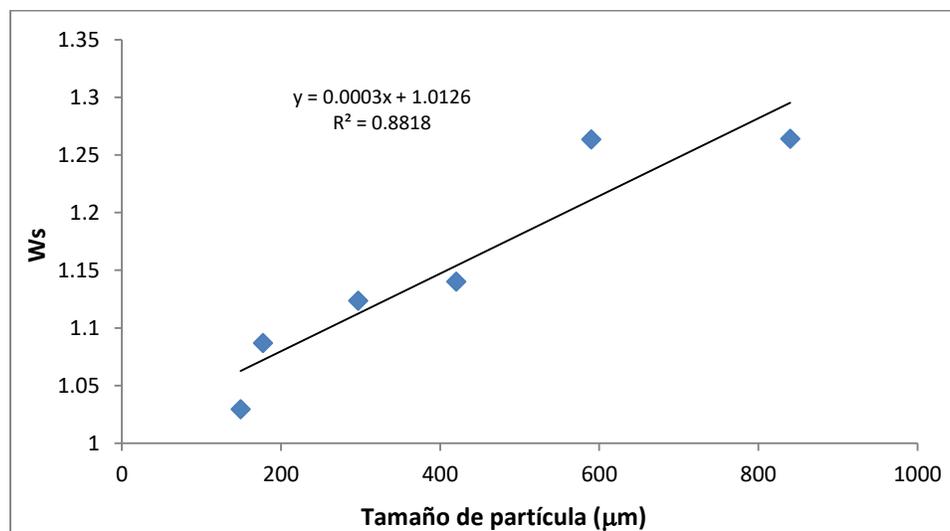


Figura 5.10. Ws vs tamaño de partícula en el PVA-PT.

5.3.3. Densidad

a) *Cálculo de la densidad aparente y real del material.*

La densidad aparente del PVA-PT se calculó mediante la ecuación 4.3 para la fracción seca. La densidad real para cada fracción seca e hinchada se calculó mediante la ecuación 4.4. De esta manera se reportan estas propiedades del material y con estos datos se determina la fracción porosa de cada fracción en el siguiente epígrafe. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 5.7. Se observa que la densidad aparente del material es baja cuando el polímero se encuentra seco en todas las fracciones estudiadas. En el caso de la densidad real del material a los 5 minutos y 2 días de hinchamiento, resultando algo superior para esta última, como era de esperar. Para cada fracción, los valores de densidad real del polímero hinchado es casi el doble del correspondiente valor de la densidad aparente.

Tabla 5.7. Datos para el cálculo de las densidades del PVA-PT.

<i>Fracción (μm)</i>	<i>Densidad Aparente (seco) (g/cm^3)</i>	<i>Densidad Real (hinchado) (g/cm^3)</i>	
		5 min	2 días
840	0.556	1.161	1.167
590	0.577	1.185	1.1697
420	0.610	1.251	1.188
297	0.560	1.243	1.158
177	0.593	1.333	1.267
149	0.582	1.290	1.185
105	0.609	1.275	1.325

b) *Cálculo del espacio poroso.*

El espacio poroso indica los espacios vacíos presentes en el material debido al aire o el agua existente entre las partículas. Sin embargo, en el caso de los materiales poliméricos este valor representa además el volumen de agua que se absorbe hacia dentro de las

partículas debido al inevitable hinchamiento que estos materiales experimentan en presencia de cualquier disolvente. Por este motivo la determinación se realizó en dos tiempos. Sin embargo, no existen diferencias significativas entre las dos determinaciones, ya que el material se hincha rápidamente. El valor de espacio poroso se determinó mediante la ecuación 4.5 del apartado 4.2.3. Se observó una fracción porosa de alrededor del 50% en todos los casos lo cual es alto y conveniente para los procesos de absorción en columna. Los datos obtenidos se presentan en la tabla 5.8.

Tabla 5.8. Datos del espacio poroso del material para cada fracción.

<i>Fracción (μm)</i>	<i>Espacio poroso (%)</i>	
	5 min	2 días
840	52.11	52.34
590	51.35	50.66
420	51.24	48.67
297	54.92	51.62
177	55.55	53.20
149	54.90	50.93
105	52.20	54.00

5.3.4 .Determinación del área superficial y del volumen de poro del PVA-PT mediante el método BET de adsorción de nitrógeno.

Se intentó infructuosamente determinar el área superficial de una fracción del PVA-PT mediante el método BET. Durante el proceso de desgasificación se observó una reducción de masa y un cambio de aspecto, que fue atribuido a la pérdida de humedad (5.045 %). Esta conclusión fue verificada por medio del uso de la técnica espectroscópica de Raman, la cual corrobora que las bandas características del material se mantienen en la muestra tratada en comparación de una muestra PVA-PT sin secar (ver figura 5.11).

El tiempo de desgasificación se prolongó una semana debido a la humedad presente en y se descartó realizar el análisis de adsorción con nitrógeno.

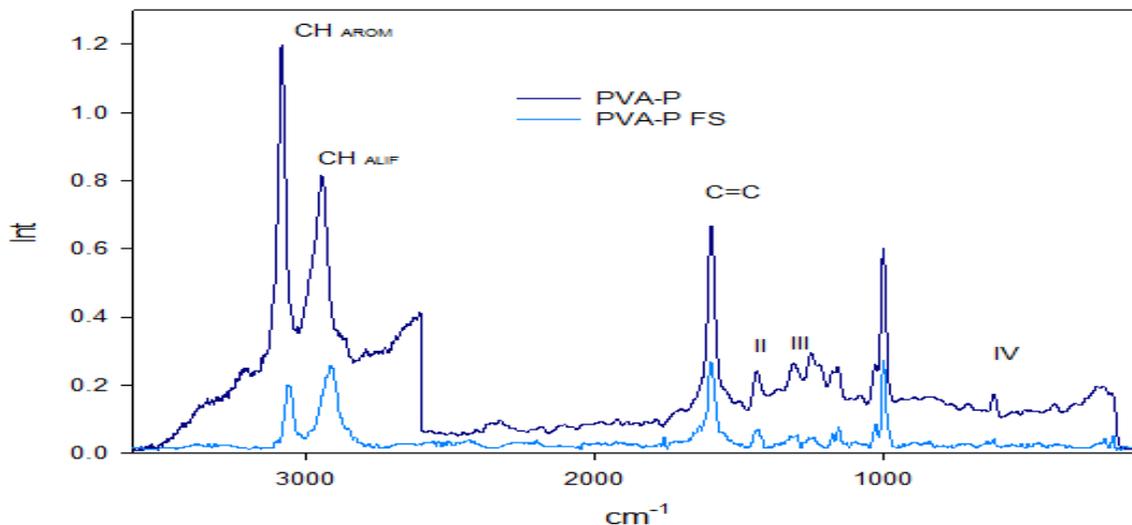


Figura 5.11. Espectro Raman del PVA-PT secado en el equipo BET.

5.4. Obtención y Caracterización del aducto del material con manganeso.

El aducto de PVA-PT con la sal de Mn mediante el procedimiento descrito en el apartado 4.2.4, a dos concentraciones y tamaños de partícula. Mediante la técnica de caracterización de Microscopía Electrónica de Barrido con Energía Dispersiva de Rayos X (SEM/EDX) se observan las diferencias existentes en ambos casos.

a) Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl₂ ante una concentración de 100 mg/L del ion Mn²⁺ a diferentes tamaños de partícula.

Las imágenes de SEM para un tamaño de partícula de 840 μm impregnadas con una concentración de 100 mg/L, se muestran en la figura 5.12. Se observa la gran formación de cúmulos en la superficie del material. La presencia de la sal se puede apreciar desde la magnificación 100X Conforme a la morfología del PVA-PT, en que predominan cavidades rugosas y lisas, se puede comparar el cambio de la superficie cuando se satura el material con la sal de Mn²⁺. La impregnación del MnCl₂ en el material es muy notoria en 800X, 1500X y 3500 X, en donde se observan numerosos gránulos sobre la morfología típica del

material polimérico. En cuanto al mapeo mediante EDX para el análisis estimado de los elementos presentes, las señales de Mn en se encuentra en 1.54% atómico.

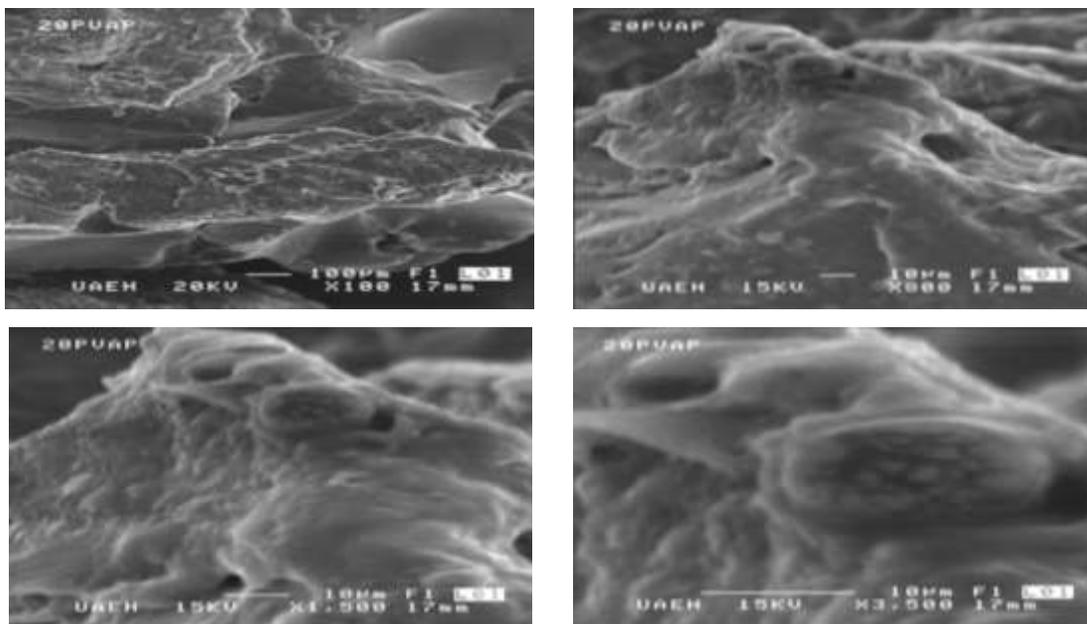


Figura 5.12. Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl₂ con tamaños de partícula promedio (seco) de 715 μm.

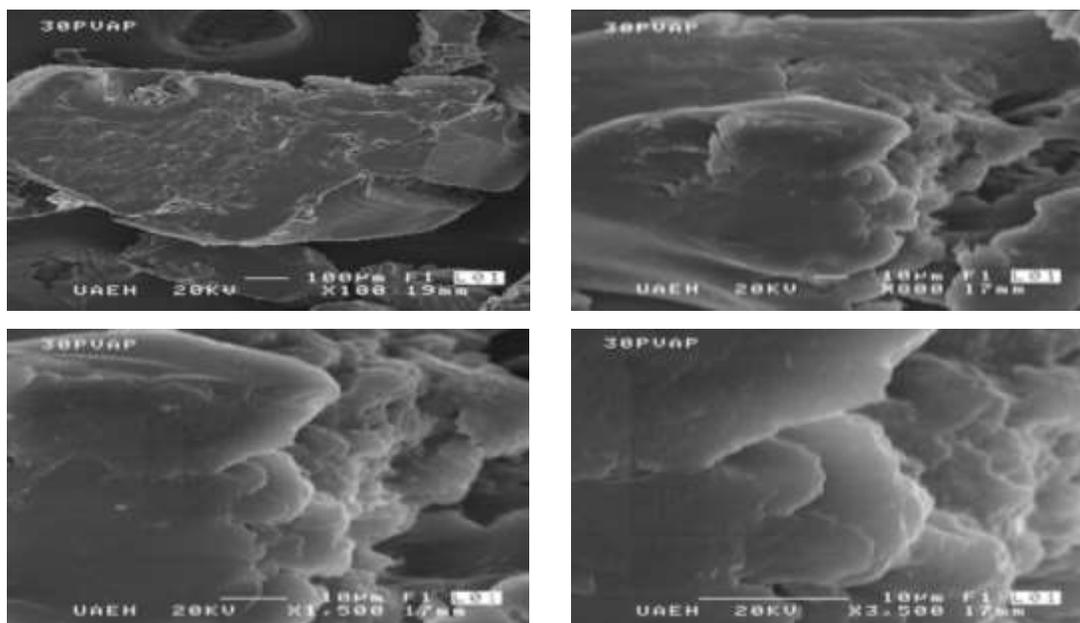


Figura 5.13. Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl₂ con tamaños de partícula promedio (seco) de 502 μm

Para la fracción del tamaño de partícula de 590 μm las imágenes mostradas en la figura 5.13 muestran que a las magnificaciones de 100X, 800X, 1500X y 3000X también presentan la formación de agregados atribuidos a la presencia de la sal. Este mismo comportamiento se demuestra en los tamaños de partícula inferiores, como se observa en las imágenes mostradas en la figura 5.14.

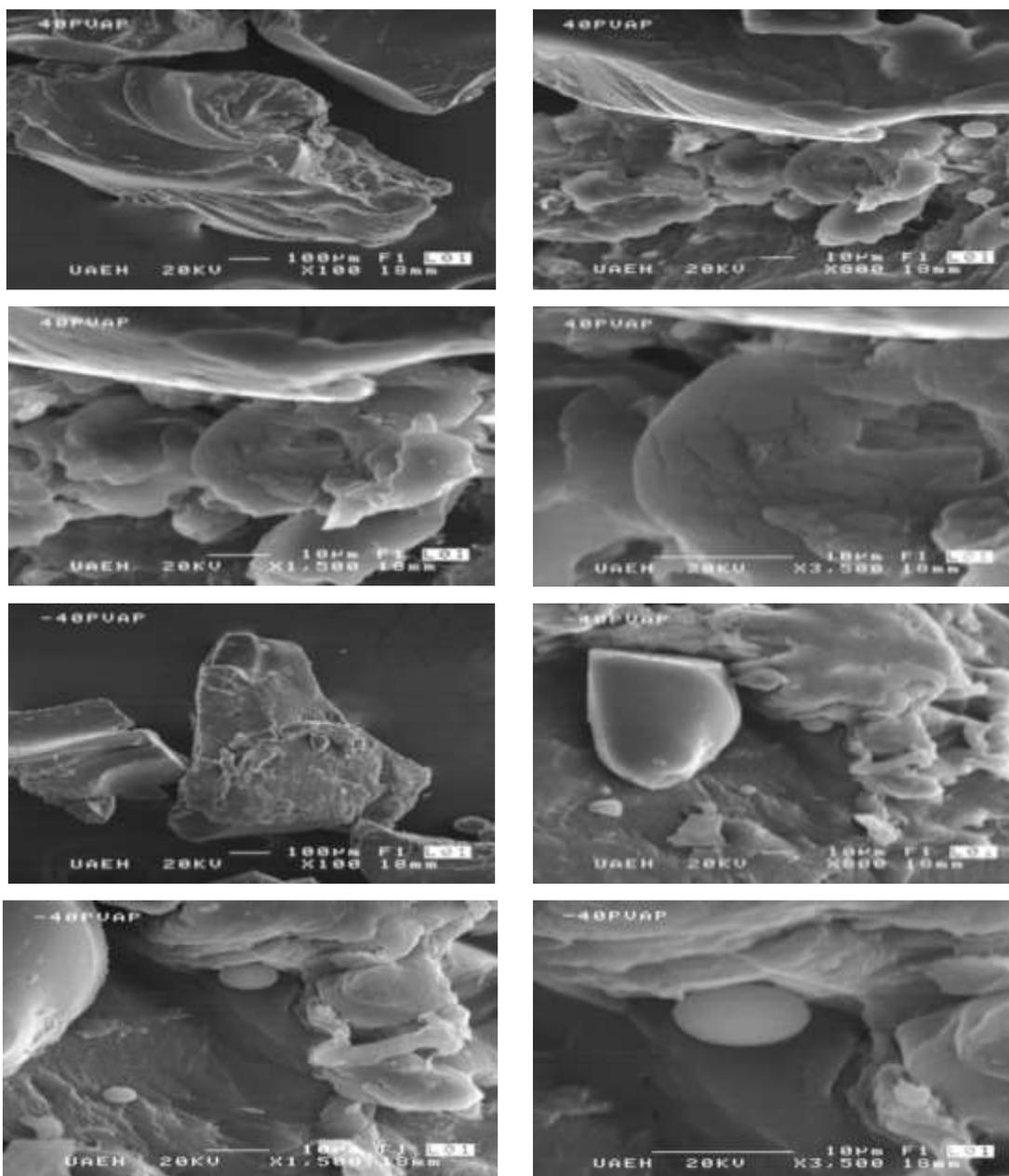


Figura 5.14. Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl₂ con tamaños de partícula promedio (seco) de 358 μm e inferiores

La disminución del tamaño de partícula ante la concentración de 100mg/L, no causa diferencias notables en el aducto y la superficie presenta la formación de agregados con formas de cúmulos cilíndricos.

Las ampliaciones de las microfotografías presentadas en este apartado fueron utilizadas para obtener los porcentajes atómicos mediante el EDX y esto permitió corroborar la presencia del metal sorbido en el material. El espectro de EDX obtenido para un granulo se muestra en la figura 5.15.

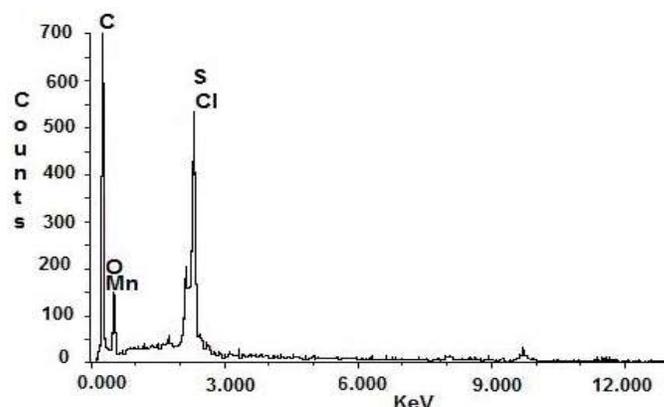


Figura 5.15. Espectro de EDX del aducto PVA-PT/Mn²⁺.

Los datos obtenidos de los % atómicos se muestran en la tabla 5.9 junto con los datos obtenidos previamente para el material.

Tabla 5.9. Composiciones atómicas del material y del aducto metálico.

	% C	% O	% N	% S	% Mn	% Cl
PVA-PT	62.61	34.11	1.79	1.49	-	-
PVA-PT/MnCl ₂	63.93	31.45	1.94	2.11	0.02	0.08

De la tabla 5.9 se observa que las funciones ancladas del PVA-PT en el material son responsables de los %N y %S en una proporción atómica 1:1 para ambas muestras. En el aducto aparece el %Cl y %Mn en proporción estequiométrica cercana a 2:1 debido a la presencia de la sal MnCl₂ utilizado. Estos valores se toman de forma aproximada, debido a la imprecisión del método.

b) *Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl₂ ante una concentración de 10 mg/L del ion Mn²⁺ a diferentes tamaños de partícula.*

Las imágenes de SEM de los aductos obtenidos de manera similar a la anterior para la concentración de 10 mg/L, se muestran en las figuras 5.16 y 5.17. Las microfotografías obtenidas mediante SEM presentaron diferencias respecto a los resultados anteriores. La morfología típica del material no se altera.

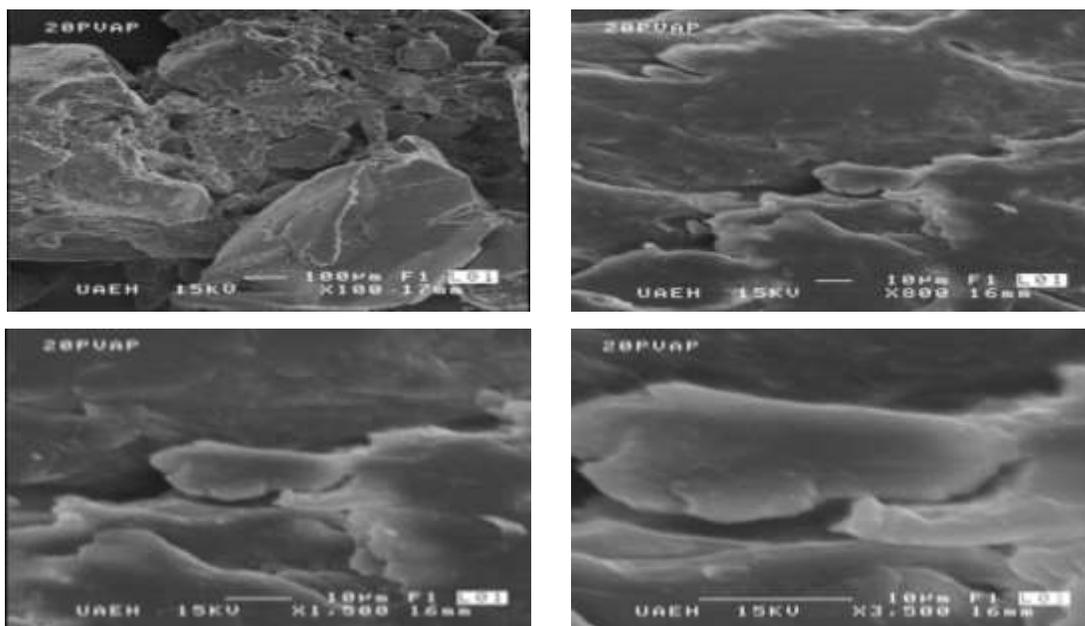


Figura 5.16. Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl₂ con tamaños de partícula promedio (seco) de 715 μm a concentración de 10 mg/L de la sal.

Sin embargo, los agregados de la sal no se observan en las cavidades y en los bordes. Por tanto, no existe la formación de gránulos sobre el material ante la acción de la disolución diluida de la sal y esto se demostró para todos los tamaños de partícula estudiados.

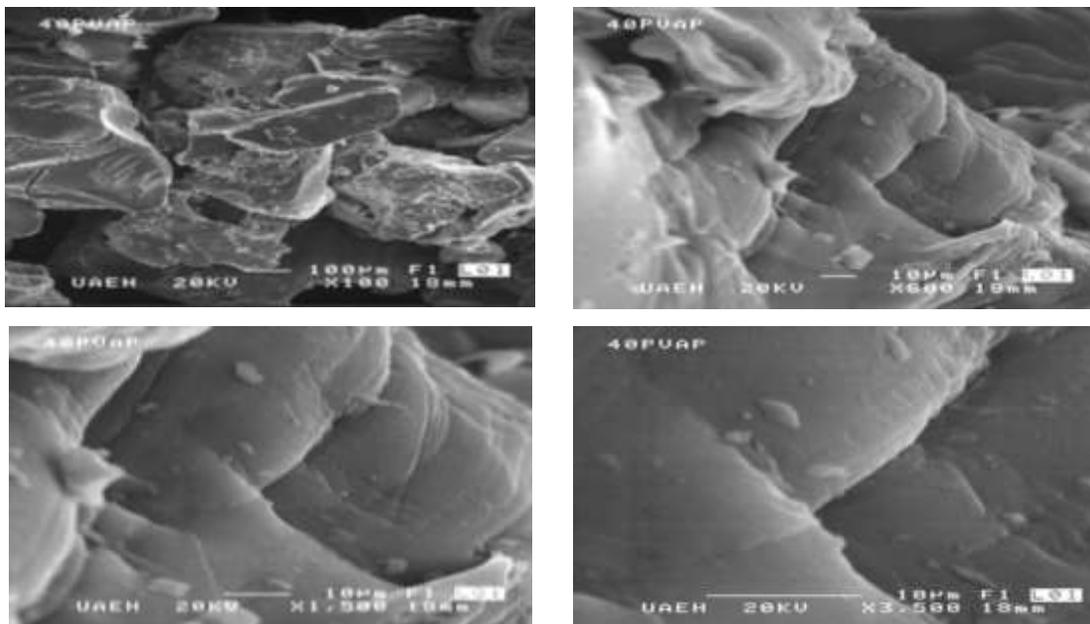


Figura 5.17. Morfología superficial del aducto PVA-PT/MnCl₂ con tamaños de partícula promedio (seco) de 358 µm e inferiores a concentración de 10 mg/L de la sal.

Se advierte que el comportamiento de saturación del PVA-PT con una concentración de 10 mg/L, es la acumulación sobre las cavidades, pero no es en cantidades suficientes para la formación de los cúmulos esféricos.

5.5. Competencia de sorción de iones ante el material.

a) Cinéticas de sorción de competencia de diferentes iones con PVA-PT.

El desarrollo de este experimento se realizó a diferentes tamaños de partículas según el procedimiento descrito en el apartado 4.2.5 a. En la figura 5.18 se muestran los resultados para la fracción correspondiente al MD de 715 µm. Se observa que el material extrae indistintamente los iones en la primera hora de agitación y después de este tiempo se presenta una diferencia entre la sorción de los iones, de modo que se logra una concentración final menor en el caso de Mn²⁺ favoreciendo su sorción a las 2 horas.

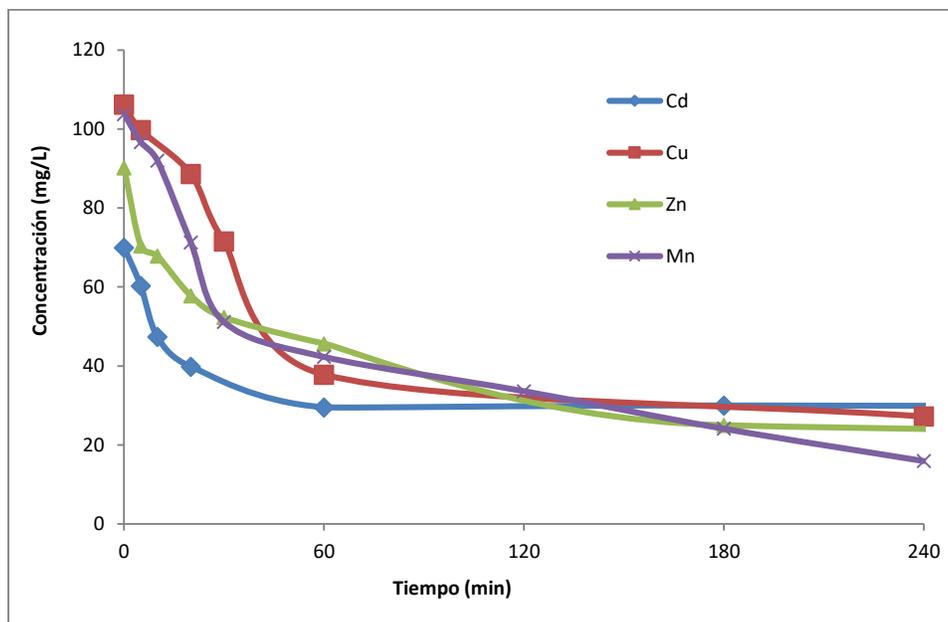


Figura 5.18. Cinética de sorción del PVA-PT con diferentes iones metálicos.

Este comportamiento de sorción de los iones resultó igual en las fracciones 502, 358.5 y 237 μm , por lo que el tamaño de partícula no influye en los resultados.

b) Cálculo de la eficiencia de sorción del material ante cada ion.

Se determinó el porcentaje de eficiencia de cada ion utilizado en las cinéticas de sorción mediante el procedimiento descrito en el apartado 4.2.5 b. Los datos obtenidos de estos experimentos se muestran en la tabla 5.10, en donde se puede apreciar que en la fracción de MD 715 μm la eficiencia de sorción está dada en el orden siguiente $\text{Cd}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$.

Tabla 5.10. Datos de eficiencia del PVA-PT a 1000 mg/L.

Ion	Ci	Cf	%E
Cd	947.16	259.90	75.85
Cu	1117.87	268.35	75.99
Mn	903.30	109.96	87.83
Zn	1012.68	205.16	79.74g

La concentración inicial de los iones de Cd^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} son mayores que la del ion de Mn^{2+} , sin embargo se mostró que la sorción es mayormente favorecida para el manganeso con un 87.83 % de eficiencia.

c) *Eficiencia de sorción del material ante diferentes iones.*

Este experimento se desarrolló para determinar la selectividad basada en la competencia de los iones para ocupar los sitios activos de sorción del material. El procedimiento se describe en el apartado 4.2.5 c. Los valores de concentraciones iniciales, finales y % eficiencia de sorción para cada ion se muestran en la tabla 5.11. Se observa que existe una disminución en la eficiencia del material ante la sorción de todos los iones si se comparan estos resultados con los mostrados en la tabla 5.10 y por tanto, los grupos funcionales que actúan como sitios activos captan los iones metálicos y existe antagonismo entre ellos.

Tabla 5.11. Concentraciones iniciales (Ci), finales en el equilibrio (Cf) y Eficiencia de sorción (%E) del PVA-PT ante los pares de iones metálicos.

Ion	Ci		Cf		%E	
Mn/Cd	903.30	947.16	171.61	212.05	81.00	77.58
Mn/Cu	903.30	1117.87	186.89	266.06	79.31	76.20
Mn/Zn	903.30	1012.68	183.35	367.95	79.70	63.66

La selectividad (Bakker *et al.*, 2000) se calcula según la ecuación:

$$K_{A,B} = a_A / (a_B)^{Z_A/Z_B} \quad \text{ec. (5.1)}$$

En donde $K_{A,B}$ es la constante de equilibrio entre los iones A y B, a_A y a_B son las actividades de cada ión en disolución y Z_A y Z_B son las cargas de cada uno, que en este caso son iguales.

Para calcular la selectividad se obtuvieron de las relaciones de concentración finales y sus logaritmos ya que están relacionados con la variación de la función energía libre (ΔG). Estos valores se muestran en la tabla 5.12. Se observa que el orden de las relaciones de concentración no es suficiente en ningún caso como para plantear una selectividad entre los pares de iones estudiados, ya que para poder demostrar una selectividad, debe haber una diferencia de orden mucho mayor ($\log > 2$) y en todos los casos el valor del log es cercano

a 0. Esto está de acuerdo con los %E observados, que son también muy similares. Es por ello que se valora solamente la competitividad entre ellos.

Tabla 5.12. Valores de $-\log_{10}$ de las relaciones de concentraciones finales en el equilibrio para cada par de iones metálicos

Relación de concentraciones	$-\log_{10}$
$C_{(Mn)}/C_{(Cd)}$	0.0919
$C_{(Mn)}/C_{(Cu)}$	0.153
$C_{(Mn)}/C_{(Zn)}$	0.303

Se observa que la mayor diferencia en la sorción se produce entre los iones Mn^{2+} y Zn^{2+} . La función tioncarbamoilo muestra alta afinidad hacia el Cd^{2+} a través del átomo de azufre, ya que es un ión de metal pesado, muy blando y por ello se observa el valor de $\log C_{(Mn)}/C_{(Cd)}$ más cercano a 0.

Por tanto, se deduce que ante la existencia de varios iones en el medio acuoso el PVA-PT removerá todos los iones existentes en la solución y no se comportará como un material selectivo.

5.6. Parámetros para la optimización de la eficiencia de sorción de Mn^{2+} .

El desarrollo del diseño de experimento factorial permitió encontrar las relaciones significativas entre la concentración, temperatura y tiempo para lograr una mejor eficiencia de sorción del Mn^{2+} . El procedimiento seguido se describe en el apartado 4.2.5 d. En todos los casos se obtuvieron coeficientes altamente significativos ($p < 0.001$) lo que demuestra que efectivamente, los tres parámetros analizados tienen una influencia importante en el %E. Los datos de los coeficientes de las variables analizadas (KVIP) así como de sus interacciones, se muestran en la tabla 5.13.

Tabla 5.13. Datos de los coeficientes obtenidos del KPIV obtenidos de las interacciones de los factores de acuerdo a: suma de cuadrados (SS), media cuadrática (MS) y grados de libertad (DF).

KVIP e interacciones	Coefficiente	SS	MS	DF
T (°C)	12725.41	82.22	41.11	2
t (min)	27002.99	174.48	87.24	2
C (mg/L)	41722.55	269.59	134.79	2
T * t	9336.04	120.65	30.16	4
T * C	12235.15	158.11	39.53	4
t * C	16399.89	211.93	52.98	4
T * t * C	12750.08	329.54	41.19	8

Desviación estándar = 0.0568395, $R^2 = 99.99$, $p < 0.001$

Primeramente se analizan los factores por separado y los resultados de estos efectos en el %E se observan en la figura 5.19. De los datos de los coeficientes mostrados en la tabla 5.13, se observa que la variable más importante es la concentración, seguida del tiempo de contacto y la temperatura.

De la figura 5.19 se puede concluir preliminarmente que para optimizar la eficiencia de sorción se requiere que los factores tengan las siguientes condiciones: temperatura de 20 °C, tiempo de 180 a 240 minutos y concentraciones altas, incluso mayores de 187 mg/L. La necesidad de que exista un tiempo considerable de sorción es requerida para que los iones tengan tiempo de efectuar la coordinación en el material. La curva presenta una mayor pendiente al inicio del experimento y después de 180 minutos baja considerablemente. Por otra parte, el %E baja si se rebasa la temperatura de 20°C. Esto es debido a que a mayores temperaturas se favorece el proceso de desorción y a menores, la coordinación del ión con la función no se favorece. La concentración es el parámetro de mayor importancia con una pendiente alta, que se mantiene constante.

Las interacciones entre los factores se muestran en la figura 5.20 y también resultaron altamente significativas, con valores de coeficientes positivos y muy altos. La mayor interacción se encuentra entre la concentración y el tiempo de contacto, lo cual es esperable: mientras más iones estén presentes y más tiempo tengan para interactuar con el material, mayor será el %E. La menor interacción se presenta entre el tiempo de contacto y

la temperatura: el % de eficiencia disminuye en condiciones de altas temperaturas y tiempos de contacto, ya que la temperatura facilita la remoción. Y además, una temperatura y tiempo bajos no permiten llegar a un buen %E.

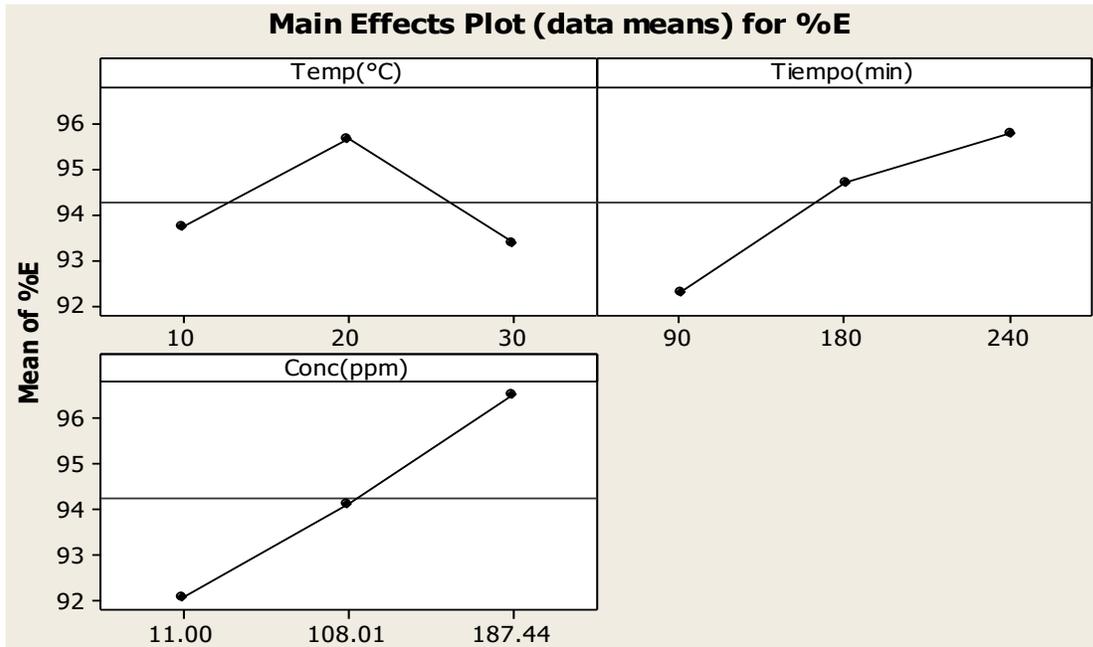


Figura 5.19. Análisis de la influencia de los factores por separado en el %E.

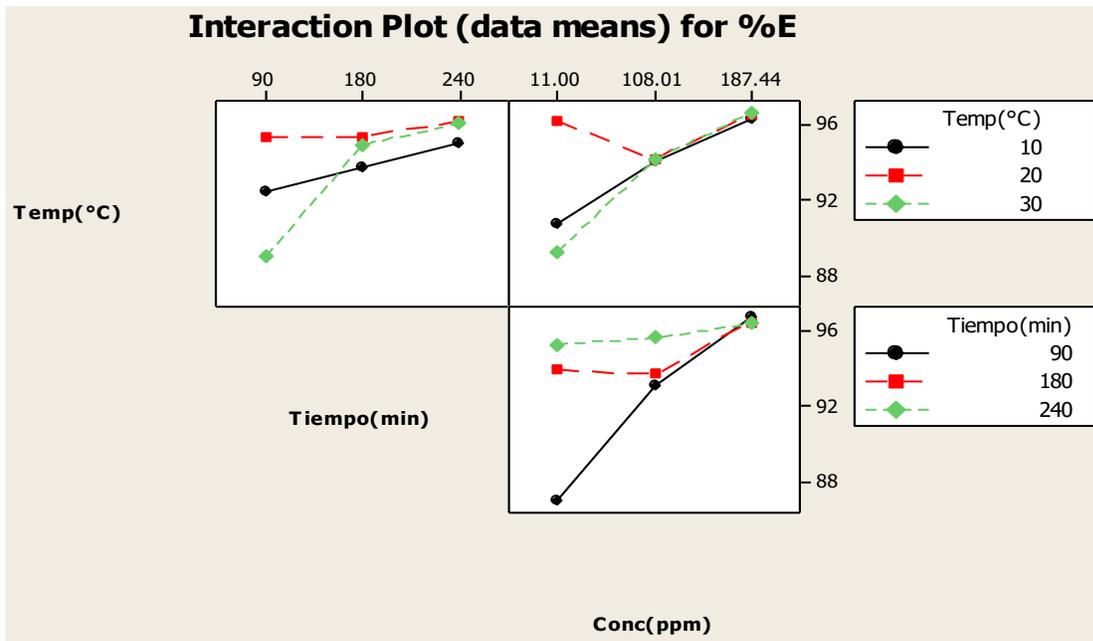


Figura 5.20. Grafica de interacciones de los factores que influyen en la eficiencia del material.

5.7. Isotermas de adsorción del material ante Mn^{2+} .

5.7.1. Determinación de la capacidad de adsorción del sistema PVA-PT/ Mn^{2+} en el equilibrio a diferentes dosis y tamaños de partícula.

a) Cinética de sorción del PVA-PT ante el ion Mn^{2+} a diferentes dosis en la fracción de MD 715 μm

Para determinar la capacidad de adsorción del material en función de la dosis utilizada del sólido para un volumen fijo de disolución de Mn^{2+} se obtuvieron las curvas cinéticas en modo batch que permitieron establecer las mejores condiciones de repuesta en cuanto al tiempo, dosis y eficiencia de adsorción. El procedimiento se describe en el apartado 4.2.6.1.

Primeramente se analizó la fracción de mayor tamaño de partícula (MD 715 μm), ya que es una de las más predominantes en el producto de síntesis PVA-PT. Se puede suponer que por ser mayor, deberá tener la menor área superficial y de ocurrir una sorción superficial, la menor cantidad de sitios activos. Estos sitios determinan el %E y la capacidad de adsorción del material (q_e) en el equilibrio. Los valores obtenidos de las concentraciones en el equilibrio (C_e) para diferentes dosis de la fracción correspondiente al tamaño partícula de MD 715 μm se muestran en la tabla 5.14. En la figura 5. 21 se presenta el grafico C_e vs tiempo para estos datos.

Tabla 5.14. Datos de eficiencia de remoción (%E) y concentraciones finales en el equilibrio (C_e) utilizando diferentes dosis de PVA-PT (fracción de MD 715 μm).

Dosis (g)	C_e (mg/L)	% E
0.05	61.48	93.85
0.1	63.73	93.63
0.2	63.72	93.63
0.4	95.85	90.42
0.6	116.7	88.34

Ce: concentración final remanente en el líquido, %E: Eficiencia de adsorción.
 Nota: La concentración inicial de la disolución de Mn^{2+} fue de 1000mg/L.

En la tabla 5.14 se observan eficiencias de alrededor del 93% para las dosis comprendidas entre 0.05 – 0.2 g. Los %E son mayores y las concentraciones remanentes de Mn^{2+} al final del experimento son menores a las dosis inferiores y por tanto, es posible y conveniente economizar la cantidad de PVA-PT para los experimentos.

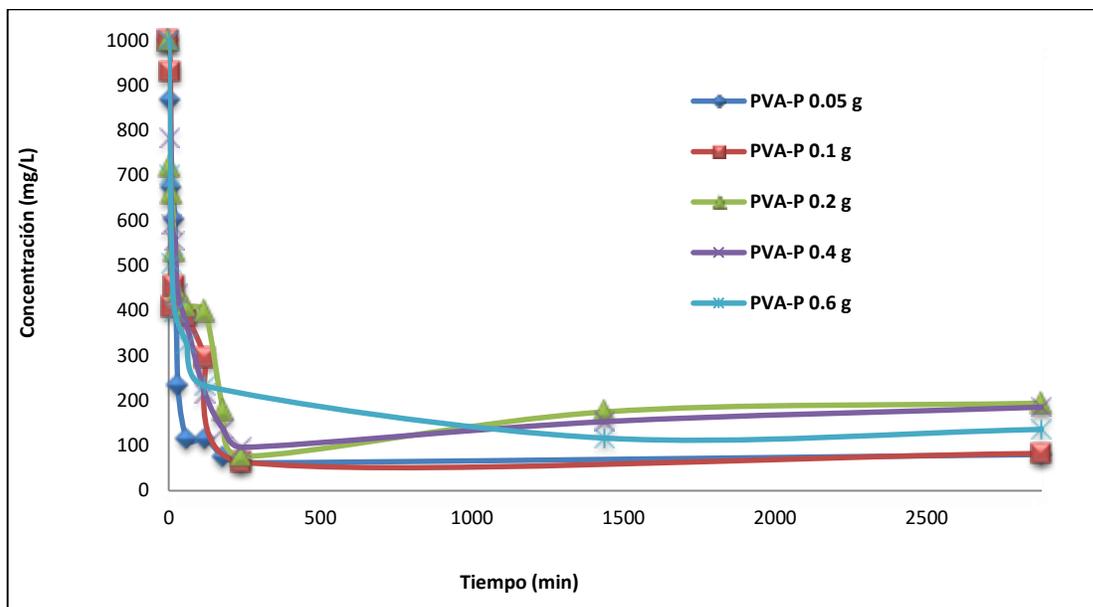


Figura 5.21. Cinética de sorción del sistema PVA-PT/ Mn^{2+} a diferentes dosis para la fracción de tamaño de partícula MD 715 μm .

El que se vea favorecida la sorción en una dosis tan pequeña indica que la sorción es llevada a cabo por las funciones existentes en el volumen del material y no sólo en la superficie. El tiempo en que se alcanza el equilibrio es de 250 minutos para todas las dosis.

b) Determinación de las dosis óptimas en las fracciones de MD 502, 358 y <358 μm de PVA-PT.

Estos experimentos se realizaron en las mismas condiciones de concentración, tiempos y a las diferentes dosis del apartado anterior y sólo se cambió el tamaño de partícula. Los

resultados se muestran en la tabla 5.15. De acuerdo a los datos de la tabla se observa que la dosis de 0.05 g también presenta los más altos valores de eficiencia (96%) y menores Ce.

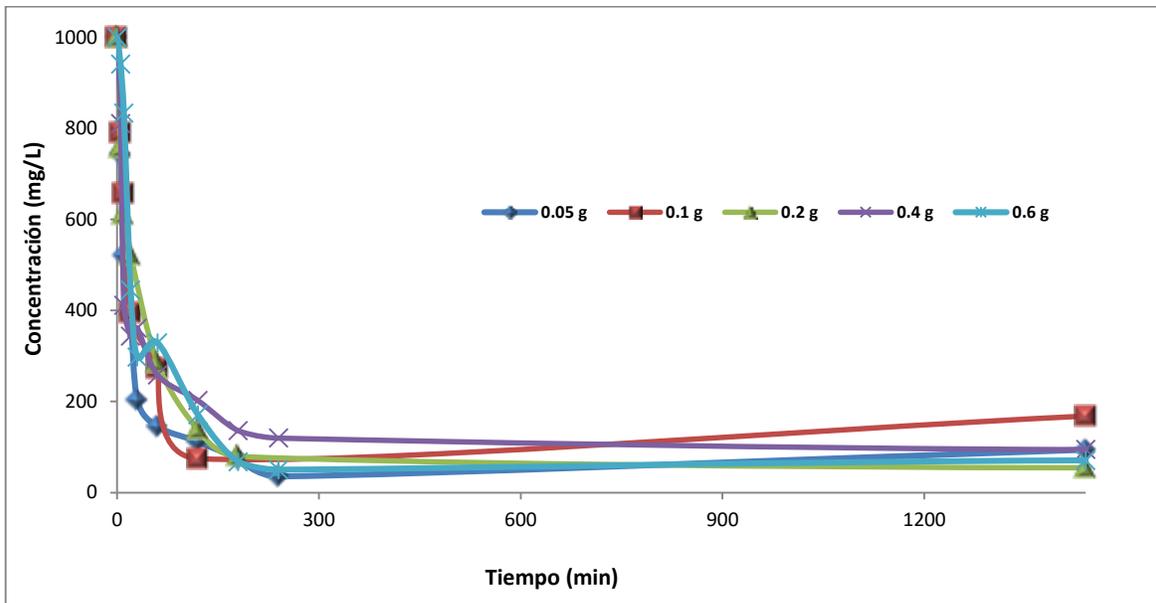


Figura 5.22. Cinética de sorción del sistema PVA-PT/Mn²⁺ a diferentes dosis para la fracción de tamaño de partícula MD 502 μm.

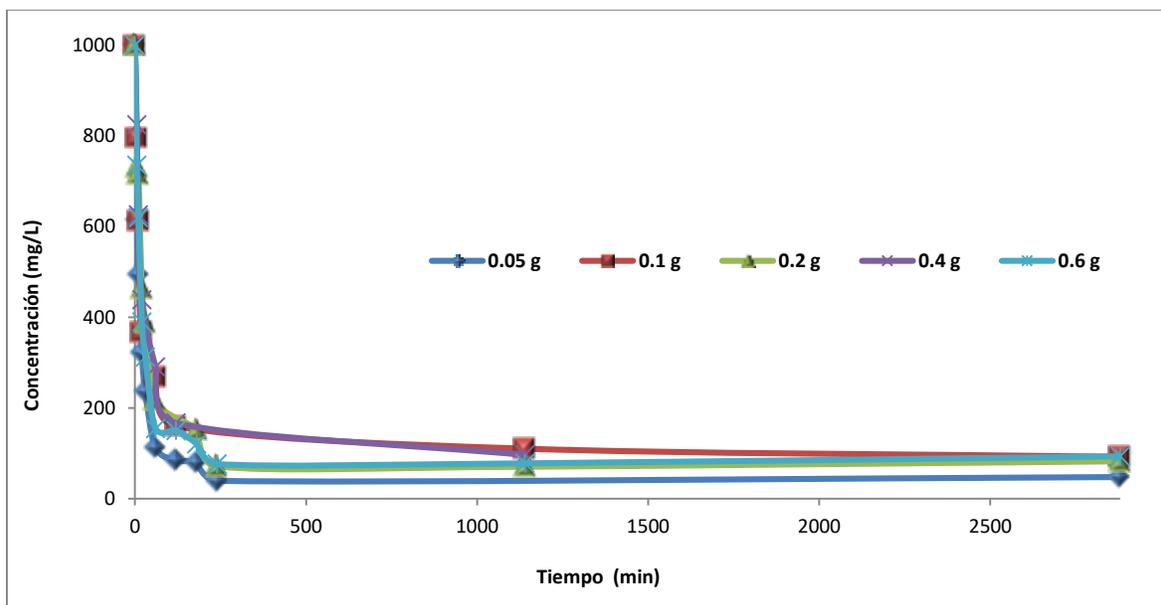


Figura 5.23. Cinética de sorción del sistema PVA-PT/Mn²⁺ a diferentes dosis para la fracción de tamaño de partícula MD 358.5 μm.

Este comportamiento se observa en todas las demás fracciones de tamaños de partícula. Por lo tanto se concluye que en ninguna fracción del material será necesario utilizar altas dosis del material y que se llega al equilibrio con la máxima eficiencia y la menor C_e a los 240 minutos (ver figuras 5.22 y 5.23).

Tabla 5.15. Datos de eficiencia de remoción (%E) y concentraciones finales en el equilibrio (C_e) utilizando diferentes dosis de PVA-PT (fracciones de MD 502, 358.5 y < 358.5 μm).

502 μm			358.5 μm		
Dosis (g)	C_e (mg/L)	% E	Dosis (g)	C_e (mg/L)	% E
0.05	35.72	96.43	0.05	39.20	96.08
0.1	74.79	92.52	0.1	92.37	90.76
0.2	54.44	94.56	0.2	70.26	92.97
0.4	94.50	90.55	0.4	96.53	90.35
0.6	50.28	94.97	0.6	77.56	92.24
<358.5 μm					
Dosis (g)	C_f (mg/L)	% E			
0.05	48.49	95.15			
0.1	61.80	93.82			
0.2	54.94	94.51			
0.4	97.25	90.27			
0.6	105.47	89.45			

C_f : concentración final remanente en el líquido, %E: Eficiencia de adsorción.

5.7.2. Determinación de la capacidad de sorción del aducto metálico del material a diferentes dosis y tamaño de partícula.

Después de haber realizado los experimentos de las cinéticas de sorción anteriores se procedió a calcular las capacidades (q_e) a cada dosis y tamaño de partícula utilizados. Para

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ello se utilizaron las ecuaciones 4.7, 4.8 y la data experimental mostrada en las tablas 5.15. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.16.

Se observa que en todas las fracciones de tamaños de partícula las menores dosis (0.05 g) del material presentan los valores más altos de q_e . Sin embargo, se observa que en todos los casos se obtienen prácticamente los mismos valores de %E.

Tabla 5.16. Datos de eficiencia de remoción (%E), concentraciones finales en el equilibrio (C_e) y capacidad de sorción (q_e) a diferentes dosis de PVA-PT y tamaños de partícula (MD).

590 μm				502 μm			
Dosis (g)	C_e (mg/L)	% E	q_e (mg/g)	Dosis (g)	C_e (mg/L)	% E	q_e (mg/g)
0.05	61.48	93.85	187.704	0.05	35.72	96.43	192.86
0.1	63.73	93.63	93.63	0.1	74.79	92.52	92.52
0.2	63.07	93.63	93.03	0.2	54.44	94.56	47.28
0.4	95.85	90.42	22.60	0.4	94.50	90.55	22.64
0.6	116.7	88.34	14.723	0.6	50.28	94.97	15.83
358.5 μm				<358.5 μm			
0.05	39.20	96.08	192.16	0.05	48.49	95.15	190.30
0.1	92.37	90.76	90.76	0.1	61.80	93.82	93.82
0.2	70.26	92.97	46.49	0.2	54.94	94.51	47.25
0.4	96.53	90.35	22.59	0.4	97.25	90.27	22.57
0.6	77.56	92.24	15.37	0.6	105.47	89.45	14.91

Ce: concentración del Mn^{2+} en el equilibrio; %E: Eficiencia de adsorción; q_e : capacidad de adsorción del PVA-PT.

Los resultados mostrados en la tabla 5.16 se demuestran que el tamaño de partícula del material no influye en el %E ni en el valor de q_e , ya que los valores son muy parecidos para cada dosis. Como ya se ha discutido previamente, es dependiente de la funcionalización del material que condiciona la existencia de sitios activos en todo su volumen y no en la superficie.

En la figura 5.24 se aprecia el gráfico q_e vs dosis, obtenido para todos los tamaños de partícula y prácticamente coinciden, por lo que el valor de q_e también es independiente del tamaño de partícula y aumenta con la menor dosis.

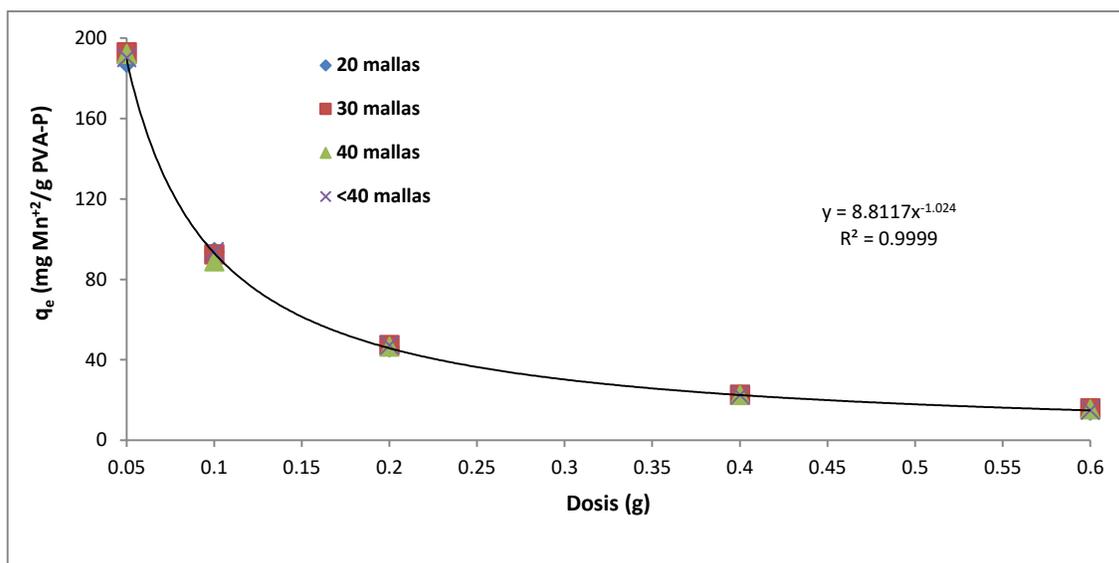


Figura 5.24. Gráfico q_e vs dosis a diferentes tamaños de partícula.

Por lo tanto, es de suponer que utilizar tamaños de partícula de 840 y 590 μm no afectara la eficiencia tanto en batch como en columna. Esta es una gran ventaja tecnológica, debido a que se puede utilizar los mayores tamaños partículas sin variar la eficiencia de sorción y no se necesita utilizar una fracción de MD pequeño para mejorar la eficiencia. Todos estos aspectos tomarán en cuenta para el estudio en columna.

5.7.3. Determinación de las isotermas de adsorción del sistema PVA-PT/ Mn^{2+} .

a) Modelos de Langmuir y Freundlich.

Los modelos más utilizados basados en la saturación de la superficie son los de Langmuir y Freundlich, si bien a este último se adecúan frecuentemente fenómenos de absorción volumétrica. Son comunes situaciones en donde el volumen del sorbente determina la capacidad de sorción (q_e). Los datos de calculados para q_e del PVA-PT a diferentes

concentraciones en el equilibrio se muestran en la tabla 5.17 y el gráfico correspondiente a la isoterma de adsorción experimental se presenta en la figura 5.25.

La aplicación de modelos empíricos como el de Freundlich en polímeros es común (Li *et al.*, 2010), debido a que éste, además de considerar una superficie heterogénea y formada por multicapas del analito adsorbido, propone la existencia de diferentes tipos de interacciones involucradas entre el soluto y el adsorbente tales como las cavidades, los enlaces de grupos funcionales, efectos hidrófobos, redes poliméricas, etc.

Tabla 5.17. Datos experimentales de la capacidad de adsorción (q_e) calculados en los experimentos a dosis de 0.05 g y 1 g de PVA-PT y sus respectivas concentraciones en el equilibrio (C_e).

Dosis (g)	C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	%E	q_e (g Mn²⁺/g PVA-PT)
0.05	1809.82	68.96	96.19	343.76
	1514.06	66.44	95.61	286.52
	877.09	60.30	93.12	160.89
	505.62	48.98	90.31	90.67
	368.46	40.77	88.93	64.86
	235.99	28.53	87.91	41.23
	97.40	10.80	88.91	17.33
	1	1809.82	68.72	96.20
1514.06		66.71	95.59	14.47
877.09		60.60	93.09	8.16
505.62		49.99	90.11	4.55
368.46		40.70	88.95	3.28
235.99		29.21	87.62	2.06
97.40		12.38	87.29	0.85

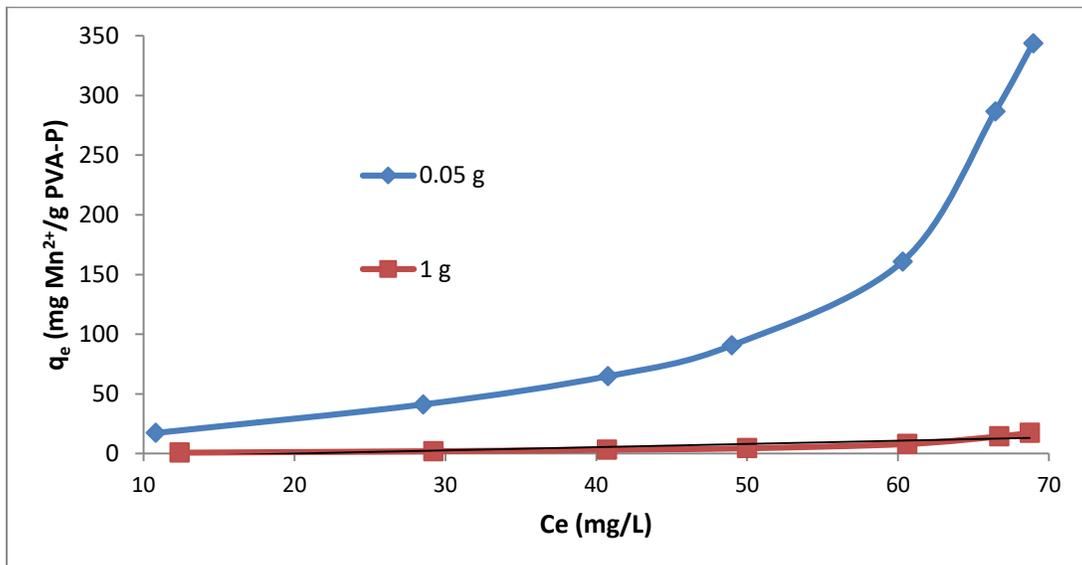


Figura 5.25. Isotherma de adsorción a T= 22°C para el sistema PVA_PT/Mn²⁺ obtenidas para dos dosis diferentes (0.05 g y 1 g) del material.

En la figura 5.26 se graficaron los datos experimentales de acuerdo al modelo lineal de Langmuir utilizando la ecuación 4.9 para los datos antes mostrados. Se observa que este modelo no se ajusta por obtener bajos valores de R y por ello se descarta, concluyendo que el fenómeno de sorción que prevalece en el material no es de una monocapa.

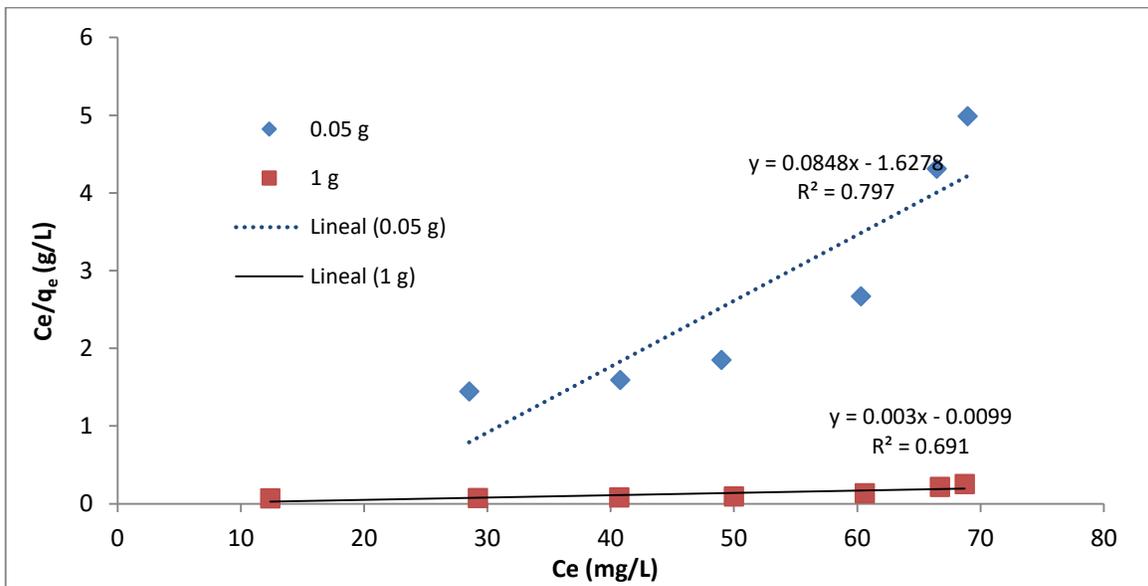


Figura 5.26. Ajuste de los datos experimentales obtenidos para q_e y C_e al modelo lineal de Langmuir para el sistema PVA-PT/Mn²⁺ a la temperatura de 22 °C.

Mediante SEM se ha demostrado la formación de cúmulos en la superficie del nuevo material polimérico en la preparación de los aductos y por lo tanto, el PVA-PT tiene una fuerte tendencia para formar multicapas. Por otra parte, los experimentos de las cinéticas con diferentes dosis y tamaños de partículas demuestran además la participación del volumen y no sólo de los sitios activos de la superficie. Ambos fenómenos se adecúan al modelo lineal de Freundlich (ecuación 4.11), que se ajusta a los datos experimentales ($R^2 = 0.9462$ y 0.9208). Este resultado se muestra en la figura 5.27.

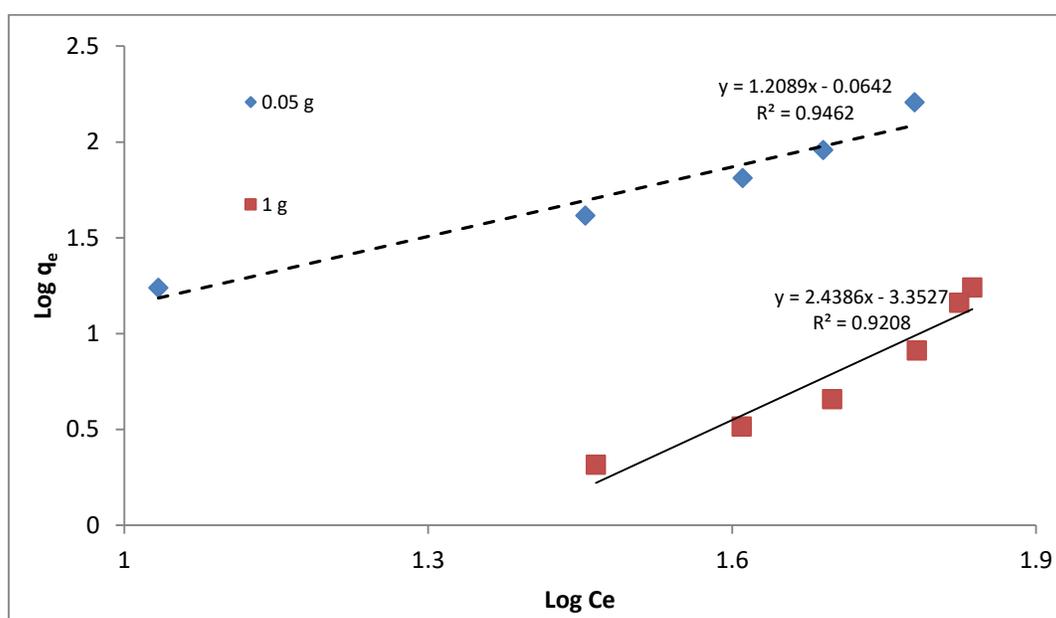


Figura 5.27. Ajuste de los datos experimentales obtenidos para q_e y C_e al modelo lineal de Freundlich para el sistema PVA-PT/ Mn^{2+} a la temperatura de 22 °C.

Finalmente, de las ecuaciones mostradas en figura 5.28 se calculan las constantes de Freundlich para ambas dosis estudiadas y estos valores se muestran en la tabla 5.18.

Tabla 5.18. Datos de las constantes de la capacidad de adsorción del PVA-PT.

Freundlich			
Dosis (g)	K_F	n	R^2
0.05	0.8625	0.8271	0.9462
1	0.000443	0.41	0.9208

Las constantes de Freundlich representan la afinidad y la intensidad de adsorción de un sorbato hacia un sorbente y por lo regular se encuentran valores de $n \neq 1$. También se asume la existencia de múltiples sitios activos con diferentes energías libres de sorción y la abundancia de estos sitios activos está evaluada por K_F . Cuando $n < 1$ indica que la fuerza de enlace y la energía libre de adsorción son débiles (Schwarzenbach *et al.*, 2003).

De los datos de la tabla 5.18 se concluye que la fortaleza de sorción $Mn^{2+}/PVA-PT$ se puede definir como moderado a dosis de 0.05g y mucho más débil a la dosis de 1 g del material. Es posible plantear que se pueda mejorar la fortaleza de la interacción y por tanto la capacidad de sorción, disminuyendo aún más la dosis, por debajo de 0.05g. Las capacidades de adsorción máximas (Q_{max}) del aducto $PVA-PT/Mn^{2+}$ no se calculan y se reportan sólo la mayor encontrada experimentalmente 343.76 mg/g para la dosis de 0.05 g (ver tabla 5.17).

b) Modelo cinético o de velocidad de sorción del manganeso en el PVA-PT.

La predicción de las interacciones de entre los sorbatos y los sorbente fue realizada mediante el análisis de la adecuación de los modelos de Lagergren: pseudo primer (sorción superficial física) en que solamente depende de un factor: la adsorción superficial y no depende del analito, o de pseudo segundo orden (quimisorción) que involucra la formación de enlaces entre dos factores; los iones y los sitios reactivos. Ambos resultados se muestran en la figura 5.28. Los datos utilizados son los mismos de las cinéticas obtenidas para el cálculo de las isothermas de adsorción con la dosis que resultó la mejor encontrada por el momento es de 0.05g.

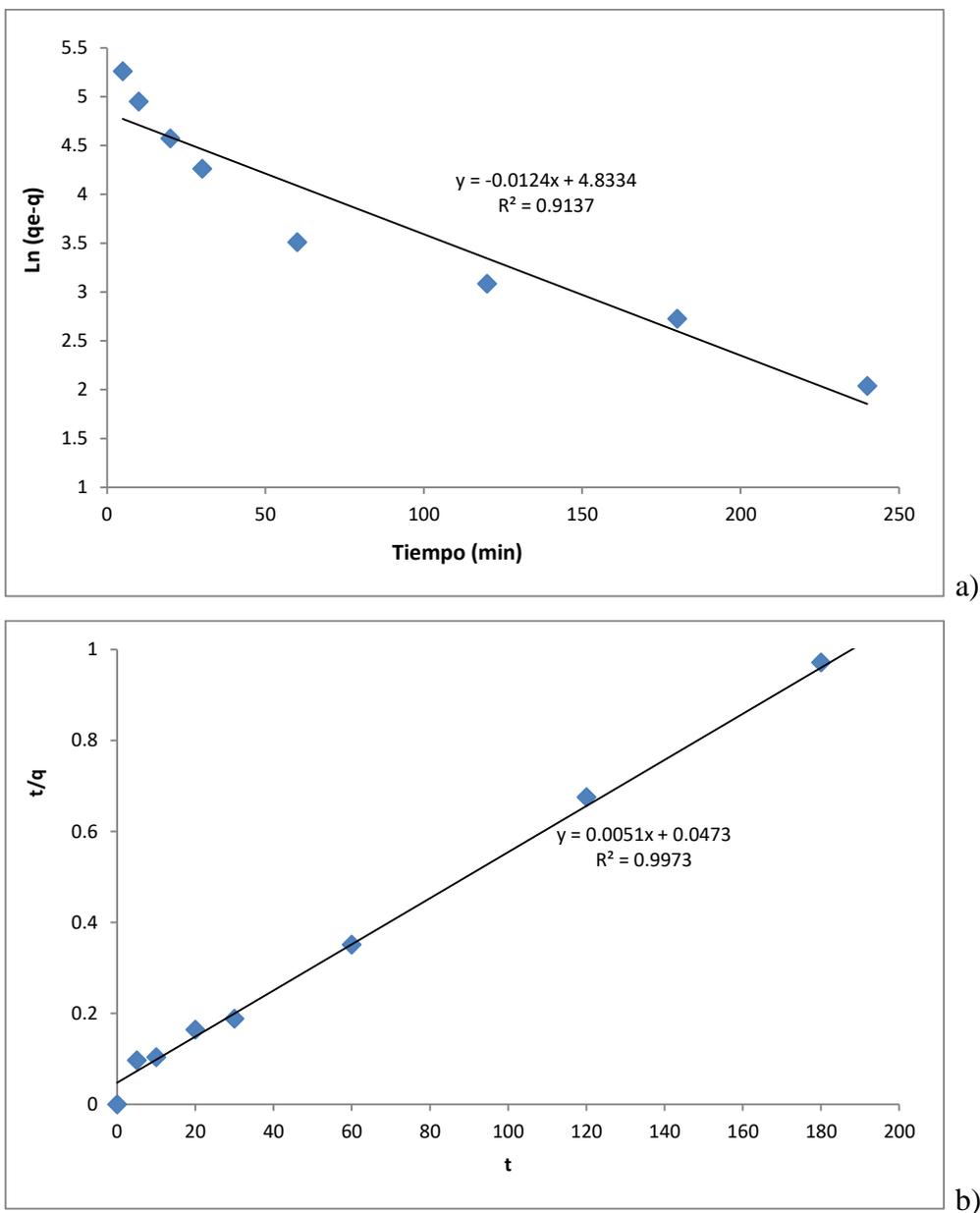


Figura 5.28. Modelo cinético de Lagergren. a) pseudo primer orden y b) pseudo segundo orden.

Mediante estos modelos utilizados (ver tabla 5.19) se demostró que la sorción se ajusta al pseudo segundo orden que corresponde al fenómeno de quimisorción ($R^2 = 0.9973$) ya que la velocidad dependerá de dos reaccionantes: el sorbente y el sorbato. De acuerdo a los estudios realizados se puede concluir que la funcionalización del material determina la coordinación de los iones metálicos a través del grupo funcional insertado. También se calculó la velocidad inicial de sorción del Mn^{2+} (ho) en el material y resultó de 20.14 mg $Mn^{2+}/g \cdot min$.

Tabla 5.19. Parámetros obtenidos de los modelos cinéticos.

Modelo cinético	Parámetros			
Pseudo primer orden	K_{ad}	R^2		
	(min^{-1})			
	-0.0124	0.9137		
Pseudo segundo orden	K_{ad2}	h_o	q_e	R^2
	(min^{-1})	($\text{mg/g}\cdot\text{min}$)	(mg/g)	
	0.0005	21.1416	196.08	0.9973

c) Difusión intrapartícula del Mn^{2+} en el PVA-PT.

Se determinó el posible mecanismo de difusión intrapartícula del adsorbente con los iones de Mn^{2+} interaccionan internamente con las cavidades y porosidad del PVA-PT y aún más internamente dentro del volumen de la partícula mediante el fenómeno de difusión. Inicialmente se postula que el material tiene una estructura porosa homogénea y de acuerdo a la velocidad inicial de sorción antes mencionada se calcula la cantidad proporcional de concentración que se podrá introducir dentro del sorbente después de cierto tiempo.

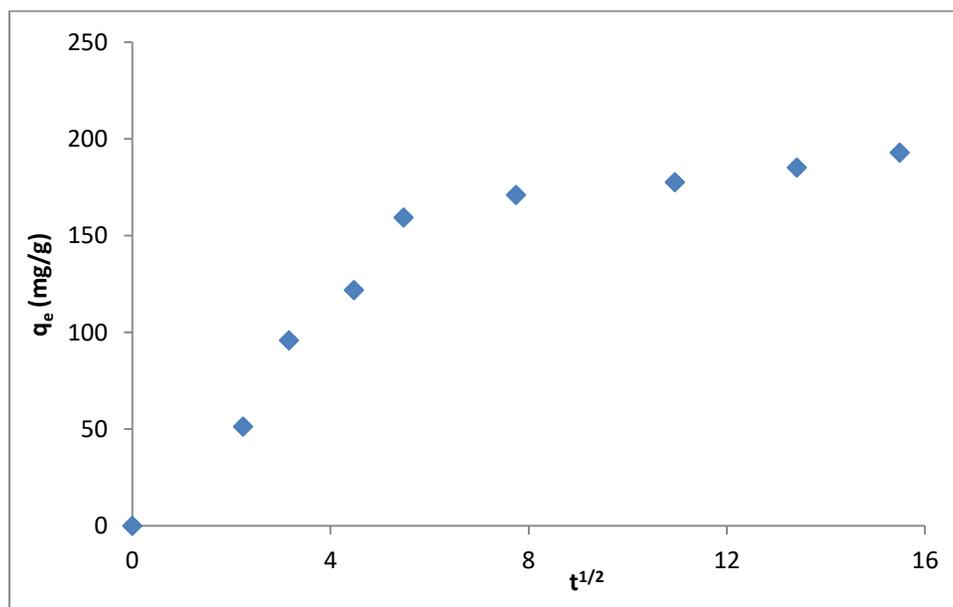


Figura 5.29. Datos de difusión intrapartícula del PVA-PT con el manganeso.

La existencia de dos pendientes muy marcadas en el gráfico demuestra que la sorción se lleva a cabo en dos etapas que pueden tener cada una un tipo diferente de interacción. Al final del gráfico se esboza incluso una tercera etapa.

El primer paso se infiere que es debido a un fenómeno muy rápido de deposición superficial –tal vez instantánea- seguida de una segunda etapa de adsorción más lenta y gradual, debido a que esta controlada por la velocidad de difusión dentro de los poros más pequeños del grano o partícula. Finalmente se puede plantear la existencia de una etapa final de equilibrio en donde se inicia la difusión intrapartícula con una velocidad muy baja. El cálculo de cada pendiente, o constante de velocidad de cada etapa se lleva a cabo mediante la ecuación 4.17.

5.8. Estudio preliminar de la desorción del ion manganeso.

Se procedió según se describe en el apartado 4.2.7. Primeramente se utilizó agua destilada y no removió prácticamente el ion del aducto. El agua utilizada solo logra remover las moléculas débilmente unidas al PVA-PT. El uso de un medio ácido recupera una cantidad mayor del ión adsorbido en el material pero no se le puede considerar un grado aceptable de desorción como para plantear que el material es recuperado lo suficiente para un nuevo experimento de remoción. Los resultados de las concentraciones determinadas experimentalmente y calculadas se muestran en la tabla 5.20.

Tabla 5.20. Remoción de Mn^{2+} por desorción del aducto de PVA-PT/ Mn^{2+} en medio ácido.

20 mallas (890 μm)					
<i>C_i</i> (mg/L)	<i>C_f</i> (mg/L)	<i>C_m</i> (mg/L)	<i>C_{fr}</i> (mg/L)	<i>C_{fm}</i> (mg/L)	%R
12.2	0.79	11.41	6.17	5.23	54.14
	3.24	8.95	4.85	4.10	54.19
	3.34	8.86	5.03	3.82	56.78
30 mallas (540 μm).					
<i>C_i</i> (mg/L)	<i>C_f</i> (mg/L)	<i>C_m</i> (mg/L)	<i>C_{fr}</i> (mg/L)	<i>C_{fm}</i> (mg/L)	%R
12.2	0.35	11.84	2.67	9.17	22.55
	1.85	10.34	2.56	7.78	24.74
	0.95	11.24	2.59	8.65	23.03
40 mallas (420 μm)					
<i>C_i</i> (mg/L)	<i>C_f</i> (mg/L)	<i>C_m</i> (mg/L)	<i>C_{fr}</i> (mg/L)	<i>C_{fm}</i> (mg/L)	%R
12.2	1.01	11.18	1.74	9.43	15.64
	0.49	11.70	1.21	10.48	10.38
	0.81	11.38	1.53	9.85	13.47
<40 mallas (<420 μm)					
<i>C_i</i> (mg/L)	<i>C_f</i> (mg/L)	<i>C_m</i> (mg/L)	<i>C_{fr}</i> (mg/L)	<i>C_{fm}</i> (mg/L)	%R
12.2	0.86	11.34	1.31	10.02	11.57
	0.781	11.42	1.23	10.18	10.19
	0.81	11.39	1.11	10.27	9.39

C_i: concentración inicial del ion; C_f: concentración final remanente ion; C_m: concentración del ion retenida en el material; C_{fr}: concentración final remanente de la solución ácida; C_{fm}: concentración final retenida en el material; %R: porcentaje de remoción del ion

Los valores de la desorción son bajos lo cual indica que existe una interacción fuerte entre el ion-material-función y el ácido clorhídrico no logra desestabilizar los enlaces. Aún no se puede descartar completamente el lograr la mayor desorción del ion a partir del aducto y por ello se tratara en un futuro de realizar este experimento con disoluciones de mayores concentraciones acidas y además probar con otros reactivos quelatantes.

RESULTADOS EN COLUMNA

5.9. Caracterización de la columna empacada. Determinación del % Eficiencia de la absorción de Mn en columnas empacadas.

5.9.1. Determinación del tiempo de residencia promedio.

El procedimiento seguido se describe en el apartado 4.3.1. El desarrollo experimental de la columna de vidrio con el Mn^{2+} como trazador permitió comparar los valores del tiempo de residencia teóricos y prácticos. Las dimensiones físicas de la columna se muestran en la tabla 5.21 y su cálculo teórico correspondiente al flujo volumétrico.

Tabla 5.21. Datos de las dimensiones de la columna.

Altura (cm)	Diámetro (cm)	Volumen (cm³)	Flujo (cm³/min)	Tiempo de residencia (min)
14	1.8	35.62	3	11.87

El dato obtenido permitió aproximar el tiempo de contacto necesario entre la solución y el PVA-PT al tamaño de partícula de MD 715 μm en los experimentos con el trazador. Se confirmó que el empaque no presentó restricciones al fluido y por tanto, no existen caídas de velocidad del flujo ni sobrepresiones dentro de la columna. Esto se demostró por el comportamiento estable mostrado en la grafica de la figura 5.30 y la ausencia de fluctuaciones se puede explicar por la existencia de canalizaciones laterales o tiempos muertos mínimos durante la trayectoria del trazador en la columna.

Mediante el método del trapecio se realizó el cálculo el tiempo de residencia experimental del trazador realizando de esta manera la integración de áreas y se obtuvo un resultado de 11.23 minutos.

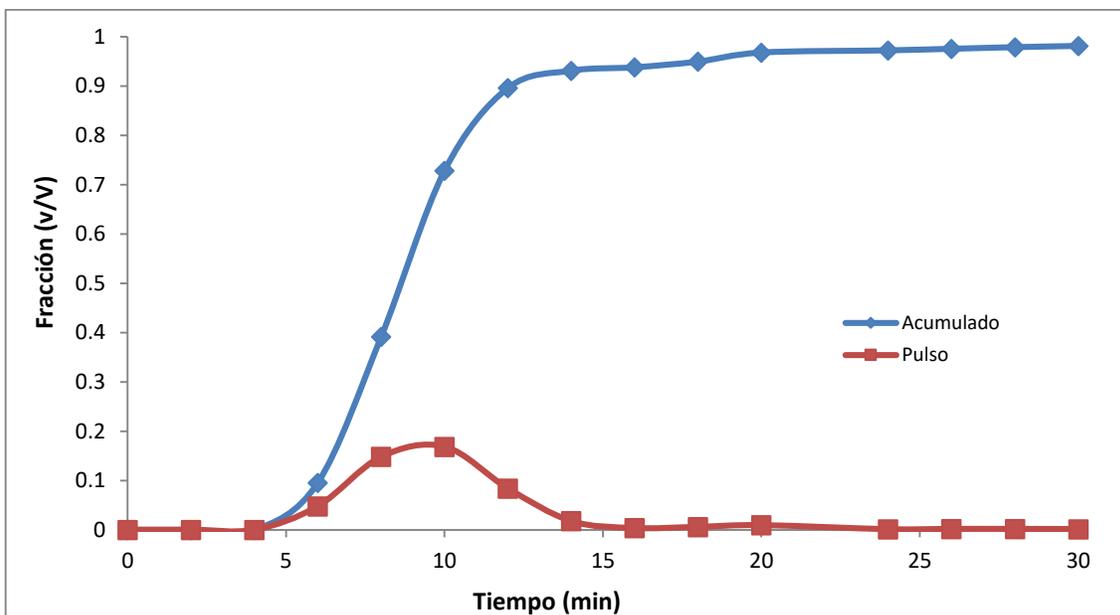


Figura 5.30. Gráfica obtenida con un pulso experimental del trazador Mn^{2+} en la columna y el acumulado del trazador durante el tiempo de residencia.

La diferencia del tiempo de residencia promedio teórico y experimental es considerablemente mínima, por lo que, se pudo asumir que el flujo volumétrico del trazador de inyección tiene un comportamiento de pistón durante su trayectoria en la columna. El modelo de flujo pistón implica que a lo largo de la columna exista un pistón o émbolo, con perfiles de velocidad planos (la superficie perpendicular a la dirección de flujo no presenta variaciones notables).

5.10. Determinación de la densidad del empaque de la columna de adsorción.

La estimación de la densidad del empaque con un tamaño de partícula de MD 715 μm es un parámetro importante para la caracterización de la columna de sorción. El cálculo del acomodo de las partículas fue tomando en cuenta para explicar la diferencia entre los valores de densidad real y aparente del empaque contenido de la columna. Estos resultados se aprecian en la tabla 5.22.

Tabla 5.22. Caracterización del empaque de la columna.

ρ_a	0.6150
ρ	1.0225
ε	0.6014

ρ_a : Densidad del empaque aparente; ρ : Densidad del empaque real; ε : Espacio poroso del empaque.

Se puede apreciar que el espacio poroso del material presenta el 50% aproximadamente de la columna y éste depende del acomodo de las partículas dentro de la misma. Por tanto, la columna posee una distribución aceptable de las partículas que permiten el paso del fluido entre los espacios libres sin dificultad y por lo tanto, el flujo continuo a manera pistón se presenta sin restricciones por el empaque.

5.11. Estudio de sorción del ion Mn^{2+} con el material en la columna empacada.

La determinación de los %E en columna es necesaria para conocer la posible aplicación tecnológica del PVA-PT. Los valores obtenidos demuestran que la eficiencia de sorción presente en el material es superior a la vía de batch. En esta sección se calculó la eficiencia de sorción del material en forma de empaque con un tamaño de partícula MD de 715 μm .

5.11.1. Comportamiento del PVA-PT en la columna y determinación de la capacidad de adsorción.

Para la determinación de la eficiencia de adsorción de la columna se procedió según se describe en el apartado 4.3.2. La columna es alimentada con un flujo volumétrico continuo de una disolución acuosa de Mn^{2+} de concentración 929.5 mg/L. Las concentraciones son determinadas para las alícuotas de salida de la columna a diferentes tiempos. El cálculo másico de los iones de los datos obtenidos en esta corrida de experimentos se encuentran en la tabla 5.23.

Tabla 5.23. Cinéticas de sorción en la columna empacada con la fracción del PVA-PT con tamaño de partícula MD 715 μm y a la velocidad de flujo 3 mL/min.

Tiempo (min)	Co	Cms	Cmac	%E
0	0	0	0	100
1	2.788	0	0	100
2	5.577	0	0	100
3	8.365	0	0	100
4	11.154	0	0	100
5	13.943	0	0	100
6	16.731	0.019	0.019	99.88
7	19.519	0.017	0.036	99.81
8	22.308	0.162	0.199	99.10
9	25.096	0.856	1.055	95.79
10	27.885	1.549	2.605	90.65
11	30.673	1.882	4.487	85.36
12	33.462	2.215	6.703	79.97
13	36.250	2.881	9.584	73.55
14	39.039	2.872	12.457	68.09
15	41.827	2.862	15.319	63.37
16	44.616	2.819	18.139	59.34
17	47.404	2.776	20.915	55.87
18	50.193	2.689	23.604	52.97
19	52.981	0.270	23.875	54.93
20	55.770	2.148	26.023	53.33
21	58.558	2.196	28.220	51.80
22	61.347	2.244	30.464	50.34
23	64.135	2.293	32.758	48.92
24	66.924	2.341	35.099	47.55
25	69.712	2.433	37.532	46.16
26	72.501	2.437	39.969	44.87
27	75.289	2.441	42.411	43.66
28	78.078	2.445	44.856	42.54
29	80.866	2.449	47.306	41.50
30	83.655	2.458	49.764	40.51
31	86.443	2.400	52.165	39.65
32	89.232	2.343	54.508	38.91
33	92.020	2.286	56.795	38.27

Co: concentración inicial; Cms: concentración de salida del empaque; Cmac: Concentración de iones acumulados en el empaque %E: porcentaje de adsorción del ion.

Tabla 5.23. Cinéticas de sorción en la columna empacada con la fracción del PVA-PT con tamaño de partícula MD 715 μm y a la velocidad de flujo 3 mL/min (continuación).

Tiempo (min)	Cmit	Cms	Cmac	%E
34	94.809	2.229	59.024	37.74
35	97.597	2.172	61.196	37.29
36	100.386	2.229	63.425	36.81
37	103.174	2.286	65.711	36.31
38	105.963	2.343	68.054	35.77
39	108.751	2.400	70.454	35.21
40	111.540	2.457	72.911	34.63
41	114.328	2.465	75.376	34.07
42	117.117	2.473	77.850	33.52
43	119.905	2.481	80.331	33.00
44	122.694	2.489	82.821	32.49
45	125.482	2.498	85.319	32.00
46	128.271	2.512	87.831	31.52
47	131.059	2.526	90.358	31.05
48	133.848	2.540	92.898	30.59
49	136.636	2.554	95.453	30.14
50	139.425	2.569	98.023	29.69
51	142.213	2.517	100.540	29.30
52	145.002	2.465	103.006	28.96
53	147.790	2.413	105.419	28.66
54	150.579	2.361	107.780	28.42
55	153.367	2.308	110.089	28.21
56	156.156	2.307	112.396	28.02
57	158.944	2.305	114.701	27.83
58	161.733	2.304	117.005	27.65
59	164.521	2.302	119.308	27.48
60	167.310	2.301	121.609	27.31

Co: concentración inicial; Cms: concentración de salida del empaque; Cmac: Concentración de iones acumulados en el empaque %E: porciento de adsorción del ion.

Se aprecia que la sorción inicial es aceptable (99.10%) en los primeros 8 minutos para estos experimentos preliminares. Después de este tiempo el empaque empieza a perder su eficiencia. Al cabo de 10 minutos de alimentación se observa que el material presenta un equilibrio continuo entre los fenómenos de desorción/sorción de los iones por parte del material. La desorción de los iones de salida no llega a igualar a la inyección de entra, por

tanto, el empaque no está completamente saturado. Este fenómeno se puede observar en la figura 5.21.

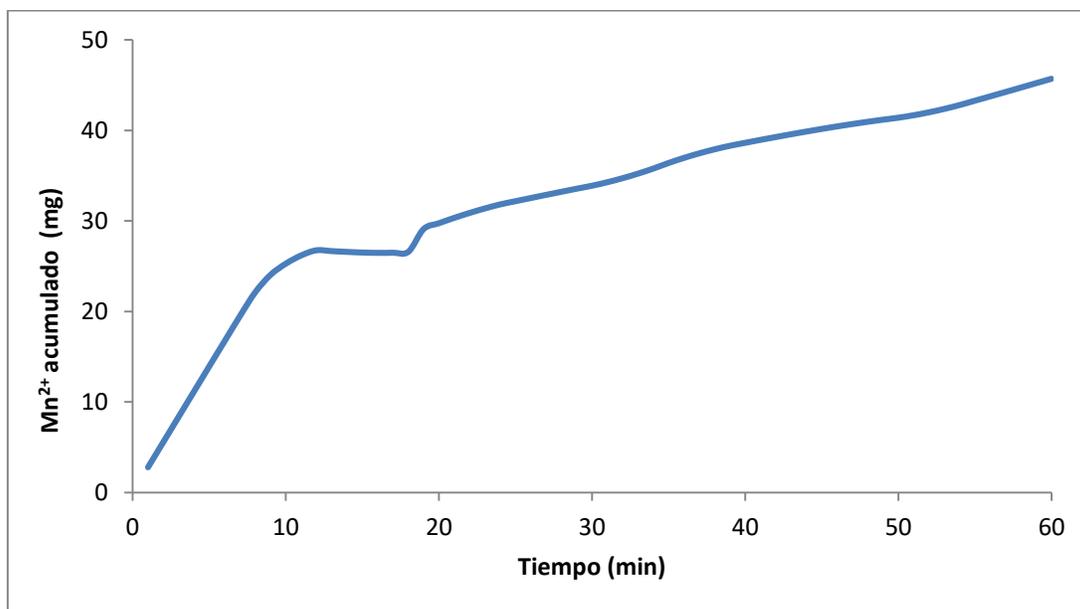


Figura 5.31. Cinética de sorción del Mn^{2+} con el empaque de PVA-PT de tamaño de partícula MD 715 μm y un flujo de 3 mL/min.

5.11.2. Determinación del % desorción del ion Mn^{2+} a partir del aducto con disolución de HCl al 10%.

Se procedió según lo descrito en el apartado 4.3.2. c. La desorción del material se llevó a cabo con la disolución ácida a la misma velocidad de flujo que la utilizada para el experimento de sorción, en donde se logra la saturación del material. Se observó que los iones son removidos del material de manera eficiente con la solución de ácido de clorhídrico. La concentración de iones removidos del material en el tiempo inicial es superior a la solución que se utilizó para alimentarla. Este hecho indica que el material tiene una gran capacidad de sorción de iones manganeso. Después de 8 minutos se observa la disminución de concentración de los iones removidos del material con esta solución, esto se puede apreciar en la figura 5.32.

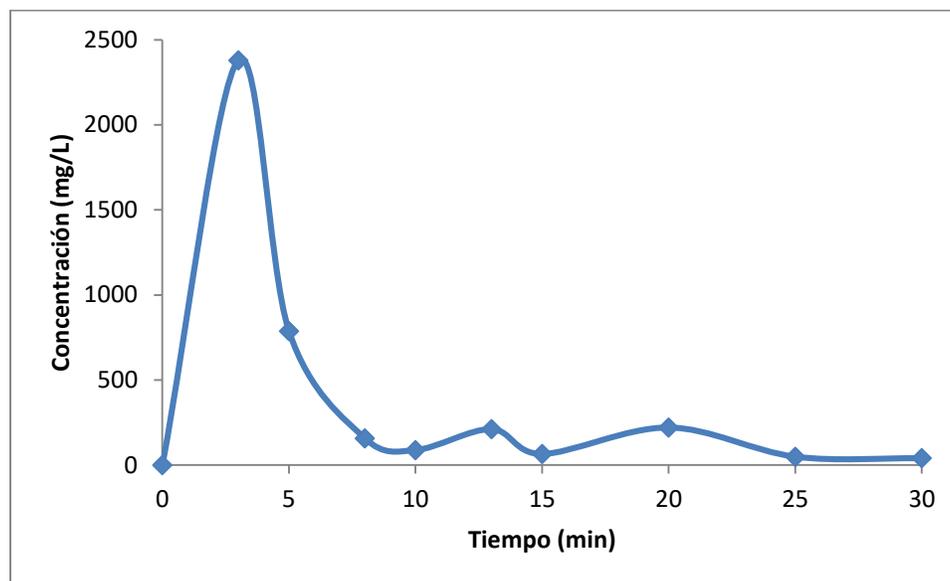


Figura 5.32. Grafica de remoción del Mn^{2+} a partir del aducto formado en el empaque de PVA-PT de tamaño de partícula MD 715 μm y un flujo de 3 mL/min.

Los datos de las concentraciones de remoción se muestran en la tabla 5.24 así como los valores de % de remoción calculados con estos datos.

Tabla 5.24. Cinéticas desorción en la columna empacada.

Tiempo (s)	Crfd (mg/L)	%R
0	0	0
3	2380.3	238.74
5	787.5	78.99
8	157.85	15.83
10	88.3	8.86
13	211.75	21.24
15	65.75	6.59
20	221.2	22.19
25	49.7	4.98
30	40.55	4.07

Crfd: concentración remanente final de la cinética de desorción; %R: porcentaje de remoción del ion; v : flujo.

La eficiencia de desorción es buena y a los 8 segundos ya se ha logrado una remoción de un 320%. Sin embargo, en un tiempo de 80 segundos no se ha terminado de regenerar por

completo el material por lo que el tiempo de lavado de la columna con la disolución acida deberá ser mayor.

5.11.3. Análisis del punto de quiebre de la columna.

Para esta determinación se utilizó la ecuación 4.21 y se grafica la relación C_f/C_i vs tiempo. La figura 4.23 muestra el grafico obtenido.

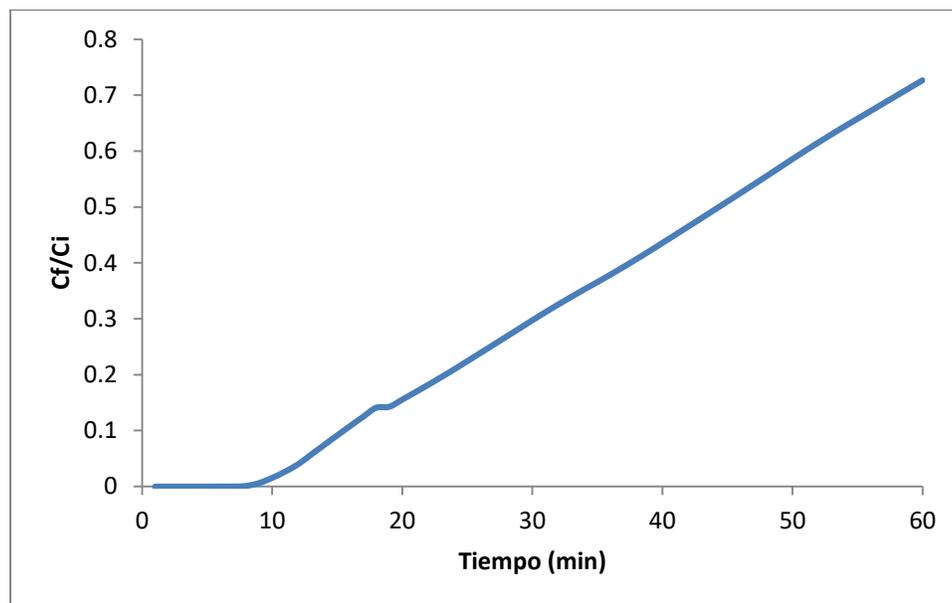


Figura 5.33. Curva de quiebre de la columna dependiendo del flujo de alimentación.

El desarrollo de transferencia de masa de los iones dentro de la columna de adsorción muestra el punto de inflexión dependiendo de la velocidad de alimentación. En el procedimiento seguido, con la velocidad de flujo de 3 mL/min en la columna se observa una operación eficiente hasta un máximo de 8 minutos y a partir de este tiempo se aprecia la tendencia a una meseta cercana 1, debido a que el material empieza a desorber y sorber los iones de manganeso prácticamente a la misma velocidad.

1. Se logró el escalado a 35g del procedimiento de síntesis del material polimérico poli(feniltioncarbamato de alcohol vinílico) (PVA-PT) con un rendimiento del 45%, cuya estructura fue corroborada mediante la caracterización espectroscópica de FT-IR y Raman. El % de funcionalización obtenido en estas condiciones fue de 90.13%.
2. En el estudio de distribución de tamaño de partícula del PVA-PT obtenido se presentaron notables diferencias en los valores del diámetro medio determinados para cada una de las fracciones mediante el método de tamizado en seco y el utilizado para las partículas suspendidas en agua. Se demuestra que estas diferencias son debidas principalmente al rápido hinchamiento del material polimérico y por ello, los tamaños de partícula del material medidos por vía húmeda resultaron tener diámetros mayores que lo que se determinan por la vía seca, incluso a los 5 minutos de preparar la suspensión. La aglomeración entre las partículas suspendidas sucede preferentemente en las partículas de diámetro más pequeño, que corresponden a la fracción separada por el tamiz de malla 80 y tamaños menores.
3. La cinética de hinchamiento del PVA-PT sigue un comportamiento lineal en los primeros 6 minutos, después del cual se alcanza la meseta de estabilización del tamaño de las partículas. Las fracciones que tienen los mayores valores de grado e índice de hinchamiento son las de diámetro promedio de 715 y 502 μm .
4. Se determinaron los valores de la densidad aparente del material seco y la densidad real ya hinchado. Los valores de las densidades aparentes de las fracciones del material seco son pequeños ($0.55\text{-}0.60\text{ g/cm}^3$) y en cambio, las densidades reales del polímero hinchado tiene rangos de valores superiores a 1.16 g/cm^3 , prácticamente el doble del valor de la densidad aparente del material seco. Con estos datos se calculó el espacio poroso que comprende la capacidad interior de las partículas para acomodar el agua y el espacio externo a las partículas para cada fracción. Se observa que corresponde a un 50% del volumen total del material seco, lo cual es conveniente para su posible utilización en la tecnología de columna.
5. La técnica de determinación del área superficial mediante la adsorción de nitrógeno no resultó adecuada para el PVA-PT, debido a la pérdida del agua estructural, que causa la disminución de la masa y su cambio de apariencia.

6. La técnica de S.E.M. es la más recomendable para el estudio de los cambios morfológicos en el material y en los aductos obtenidos para las sales de iones metálicos. Las imágenes obtenidas en los aductos demuestran la formación de cúmulos que demuestran la coordinación de sales metálicas en el PVA-PT. En disoluciones de Mn^{2+} a concentraciones menores a 10 ppm estos cúmulos no se forman.
7. A pesar de mostrar una sorción más alta para el ion Mn^{2+} , el PVA-PT no es un material de remoción selectivo a este ion ante la presencia de Cd^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} .
8. La concentración, la temperatura y el tiempo de contacto son altamente significativos en su efecto sobre el %E en la remoción de Mn^{2+} , lo cual demuestra el resultado del diseño de experimentos 3^3 en batch. El factor más influyente es la concentración, que provoca la disminución notable del %E en la sorción a valores menores de 10 mg/L. El factor temperatura presentó un máximo de eficiencia a 20°C, de modo que se observa una disminución del %E a valores tanto menores como mayores, debido a que al aumentar la temperatura también se favorece la desorción. El tiempo de contacto mejora la eficiencia a valores mayores de 240 minutos.
9. Mediante el análisis de las isothermas de adsorción experimentales obtenidas para el sistema PVA-PT/ Mn^{2+} se demostró que no existe influencia del tamaño de partícula ante la eficiencia de sorción, debido a que el fenómeno de interacción entre el material y el ion no se debe a los sitios activos existentes en la superficie del material sino a todo su volumen (bulk). Sin embargo, se demuestra que la dosis influye notablemente, logrando la mejor eficiencia a la menor dosis utilizada: 0.05 g de PVA-PT en 10 mL de disolución.
10. El modelo de isoterma de adsorción que más se adecúa a los datos experimentales es el de multicapas descrito por Freundlich. La mejor capacidad de adsorción observada se obtiene a la dosis de 0.05 g en 10 mL de disolución de 343.76 mg Mn^{2+} /g de PVA-PT a las 3 horas. Los valores de las constantes obtenidas fueron $K_F= 0.86$ y $n= 0.81$, que corresponden a interacciones de fortaleza moderada en el aducto.

11. El modelo cinético de difusión intrapartícula demuestra que existen al menos dos procesos de sorción del ion Mn^{2+} diferentes y consecutivos en el tiempo: la adsorción primaria en la superficie y la absorción posterior, cuya velocidad es determinada por la difusión según el modelo empírico de Weber. Según el modelo de Langergren, se demuestra la existencia del fenómeno de quimisorción ya que se cumple el modelo de pseudo segundo orden.
12. Se encuentra un comportamiento estable y sin caídas de presión para la columna en modo ascendente empacada con el PVA-PT con tamaño de partícula de diámetro medio de $715 \mu m$. La caracterización tecnológica (tiempos de residencia, flujos, relación diámetro/altura, densidad del empaque, porosidad) de la columna se realizaron mediante el trazador de Mn^{2+} . Los tiempos de residencia promedio experimentales son similares a los teóricos y las eficiencias máximas de sorción continua logradas son sólo del 17% desde los 8 minutos, con un flujo volumétrico de 3 mL/min , sin recirculación. Las pruebas preliminares de sorción del Mn^{2+} en la columna demostraron que la eficiencia es mermada cuando los flujos utilizados son muy rápidos.
13. La mayor capacidad de sorción del PVA-PT con partículas de diámetro medio de $715 \mu m$ calculada en las condiciones de la columna fue de $249.06 \text{ mg Mn/g PVA-PT}$ en una hora, sin haber llegado a la saturación. El punto de quiebre de la columna se logra a los 8 minutos.
14. La regeneración del empaque de la columna es más eficiente en columna con una solución de ácido clorhídrico al 10%, y con un flujo de alimentación de 3.0 mL/s . La regeneración del PVA-PT en batch es posible con el uso de una solución de la misma concentración, pero no se logra con resultados aceptables.

1. Aboul T., Simoneit B. (2001). *Chapter 3.-Sorption/desorption of organic pollutants from complex mixtures: Modeling, kinetics, experimental techniques and transport parameters*. En: The handbook of environmental chemistry, Vol. 5. Part E: Pollutant-Solid Phase Interactions: Mechanism, Chemistry and Modeling, 169-242.
2. Afkar K., El-Hadi A., Samia A. (1993) *Studies on Cr III-cellulose acetate complexes Polymer Degradation and Stability* Polymer 40(1): 121-124.
3. Agrawal A., Sahu K., Rawat J. (2003) *Kinetic studies on the exchange of bivalent metal ions on amberlite IRC-718 - An iminodiacetate resin*. Solvent Extract. Ion Exch. 21(5): 2003: 763-782.
4. Ahalya N., Ramachandra T., Kanamadi R. (2003). *Biosorption of Heavy Metals*. Research Journal of Chemistry and Environment, 7(4): 71-79.
5. Akelah A., Moet A. *Functionalized polymers and their applications*. London, Chapman. & Hall. 1990.
6. Amuda O., Ibrahim A. (2006) *Industrial wastewater treatment using natural material as adsorbent*". African J. Biotechnol., 5(16): 1483–1487.
7. Arias O., Domínguez C., Lastres A., Perez L., Otazo E. (2001) *Lead ion selective chemfet based on a new synthetic ionophore*. Afinidad, 495(58): 363-366.
8. Anirudhan T., Divya L., Suchithra P. (2009) *Kinetic and equilibrium characterization of uranium(VI) adsorption onto carboxylate-functionalized poly(hydroxyethylmethacrylate)-grafted lignocellulosics*. Journal of Environmental Management 90(1): 549-560.
9. ASTM D792-00 (2004). *Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*. Vol 81.01. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken. PA.
10. ASTM D570 – 98 (2010). *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*. Vol 08.01. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken. PA.
11. Atzei D., Ferri T., Sadun C., Sangiorgio P. y Caminiti R. (2001) *Structural characterization of complexes between iminodiacetate blocked on styrene-divinylbenzene matrix (Chelex 100 resin) and Fe(III), Cr(III), and Zn(II) in solid phase by energy-dispersive X-ray diffraction*. J. Am. Chem. Soc., 123(11): 2552-2558.
12. Bakker, E.; Pretsch, E.; Bühlmann, P. (2000) *Selectivity of Potentiometric Ion Sensors*. Anal. Chem. 72, 1127-1133.

-
13. Barajas I. Tesis de Maestría *“Obtención y caracterización de materiales derivados del alcohol polivinílico y ácido poliacrílico”* CIQ. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Abril del 2005.
 14. Bartkowiak D., Kolarz B. (2002) *Gold sorption on weak base anion exchangers with aminoguanidyl groups*. European Polymer Journal, 38(11): 2239-2246.
 15. Begum A., Ramaiah M., Harikrishna, Khan I., Veena K. (2009) *Heavy Metal Pollution and Chemical Profile of Cauvery River Water*. E-Journal of Chemistry 6(1): 47-52.
 16. Bellman C. (2008) *Chapter 12 Surface Modification by Adsorption of Polymers and Surfactants Surface: Modification by Adsorption of Polymers and Surfactants*. Polymer Surfaces and Interfaces. Characterization, Modification and Applications, 235-259.
 17. Berkowitz B., Ishai D., Bruno Y. (2008) *Chapter 5. Sorption, Retention, and Release of Contaminants*. Contaminant Geochemistry: Transport and Fate in the Subsurface Environment, 93-126.
 18. Bigi, E. Boanini, M. Gazzano, A. Kojdecki, K. Rubini. (2004) *Microstructural investigation of hydroxyapatite–polyelectrolyte composites*. J. Mater. Chem., 14(2): 274 – 279.
 19. Bilba D., Bejan D., Tofan L. (1998) *Chelating Sorbents in Inorganic Chemical Analysis*. Croatica Chemica Acta, 71(1): 155-78.
 20. Blalock E. M. (2003) *A beginner’s guide to microarrays*. Norwell, Mass, USA, Kluger Academic Publisher.
 21. Byrne N., Efthimiadis J., MacFarlane D.R., Forsyth M. (2004) *The enhancement of lithium ion dissociation in polyelectrolyte gels on the addition of ceramic nano-fillers*. J. Mater. Chem., 14(1): 127 – 133.
 22. Buasri A., Yongbut P., Chaiyut N., Phattarasirichot K. (2008) *Adsorption Equilibrium of Zinc Ions from Aqueous Solution by Using Modified Clinoptilolite*. Chiang Mai J. Sci., 35(1): 56-62.
 23. Buschmann H.J., Wenz G., Cleve E., Schollmeyer E. (1996) *Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine*. Water Research, 30(10): 2488-2494.
 24. Buschmann J., Berg M., Stengel C., Sampson M. (2007) *Arsenic and Manganese Contamination of Drinking Water Resources in Cambodia: Coincidence of Risk Areas with Low Relief Topography*. Environ. Sci. Technol., 41 (7): 2146–2152.

-
25. Castro M., Cruz J., Otazo E., Perez L. (2003) **Molecular Recognition of the 1,3-Diphenyl-Thiourea Hg²⁺ Ionophere. A Density Functional Theory Study of the complex.** J. Phys. Chem. A.; 107 (42): 9000-9007.
 26. Catalán R., Neira A., Rivas B. L. (2002) *Study of graft copolymerization on secondary cellulosic fiber with acrylonitrile.* Bol. Soc. Chil Quim., 47(1): 39-47.
 27. CE (1998). *Directiva 98/83/ce del consejo.* Diario Oficial de las Comunidades Europeas. En: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:es:pdf>.
 28. Celik. A., Demirbas A. (2005) *Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions via Adsorption onto Modified Lignin from Pulping Wastes.* Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 27(12): 1167–1177.
 29. Celis R., Hermosín M., Cornejo J. (2004) *Heavy metal adsorption by functionalized clays.* Environmental Science and Technology, 34: 4593–4599.
 30. CONAGUA (2011). *Estadísticas del agua en México.* Ed 2011. En: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/EAM2011.pdf>
 31. Cussler E. (2004) **Mass Transfer and Diffusion,** *Encyclopedia of Physical Science and Technology,* 171-180.
 32. Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P, Robens E. (2004) *Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method.* Chemosphere, 56(2): 91-106.
 33. Dao Z., Lina Z., Jinping Z., Shenlian G. (2004) *Cellulose/chitin beads for adsorption of heavymetals in aqueous solution.* Water Research, 38: 2643–2650.
 34. Demirbas A. (2008) *Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review.* Journal of Hazardous Materials, 157(2-3): 220-229
 35. Dominguez L., Yue Z., Economy J., Mangun C. (2002) *Design of polyvinyl alcohol mercaptyl fibers for arsenite chelation.* Reactive and Functional Polymers, 53(2): 205-215.
 36. Doula M. (2006) *Removal of Mn²⁺ ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system.* Water Research 40(17): 3167-3176.
 37. Eldridge R. (2000) *Chelating Ion Exchange Resins.* En: Ian D. Wilson, E. R. Adlard, Michael Cooke -Encyclopedia of Separation Science. Academic press. 2271-2279.
 38. Emmanuel K., Ramaraju K., Somasekhara K. (2007) *Removal of Mn(II) from Aqueous Solutions Using Bombax Malabaricum Fruit Shell Substrate.* E-Journal of Chemistry, 4(3): 419-427.

-
39. EPA, Environmental Protection Agency (1996) *Chapter I - Environmental Protection Agency*, PART 143--National Secondary Drinking Water Regulation. En: http://edocket.access.gpo.gov/cfr_2003/julqtr/pdf/40cfr143.3.pdf
 40. Erdem E., Karapinar N., Donat R. (2004) *The removal of heavy metal cations by natural zeolites*. Journal of Colloid and Interface Science, 280: 309–314.
 41. Estevez O., Otazo E., Hidalgo C., Naranjo I., Reguera E. (2005) *A Raman and Infrared study of 1-furoyl-3-monosubstituted and 3,3-disubstituted thioureas* Spectrochimica Acta part A, Molecular and biomolecular spectroscopy, 62 (4-5): 964-971.
 42. Färm C. (2002) *Metal sorption to natural filter substrates for storm water treatment-column studies*. The Science of the Total Environment, 298: 17-24.
 43. Farrauto R., Hobson M. (2004) **Catalyst Characterization**, Encyclopedia of Physical Science and Technology, 501-526.
 44. Flores J., Navarro A., Ramos K., Chang L., Ale N., Ly M., Maldonado H. (2005) *Adsorción de Cu(II) por quitosano en polvo y perlas de gel*. Rev. Soc. Quím. Perú, 71(1): 17-25.
 45. Fogler S., Srinivasan K. (1990) *Modified clay sorbents*. United States Patent No. 4916095. 04/10/1990.
 46. Gardea J., González J., Tiemann K., Rodríguez O., Gámez G. (1998) *Phytofiltration of hazardous cadmium, chromium, lead and zinc ions by biomass of Medicago sativa (Alfalfa)*. J. Hazardous Materials, 57(1-3): 29-39.
 47. Geckeler K. (2001) **Polymer-metal complexes for environmental protection. Chemoremediation in the aqueous homogeneous phase**. Journal Pure Applied Chemistry, 73(1): 129 - 136.
 48. Geckeler K. (2008) *Water-based metal remediation processes: basics and novel developments*. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security Green Chemical Reactions, 131-153.
 49. Geriessh M., Balke K., El-Rayes A. (2008) *Problems of drinking water treatment along Ismailia Canal Province, Egypt*. J Zhejiang Univ Sci B. 9(3): 232–242.
 50. Gundogan R., Acemioglu B., Alma M. (2004) *Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat*. J. Colloid Interface Sci., 269(2): 303-309.
 51. Gupta R., Ahuja P., Khan S., Saxena R., Mohapatra H. (2000) *Microbial biosorbents: Meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions*. Current science, 78(8): 967-973.

-
52. Guzmán J., Saucedo I., Navarro R., Revilla J., Guibal E. (2002) *Vanadium interaction with chitosan: Influence of polymer protonation and metal speciation*. Langmuir, 18:1567-1572.
 53. Hafeman D., Factor P., Cheng Z., Geen A., Ahsan H. (2007) *Association between manganese exposure through drinking water and infant mortality in Bangladesh*. Environmental health perspectives, 115(7):1107-12.
 54. Hatakeyama T., Hatakeyama H. (2005) *Chapter 3. Thermal properties of cellulose and its derivatives*. Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites, 4: 39-130.
 55. Heal K., Kneale P., McDonald A. (1997). *A hydrochemical basis for managing manganese in water supplies from upland catchments*. En: Webb B. (Ed.), Freshwater Contamination, 243: 367-374.
 56. Herrin R., Andren A., Armstrong D. (2001) *Determination of silver speciation in natural waters. 1. Laboratory tests of Chelex-100 chelating resin as a competing ligand*. Environ. Sci. Technol., 35(10): 1953-1958.
 57. Ho Y. (2004) *Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions*. Scientometrics, 59(1): 171-177.
 58. Horsfall M., Spiff A., Abia A. (2004) *Studies on the influence of mercaptoacetic acid (MAA) modification of cassava (Manihot sculenta cranz) waste Biomass on the adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution*". Bull. Korean Chem. Soc., 25(7): 969-976.
 59. Igwe J., Ogunewe D., Abia A. (2003) *Maize Cob and Husk as Adsorbents for removal of Cd, Pb and Zn ions from wastewater*. The physical Sci. 2: 83-94.
 60. Igwe J., Abia A. (2005a) *Sorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Cd, Pb and Zn ions on maize cob*. Afr. J. Biotech., 4(6): 509-512.
 61. Igwe J., Ogunewe D., Abia A. (2005b) *Competitive adsorption of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous and non-aqueous solution by maize cob and husk*. Afr. J. Biotech. 4 (10): 1113-1116.
 62. Igwe J., Okpereke O., Abia A. (2005c) *Sorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Co, Fe, and Cu, ions on EDTA modified maize cob*. Intern. J. Chem. India. 15(3): 187-191.
 63. Igwe J., Abia A. (2006a) *A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents*. African Journal of Biotechnology, 5(12): 1167-1179.

-
64. Igwe J., Abia A. (2006b) *Sorption kinetics and intraparticulate diffusivity of As(III) bioremediation from aqueous solution, using modified and unmodified coconutfiber*. Eclet. Quím., 31(3).
65. Igwe J., Abia A. (2007) *Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTAmodified maize cob*. Eclet. Quím., 32(1).
66. Igwe J., Abia A., Ibeh A. (2008) *Sorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Hg(II), As(III) and Pb(II) ions detoxification from wastewater using modified coconut fiber*. Int. J. Environ. Sci. Tech., 5(1):83-92.
67. Janos P. (2005) *Separation Methods in the Chemistry of Humic Substances*. J. Chromatogr. A. 983(1-3): 1-18.
68. Jiang J. (2007) *Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation*. Journal of Hazardous Materials, 146:617-623.
69. Johnson K., Younger P. (2005) *Rapid Manganese Removal from Mine Waters Using an Aerated Packed-Bed Bioreactor*. J. Environ. Qual., 34:987-993.
70. Jürgen U., Reiner S., (2006) *Chapter 1. Basics Concepts. Gas Adsorption Equilibria. Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, 17-78.
71. Jürgen U., Reiner S., (2006) *Chapter 7. Adsorption Isotherms. Gas Adsorption Equilibria. Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, 359-413.
72. Kaya N., Erdal K., Ahmet A. (2005) *Catalytic air oxidation of manganese in synthetic waters*. Central European Journal of Chemistry 3(3): 511-519
73. Koch K. R. (2001) *New chemistry with old ligands: N-alkyl- and N,N-dialkyl-N'-acyl(aryl) thioureas in coordination, analytical and process chemistry of the platinum group metals*. Coordination Chemistry Reviews. 216-217: 473-488.
74. König K., Schuster M., Steinbrech B., Schneeweiss G., Schlotter R. (1985) *Benzoylthioureas: Reagents for selective extraction to separate and enrich Platinum – group metals*. Fresenius' Z. Anal. Chem., 25: 457-460.
75. Kumar U. (2006) *Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review*. Scientific Research and Essay, 1(2): 033-037.
76. Kurniawan T., Chan G., Lo W., S. Babel. (2006) *Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals*. Sci. Total Environ., 366: 409-426.
77. Lastoskie C., Gubbins K. (2001) *Characterization of porous materials using molecular theory and simulation Batch Processing*. Advances in chemical engineering, 28: 203-246.

-
78. Lazo A., Collins A., Forte G., Rescifina A., Punzo F. (2009) *Structures and properties in different media of N,N-(diethylcarbamothioyl)furan-2-carboxamide: A ionophore for sensor membranes*. Journal of Molecular Structure, 929(1-3): 174-181.
79. Lee B., Rowell R. (2004) *Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Lignocellulosic Fibers*. Journal of Natural Fibers, 1(1): 97-108.
80. Li N., Mei Z., Ding S. (2010) *2,4-Dichlorophenol sorption on cyclodextrin polymers*. J Incl Phenom Macrocycl Chem, 123-129.
81. Llosa M., Pacheco D., Flores V., Nagase T., Suzuki T. () *Preparation of porous chelating resin containing linear polymer ligand and the adsorption characteristics for harmful metal ions*. Reactive and Functional Polymers, 53(2): 91-101.
82. Lyubchik S., Khodorkovskij M., Makarova T., Tikhonova L., Mota J., Fonseca I. (2008) *Waste conversion into activated carbon for heavy metal removal from waste water. Recent Advances in Adsorption Processes for Environmental Protection and Security*, 133-146.
83. Mancini G. Roccaro P., Vagliasindi F. (2005) *Water intended for human consumption. Part II: Treatment alternatives, monitoring issues and resulting costs*. Desalination 176: 143-153.
84. Medved, J., Matús, P., Bujdos, M., Kubová, J. (2006) *Gold and silver determination in waters by SPHERON® thiol 1000 preconcentration and ETAAS*. Chemical Papers, 60(1): 27-31.
85. Melin G. *Treatment Technologies for Removal of Methyl tert-Butyl Ether from Drinking Water: Air stripping, oxidations*. Fountain Valley, CA, The California MTBE Research Partnership by the National Water Research Institute. 2000.
86. Metcalf & Eddy. (2003) Wastewater Engineering. Treatment and Reuse. 4th Ed. McGraw Hill. NY.
87. Milonjic S., Bispo I., Fedoroff M., Loos C., Vidal C. (2002) *Sorption of cesium on copper hexacyanoferrate/polymer/silica composites in batch and dynamic conditions*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 252(3): 497-501.
88. Min T., Xiaozhuang T. (2002) *Review and Outlook of Chinese Manganese Mining Industry*. International Manganese Institute Annual Conference, Shanghai, China.
89. Montiel A., Rojas S., Otazo E., (2004) *N-furoyl-O-bencil thionecarbamate*. J. Chem. Chrystallography, 34 (2): 89-93.

-
90. Syed S., Sardar W., Syed G. (2003) **Effect of Environmental Pollution on Quality of Water in District Bagh, Azad Kashmir**. Pakistan Journal of Biological Sciences 6. (9), 831-835.
91. Navarro R., Tatsumi K., Sumi K., Matsumura M. (2001) **Role of anions on heavy metal sorption of a cellulose modified with poly(glycidyl methacrylate) and polyethyleneimine**. Wat. Res., 35(11): 2724–2730.
92. Okoniewska E., Lach J., Kacprzak M., Neczaj E. (2008) **The trial of regeneration of used impregnated activated carbons after manganese sorption**. Desalination, 223(1-3): 256-263.
93. Otazo E., Estévez O., Pérez L., Alonso J., Rojas S. (2001) **Aroylthioureas: New organic ionophores for heavy metal ion selective electrodes**. J. Royal Soc. Chem. Perkin Trans 2, 11: 2211-2218.
94. Otazo E., Ortiz P., Estévez O., Perez L., Goicoechea I., Cerón A., Villagomez J. (2002) **Aroylthioureas: new organic ionophores for heavy metal ion selective electrodes. A nuclear magnetic resonance study**. Spectrochimica acta. Part A : Molecular and biomolecular spectroscopy. **58**, 2281-2290.
95. Ouddane B., Boust D., Martin E., Fischer J., Wartel M. (2001). **The post-depositional reactivity of iron and manganese in the sediments of a macrotidal estuarine system** *Estuaries*. 24(6B): 1015-1028,
96. Parvathi K., Nareshkumar R., Nagendran R. (2007) **Biosorption of manganese by *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae***. World J Microbiol Biotechnol, 23:671–676
97. Perez L., Macedo G., Avila P., Otazo E., López H., Alonso J., Estevez O. (1999) **Estudio de la 1-furoil-3-(2-hidroxietil)tiourea como ionoforo para plomo en electrodos de membrana liquida de portador neutro**. Afinidad, LVI, 483: 295-298.
98. Pérez L., Martínez Y., Arias O., Fonseca O., Otazo E., Estévez O., Fajardo Y., Alonso J., Casabó J. (1998) **Electrodo selectivo a iones plomo basado en un portador móvil neutro**. Afinidad, LV, 474: 130-132.
99. Pérez L., Otazo E., Macedo G., Avila P., Alonso J., López H. (2000) **Mercury(II) ion-selective electrode. Study of 1,3-diphenylthiourea as ionophore**. The analyst, 125 (10): 1787–1790.
100. Pérez-Marin L., Castro M., Otazo-Sánchez E., Cisneros G. (2000) **Density funtional study of molecular recognition and reactivity of thiourea derivatives used in sensors for heavy metal polluting cations**. International Journal of Quantum Chemistry, 80: 609-622.

-
101. Pilśniak M., Trochimczuk A. (2007) *Synthesis and characterization of polymeric resins with aliphatic and aromatic amino ligands and their sorption behavior towards gold from ammonium hydroxide solutions*. Reactive and Functional Polymers, 67(12): 1570-1576.
102. Piña M., Rivera Huerta Ma. de L. y Montellano L. (1997) Patente mexicana Núm. 62392/972984/23, de abril de 1997, Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, Núm. 12392, SECOFI, Dictamen 10/6/1997, publicado en octubre de 1998, p. 23 Gaceta del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.
103. Pollino J. M. y Weck M. (2005) *Non-covalent side-chain polymers: design principles, functionalization strategies, and perspectives*. Chem. Soc. Rev., 34(3): 193-207.
104. Puziy, O. Poddubnaya, V. Zaitsev and O. Konoplińska, 2004. Modelling of heavy metal ion binding by phosphoric acid activated carbon. Appl. Surf. Sci. 221, 421–429.
105. Pyrzyńska K., Trojanowicz M. (1999) *Functionalized Cellulose Sorbents for Preconcentration of Trace Metals in Environmental Analysis*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 29(4): 313-321.
106. Quek S, Wase D, Forster C (1998). *The use of sago waste for the sorption of lead and copper*. Water SA, 24(3): 251-256.
107. Richards R. (2007) *Evaluación de un nuevo material polimérico para la remoción de metales en medio acuoso*. Tesis de Maestría
108. Rivas B., Pereira E., Moreno I. (2003) *Water-soluble polymer–metal ion interactions*. Progress in Polymer Science, 28(2): 173-208.
109. Rowell R.M. (2006) *Removal of metal ions from contaminated water using agricultural residues*. Ecowood. 2nd International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products Fernando Pessoa University, Oporto, Portugal, 20-22 September, 241-250.
110. Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Cloire P. (2002) *Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies*. Environmental Science and Technology. 36: 2067 – 2073.
111. Ruthven D. (2004) *Adsorption* (Chemical Engineering), Encyclopedia of Physical Science and Technology, 251-271.
112. Sánchez J., Hidalgo M., Salvado V. (2001) *The selective adsorption of gold (III) and palladium (II) on new phosphine sulphide-type chelating polymers bearing different*

-
- spacer arms: Equilibrium and kinetic characterization*. React & Funct Polym (46): 283-291.
113. Schlaak B., Strasdeit M. (2000) *Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivatives*. Reactive and Functional Polymers, 44(3): 289-298.
114. Schwarzenbach R., Gschwend M., Imboden D. (2003). *Environmental Organic Chemistry*. (John Wiley & Sons, Inc. Publication, Canada).
115. SenGupta S., Sengupta A. (2002) *Trace Heavy Metal Separations by chelating Ion Exchangers*. Environmental Separation of Heavy Metal. U. S.A, Lewis Publishers and CRC. 45 – 67.
116. Seung Jai Kim, Suk Young Jeung, Hee Moon (1998) *Removal and recovery of heavy metal ions fixed and semi-fluidized beds*. Korean J. Chem. Eng., 15(6): 637-643.
117. Sherrington D. (2001) *Polymer-Supported Reagents, Catalysts, and Sorbents: Evolution and Exploitation -A Personalized View*. Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 39: 2364-2377.
118. Silva D., Brunner G. (2006) *Desorption of heavy metals from ion exchange resin with water and carbon dioxide*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 23(2):213-218.
119. Smith J. (1986) *Capítulo 6. Desviaciones con respecto al comportamiento ideal de los reactores*. Ingeniería de la cinética química. Mc Graw-Hill, México, 317-335.
120. Solodovnik T. (2006) *Application of chitin containing sorbents for treatment of water solutions*. Combined and Hybrid Adsorbents, 275–280.
121. Street K.W., Hovanitz E.S., Chi S. (2002) *Lead Removal from Synthetic Leachate Matrices by a Novel Ion-Exchange Material*. NASA/TM—211090. 2002. <http://gltrs.grc.nasa.gov/reports/2002/TM-2002-211090.pdf>
122. Tabakci M., Yilmaz M.(2008) *Sorption characteristics of Cu(II) ions onto silica gel-immobilized calix[4]arene polymer in aqueous solutions: Batch and column studies*. Journal of Hazardous Materials, 151: 331–338.
123. Taffarel S., Rubio J. (2009) *On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites*. Minerals Engineering, 22: 336–343.
124. Taffarel S., Rubio J. (2010) *Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite*. Minerals Engineering. Volume 23, Issue 14, November, Pages 1131-1138
125. Tartamella T., Luo S., McCauley K., Smale M. (2009) *Process for producing functionalized polymers*. US Patente solicitada número 0043046 del año 2009 <http://www.faqs.org/patents/app/20090043046#ixzz0yh5fgteR>

-
126. Tiwari S., Dixit S., Verma N. (2007) *An Effective Means of Biofiltration of Heavy Metal Contaminated Water Bodies Using Aquatic Weed Eichhornia crassipes*. Environ Monit Assess, 129:253–256.
127. Trochimczuk A., Streat M. (1999) *Novel chelating resins with aminothiophosphate ligands*. React. Funct. Polym. 40: 205-213.
128. Trochimczuk A., Kolarz B. (2000) *Synthesis and chelating properties of resins with methylthiourea, guanylthiourea and dithiocarbamate groups*. European Polymer Journal, 36(11): 2359-2363.
129. Trochimczuk A., Kolarz B., Bartkowiak D. (2001) *Metal ion uptake by ion-exchange/chelating resins modified with cyclohexene oxide and cyclohexene sulphide*. European Polymer Journal, 37(3): 559-564.
130. Turanov A., Karandashev V., Proshin A. (2006) *Extraction Properties of Hexamethylene-1,6-bis[(N-benzoyl)thiourea] in Hydrochloric Acid Solutions*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 51(12): 1968–1972.
131. Uwanduoma J., Ngozi C., Adigba E., Oragwu C., Ngozi F., Amechi C., Chioma G., Ebere O. (2008) *Iron, manganese and nickel exposure from beverages in Nigeria: a public health concern?* Journal of Health Science, 54(2): 335-338
132. Vest P., Schuster M., König K. H. (1989) *Solventextraktion von Platinmetallen mit N-mono- und N,N-di-substituierten Benzoylthioharnstoffen*. Fresenius' Z. Anal. Chem., 335: 759.
133. Volesky, B. (2003) *Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next Century*. Hydrometallurgy, 59(2-3): 203-216.
134. Wang L., Hung Y., Shamma N. (2005) *Physicochemical Treatment Processes for Water Reuse*. Handbook of Environmental Engineering, Physicochemical Treatment, 3: 635-676.
135. WHO, World Health Organization, Guidelines for Canadian Drinking Water Quality (2006) Disponible en sitio web: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines/en/
136. Wongkaew M., Imyim A., Eamchan P. (2008) *Extraction of heavy metal ions from leachate of cement-based stabilized waste using purpurin functionalized resin*. Journal of Hazardous Materials, 154: 739–747.

137. Xue S., Chen Y., Baker A., Reeves R., Xu X., Lin Q. (2005) *Manganese uptake and accumulation by two populations of Phytolacca acinosa Roxb. (Phytolaccaceae)*. Water, Air, and Soil Pollution, 160:3–14.
138. Zuo G., Muhammed M. (1990) *Extraction of Gold and Silver by Thiourea-Based Reagents*. Separ. Sci. Technol., 25(13-15): 1785-1802.
139. Zuo G., Muhammed M. (1995a) *Extraction of mercury(II) by thiourea-based reagents*. Solv. Extr Ion Exch 13(5): 855-878.
140. Zuo G., Muhammed M. (1995b) *Thiourea-based coordinating polymers: synthesis and binding to noble metals*. Reactive Polymers, 24(3): 165-181.