



Universidad Austral de Chile.

Facultad de Ciencias
Escuela de Química y Farmacia.

PROFESOR PATROCINANTE: Dr. Eduardo Quiroz R.

INSTITUTO: Química.

FACULTAD: Ciencias.

PRECONCENTRACION DE Cu(II), Ni(II), Pb(II) y Cd(II) CON POLI-4-VINILPIRIDINA EN MUESTRAS DE AGUA Y DETERMINACION POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.

Tesis de Grado presentada como parte de los requisitos para optar al Título de Químico Farmacéutico.

CARMEN VERÓNICA ARRATE GONZALEZ

VALDIVIA – CHILE

2007



A mi esposo Hernán.

A mis hijos, Diego y Yarely.

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar quiero dar gracias a Dios por haber guiado mis pasos hasta ser lo que soy ahora, tanto en lo profesional como en lo personal.

A mis padres, Roberto y Erna por su gran esfuerzo y sacrificio, porque nunca se me olvidará que sacaron hasta el último centavo para que yo estudie, por haberme inculcado a seguir este camino y por su infinita ayuda con mis hijos durante mis años de estudio.

A mi esposo Hernán por el gran esfuerzo que hiciste para que yo logre mi objetivo, por tu apoyo en todo momento, por haber estado siempre conmigo aunque muchas veces a la distancia.

Al Dr. Eduardo Quiroz por su apoyo y confianza en el desarrollo de esta tesis, por su agradable acogida en su Laboratorio de Elementos Traza y Nutrientes, por sus consejos y buena disposición.

Al profesor Bernardo Jara por sus consejos y enseñanzas, por sus gratas conversaciones, por su compañía y por su ayuda.

A mis mejores amigas durante mis años de estudio, por haberme ayudado en momentos difíciles, por apoyarme, por sus consejos, por las noches de estudio que juntas compartimos, porque siempre estuvieron conmigo compartiendo mis penas y alegrías, porque fuimos avanzando y superando juntas todas las etapas de este proceso educativo.

Sylvia Avilés, Carolina Cárdenas, Marisol Carvajal, Magaly Foitzick, Yessenia Olavaria, Leslie Ortiz, Vania Uribe, y en forma muy especial a Valeska Alvarado por haberme acompañado hasta el último día en que tuvimos que rendir una prueba.

A mis compañeras de tesis por los agradables momentos que juntas compartimos Norma Peña, Yeny Contreras, Marcela Uribe y Pamela Melipillán.

A mis suegros José y María por su infinito apoyo, por ayudarme con mis hijos, por sus consejos, por su cariño.

A mi cuñada Mabel por su ayuda incondicional con mi hija, por cuidar de ella cuando yo estaba ausente.

A Marly Delgado y Yanina Godoy por cuidar a mis hijos.

A mis hermanos Susana, Luis y Ximena por haberme ayudado con mis hijos.

A Jorge Delgado por ayudarme a realizar mi trabajo de tesis.

Por último a todas aquellas personas que de alguna u otra forma han influido para que yo pueda dar este gran paso.

Todos ustedes contribuyeron en forma muy importante para culminar aquí esta etapa de mi vida. A todos les estaré eternamente agradecida.

Muchas Gracias.

INDICE

INDICE DE TABLAS.....	ii
INDICE DE GRAFICOS.....	iii
RESUMEN	1
SUMMARY.....	2
INTRODUCCION.....	3
OBJETIVOS.....	17
OBJETIVOS GENERALES.....	17
OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	17
HIPOTESIS.....	18
MATERIALES Y METODOS.....	19
PREPARACION DE LA COLUMNA.....	20
PREPARACION DE SOLUCIONES.....	20
PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES.....	21
PREPARACION DE AGUA DE MAR ARTIFICIAL.....	22
ANALISIS PRELIMINARES.....	22
ANALISIS DEL AGUA DE MAR ARTIFICIAL.....	23
ANALISIS DE IONES METALICOS EN AGUA DE MAR NATURAL.....	24
RESULTADOS Y DISCUSION.....	25
RETENCION DE IONES METALICOS A PARTIR DE SOLUCIONES DE CONCENTRACION CONOCIDA.....	25
RETENCION DE IONES METALICOS EN AGUA DE MAR NATURAL.....	36
METODOLOGÍA DE TRATAMIENTO DE MUESTRAS DE AGUA DE MAR.....	37
PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO EN HORNO GRAFITO.....	37
PREPARACION DE BUFFER CITRATO.....	37
PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES DE Cu PARA ANALISIS A LA LLAMA.....	38
CONCLUSIONES.....	49
BIBLIOGRAFIA.....	50
ANEXOS (FOTOGRAFIAS).....	56

INDICE DE TABLAS

TABLA N° 1.	Características de los iones metálicos presentes en agua de Mar.....	8
TABLA N° 2.	Composiciones iónicas de Aguas Oceánicas.....	9
TABLA N° 3.	Primer ensayo preliminar para ion Ni.....	25
TABLA N° 4.	Primer ensayo preliminar para ion Cu.	26
TABLA N° 5.	Primer ensayo preliminar para ion Cd	27
TABLA N° 6.	Primer ensayo preliminar para ion Pb	28
TABLA N° 7.	Resultados primer ensayo preliminar	29
TABLA N° 8.	Resultados segundo ensayo preliminar	30
TABLA N° 9.	Resultados del ensayo en agua de mar artificial	33
TABLA N° 10.	Ensayo para ion Cu en agua de mar natural	36
TABLA N° 11.	Concentración de Cu en Los Molinos	39
TABLA N° 12.	Concentración de Cu en Niebla	39

INDICE DE GRAFICOS

GRAFICO N° 1 Resultado Primer ensayo preliminar.....	29
GRAFICO N° 2 Resultado Segundo ensayo preliminar.....	32
GRAFICO N° 3 Resultado ensayo agua de mar artificial.....	35
GRAFICO N° 4 Comparación de la concentración Cu en Niebla y los Molinos.....	40

RESUMEN

Uno de los procesos de contaminación marina de mayor preocupación, es la de carácter química derivada del proceso de desarrollo, vía industrialización o urbanización, debido a que se vierten a los cuerpos de agua desechos industriales cuya fabricación, procesado, distribución, uso y liberación representan un riesgo inaceptable para la salud humana y el medio ambiente. Este incremento de la concentración de iones metálicos en agua, sedimentos y organismos marinos que se ha observado en áreas de desarrollo industrial como son las zonas costeras, ha estimulado a investigar nuevas resinas selectivas de intercambio iónico y adsorbentes que muestren propiedades como extractantes por intercambio iónico o complejométricas respecto a diferentes iones metálicos. Los métodos más comunes de remoción de metales pesados incluyen la precipitación química, intercambio iónico, adsorción, osmosis reversa y diálisis.

En este trabajo se utiliza la resina Poli-4-vinilpiridina para preconcentrar los metales (Cobre, Cadmio, Plomo y Níquel) previo a la determinación instrumental, la cual se realiza por espectrometría de absorción atómica en su modalidad Llama.

En todos los ensayos de retención, se contactó la resina de la fracción de tamaño $> 250 \mu\text{m}$ con las respectivas soluciones conteniendo los iones en una primera fase en forma individual y luego en una mezcla cuaternaria, correspondiente al agua de mar artificial.

Finalmente se estudia las propiedades quelante de la resina para los iones metálicos antes mencionados, en agua de mar natural extraída desde playa chica, Niebla y Los Molinos, en la costa de Valdivia, Región de los Ríos.

La retención máxima para los iones individuales a $\text{pH} = 6$ y T° ambiente fue de 96,4% para Ni(II), 91,1 para Cu(II), 83,3 para Cd(II) y 79,2 para Pb(II).

Para el ensayo de retención en agua de mar artificial el porcentaje relevante fue para el Cu con un 90,5%.

SUMMARY.

The chemical waste that comes from the development process, through industrialization or housing development is one of the marine process that has become of great concern, since residual industrial liquids (RLI) contaminate water bodies, when no adequate treatment plants are used, representing a potential unacceptable risk to human and environmental health. The continuous increasing concentration of metallic ions in water, sediments, and marine organisms, observed in areas of industrial development such as coastal zones, influenced buy anthropogenic activities from a mitigation point of view to investigate new selective resins for ion exchange and absorbents that show properties like extractants by exchanging ionic or complex matrix with respect to different metallic ions. The most common renovation methods of heavy metals include the chemical precipitation, interchanging ions, absorption, reverse osmosis and dialysis.

In this work the resin Poli-4-vinilpyridine will be used to preconcentrate the metals (Copper, Cadmium, Lead and Nickel), previous to the instrumental determination which is realized by flame atomic absorption spectrometry.

In all the retention essays, a fraction of the size $> 250\mu\text{m}$ had contact with the respective solutions containing the ions in the first phase in an individual form and after in a quaternary mix, corresponding to the in the artificial sea water.

Finally, one should study the chelating properties for the metallic ions that have been mentioned, in the natural water sea taken from the small beach, Niebla and Los Molinos, on the coast of Valdivia, Region of the Rivers.

The maximum retention for the individual ions is at pH 6.0 and temperature environment was 96,4% for Nickel; 91,1 for Copper; 79,2 for Lead and 83,3 for Cadmium.

For the essay of retention from artificial sea, the relevant percentage was the Copper with a 90,5%.

INTRODUCCION.

Los elementos de transición, más algunos elementos de los grupos III, IV, V y VI de la tabla periódica son comúnmente conocidos como metales pesados, aunque dentro de ellos se encuentren elementos como As el cual es un metaloide. Estos elementos también son llamados elementos trazas que se presentan en bajas concentraciones en organismos, aunque dicho término puede simplemente implicar la presencia de un requerimiento esencial de un determinado metal en un organismo. Muchos metales son esenciales para la vida, de estos los principales tales como Na, K, Ca y Mg, generalmente no son considerados como metales pesados según las definiciones existentes. Otros elementos descritos por algunos autores como esenciales para algunos organismos, generalmente en cantidades trazas, incluyen a As, Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, V y Zn. (Harrison & Hoare, 1980; Velásquez, 2005).

Todos los metales pesados, ya sean biológicamente esenciales o no, son potencialmente tóxicos para los organismos a un umbral de biodisponibilidad. Entre los más tóxicos están el Hg, Cd, Ag, Ni, y Pb. Estos se encuentran naturalmente en el agua de mar en concentraciones trazas, cuyo significado indica la presencia de los metales como un requerimiento esencial y el cual debe presentarse en bajas concentraciones. (Quiroz *et al*, 1997; Paredes 1998; Harrison & Hoare, 1980; Quilodrán 2002).

Existen muchos metales esenciales para la vida como sodio, potasio, calcio y magnesio. Algunos metales pesados son esenciales al menos para algunos organismos, en cantidades trazas. En la lista de los no esenciales tenemos al cadmio, oro, plomo, mercurio y plata. (Bowen, 1979; Harrison & Hoare, 1980).

El cobre es un elemento esencial que es eficientemente regulado a bajas concentraciones, pero es muy tóxico para organismos acuáticos, cuando aumenta la concentración en el ambiente. Es abundante en el medio ambiente y esencial para el crecimiento normal y metabolismo de todos los organismos vivos. (Eisler, 2000; Peña, 2006). Las descargas de cobre en la biosfera global son debidas principalmente a actividades humanas, especialmente minería, producción y refinera del cobre y el tratamiento y reciclado de desechos industriales y desperdicios. Algunos compuestos de cobre, especialmente sulfato de cobre, también contribuyen al aumento de este elemento en el medio ambiente, debido a que es usado intensamente en áreas geográficas determinadas para el control de especies de mosquitos de plantas acuáticas e invertebrados, enfermedades de plantas terrestres y coparásitos de peces y animales de consumo humano. El cobre es particularmente tóxico aún siendo esencial. La respuesta de los animales a los metales pesados en su medio o alimento depende en gran parte de la habilidad de la especie por regular los niveles alcanzados en sus tejidos. (Eisler, 2000; Quilodrán, 2002).

La biodisponibilidad y toxicidad del cobre para los organismos acuáticos dependen de la concentración total de cobre y su especiación. La toxicidad para la vida acuática está relacionada principalmente al ion cobre disuelto (Cu^{+2}) y posiblemente a algunos complejos hidroxílicos. El ion (Cu^{+2}) es el más fácilmente disponible y tóxico de las especies inorgánicas de cobre en agua dulce, agua de mar, y sedimento. (Eisler, 2000).

Dos enfermedades humanas hereditarias que representan un metabolismo anormal de cobre son: el síndrome de Menke y la enfermedad de Wilson.

El síndrome de Menke, con síntomas similares a los producidos por la deficiencia de cobre, está caracterizado por una enfermedad cerebral progresiva, concentraciones de cobre anormalmente bajas en hígado y otros tejidos, y habilidad disminuida para trasladar el cobre a través de la absorción por las células de la mucosa intestinal. La enfermedad de Wilson es el único ejemplo significativo de toxicidad por cobre en humanos. Esta enfermedad es un desorden autosómico recesivo que afecta la homeostasis normal de cobre y es caracterizada por una excesiva retención de cobre hepático, disminución de la concentración de ceruloplasmina sérica, excreción biliar de cobre defectuosa e hipercupremia. Las manifestaciones sistémicas de la enfermedad de Wilson son lesiones hepáticas y renales, y anemia hemolítica. (Eisler, 2000).

La contaminación por cadmio en el medio ambiente es especialmente severa en las vecindades de chimeneas y áreas urbanas industrializadas. No hay ninguna evidencia que el cadmio sea un elemento biológicamente esencial; por el contrario, el cadmio es conocido por tener propiedades carcinogénicas y teratogénicas y probablemente mutagénicas y se ha asociado a varios efectos de deterioro en peces y vida silvestre. En la industria, la exposición al cadmio se produce principalmente por vía pulmonar, pero en algunas circunstancias también es importante la ingestión de polvo de cadmio. (Eisler, 2000).

En el hombre, las principales manifestaciones agudas inducidas por el cadmio son la aparición de trastornos gastrointestinales tras la ingestión y las neumonitis químicas consecutivas a la inhalación de humos de óxido de cadmio. Los principales efectos tóxicos resultantes de la exposición a largo plazo son la disfunción renal y los trastornos pulmonares. También se han señalado otras alteraciones de origen tóxico, como modificaciones óseas, anemia leve y anosmia. (OMS. 1980)

En animales, la administración aguda de cadmio (principalmente por vías parenterales) puede producir efectos tóxicos en muchas partes del organismo (riñón, hígado, testículos, ovarios, sistema nervioso, páncreas, sistema cardiovascular y placenta). La administración reiterada de cadmio puede ocasionar una disfunción hepática y en algunas razas de ratas tiene un ligero efecto hipertensivo. En la exposición profesional a largo plazo el riñón suele ser el órgano más vulnerable, pero en algunos individuos puede manifestarse antes la afectación del pulmón. (OMS.1980).

El plomo es reconocido como elemento tóxico y todas las evidencias indican que no es un elemento esencial o beneficioso para los organismos vivos y todos los efectos medidos son adversos, incluyendo aquellos de sobrevivencia, crecimiento y de metabolismos. Este es mutagénico y teratogénico cuando se absorbe en grandes cantidades y podría llegar a ser carcinogénico. (Eisler, 2000). Los efectos tóxicos del Pb son: inhibición de la síntesis de hemoglobina; vida más breve de los eritrocitos circulantes, lo que puede provocar anemia. La exposición intensa produce una encefalopatía cuyos signos y síntomas son ataxia, coma y convulsiones. También se han observado alteraciones psicológicas, tales como dificultad para aprender, cambios del comportamiento y defectos de la inteligencia. En los riñones se produce una neuropatía inespecífica que se caracteriza morfológicamente por intensa fibrosis intersticial, atrofia tubular y dilatación con afectación relativamente tardía de los glomérulos. Los efectos gastrointestinales más conocidos son estreñimiento o diarrea, dolor epigástrico, náuseas, indigestión e inapetencia, pudiendo llegar al cólico. Otros efectos son afectación hepática, acción tóxica sobre el corazón, abortos y partos con fetos muertos. (OMS. 1980).

El níquel se encuentra en el aire, suelo, agua, alimentos y utensilios domésticos, es un micronutriente esencial para mantener la salud en ciertas especies de plantas y animales. La ingesta o inhalación de níquel es común, al igual que la exposición dérmica. La contaminación por níquel a partir de actividades antropogénicas ocurre localmente por emisiones de minas, procesos y operaciones de refinería, quema de combustibles fósiles, niquelado de metales y manufacturas de aleaciones, disposición de relaves en tierra, sólidos y escorias metálicas y disposición de efluentes. La concentración en organismos vivos y materiales abióticos tiende a ser elevada en las cercanías de procesadores de níquel y refinorías, plantas de baterías de Ni-Cd, derrames de desperdicios y depósitos de cenizas de carbón. (Eisler, 2000; Quilodrán, 2002).

La forma química y física del níquel y sus sales influyen fuertemente en la biodisponibilidad y toxicidad. En general, los compuestos de níquel tienen un bajo riesgo cuando son administrados oralmente. En humanos y otros mamíferos, sin embargo, el polvo de níquel inhalado, sulfuro de níquel, óxido de níquel y especialmente carbonilo de níquel inducen neumonitis aguda, desórdenes en el sistema nervioso central, dermatitis y cáncer de pulmón y cavidad nasal. (Eisler, 2000).

Los efectos tóxicos del níquel para humanos y animales de laboratorio están descritos para los sistemas respiratorio, cardiovascular, gastrointestinal, hematológico, músculo esquelético, hepático, renal, dérmico, ocular, inmunológico, desarrollo mental, neurológico y reproductivo. La toxicidad del níquel en mamíferos está gobernada por la forma química, dosis y vía de exposición. (Eisler, 2000).

En la tabla N° 1 se observan valores característicos para algunos elementos presentes en agua de mar, que corresponden a la abundancia promedio de algunos elementos en agua oceánica, tiempos de residencia y principales especies probables disueltas en agua de mar. (Quilodrán 2002).

Tabla N° 1. Características de los iones metálicos presentes en agua de mar.

Elemento	Agua Oceánica µg/L para S=35 ‰	Tiempo de Residencia Oceánica (años)	Especie(s) Disuelta(s) mas Probable
Níquel	2	$1,8 \times 10^4$	Ni^{2+}
Cobre	3	5×10^4	Cu^{2+}, Cu OH^+
Zinc	5	$1,8 \times 10^5$	Zn^{+2}
Cadmio	0,05	5×10^5	CdCl^+, Cd^{+2}
Plomo	0,03	2×10^3	Pb^{+2}, PbOH^+, PbCl^+
Mercurio	0,05	$4,2 \times 10^4$	HgCl_4^{-2}
Cobalto	0,08	$1,8 \times 10^4$	Co^{+2}
Sodio	$1,1 \times 10^7$	$2,6 \times 10^8$	Na^+
Cloro	$1,99 \times 10^7$	-----	Cl^-

Las composiciones iónicas de las aguas oceánicas se pueden observar en la tabla N° 2. (Quilodrán, 2002).

Tabla N° 2. Composiciones iónicas de Aguas Oceánicas.

Ion	g/Kg de Agua S=35 ‰
Cloruro	19,344
Sodio	10,773
Sulfato	2,712
Magnesio	1,294
Calcio	0,412
Potasio	0,399
Bicarbonato	0,142
Bromuro	0,0674
Estroncio	0,0079
Boro	0,00445
Fluoruro	0,00128

La presencia de los metales pesados en el medio ambiente es una de las mayores preocupaciones debido a su toxicidad para muchas formas de vida. Numerosas investigaciones están siendo realizadas para el desarrollo de métodos para la remoción de los iones metálicos, particularmente de arroyos con residuos de industrias relacionadas a la hidrometalurgia y subsecuentemente volver a reutilizar estos mismos. Los metales pesados son tóxicos para los sistemas acuáticos aun en concentraciones relativamente bajas.

Los metales pesados son no biodegradables en la naturaleza y su acumulación en cierto nivel es tóxica tanto para la flora acuática como para la fauna. La contaminación ambiental con metales pesados es de gran preocupación pública por los riesgos de salud que posee tanto para los animales como para los humanos expuestos. (Rivas, *et al*, 2005).

Básicamente hay dos fuentes de aportes de metales pesados a cuerpos de agua: procesos naturales, que incluyen, degradación de las rocas en períodos de tiempo a escala geológica, y las actividades humanas a través de los asentamientos urbanos y de la industrialización (Aracena, 2003). Producto de las múltiples actividades realizadas por el hombre en un mundo cada día más industrializado, las aguas costeras están recibiendo en forma creciente enormes cantidades de desechos de la más diversa naturaleza, cuya fabricación, procesado, distribución, uso y liberación representan un riesgo inaceptable para la salud humana y el medio ambiente. Esto ha llevado a una contaminación en aumento especialmente en estuarios y bahías (Chiang, 1988). Por esta razón los sedimentos marinos de estas áreas costeras cercanas a centros urbanos e industriales generalmente contienen concentraciones de metales traza superiores a los niveles naturales. (Salamanca & Camaño, 1994). Estos contaminantes antropogénicos son productos químicos que penetran en el medio ambiente y persisten en él durante largos periodos de tiempo. (Chiang, 1988).

El impacto de las actividades humanas sobre el medio ambiente va aumentando globalmente de manera unidireccional. Esto está relacionado con el crecimiento exponencial de la población mundial, que de manera inconsciente o deliberada esta modificando los sistemas naturales, incorporando contaminantes a la atmósfera, agua y suelo que se van acumulando en ellos hasta alcanzar concentraciones que limitan su uso y explotación. (Nichols *et al.*, 1986).

Existe contaminación marina cuando se introduce directa o indirectamente materia o energía en el ambiente marino en concentraciones mayores a las naturales. Ambos pueden producir daño a los recursos vivos, ser peligrosos para la salud humana, y obstaculizar las actividades marítimas causando deterioro de la calidad de las aguas y reducción de los atractivos naturales (FAO/SIDA, 1983. Alarcón 2002). Es decir, podemos hablar de contaminación cuando la carga de desechos vertidos al medio ambiente acuático supera la cantidad que este es capaz de reducir o depurar (Ramírez & Reyes, 1994).

La determinación y preconcentración de los metales pesados, presentes en agua, es complicada debido al gran número de variables que deberían ser consideradas, incluyendo la composición de la solución, salinidad, pH, temperatura, y la presencia de sustancias orgánicas. (Rivas, *et al*, 2005).

Un serio problema encontrado en los procesos de extracción es debido a que las especies buscadas están usualmente en bajas concentraciones y en mezclas complejas. Los iones inocuos tales como el sodio y el potasio, pueden saturar los extractantes antes que ellos puedan efectivamente remover los metales tóxicos. (Rivas, *et al*. 2005).

El desarrollo de un efectivo tratamiento para los residuos de fábricas e industrias ha sido considerado como uno de los más importantes requerimientos en recientes tratamientos debido a los numerosos componentes que están contenidos en ellos y un método apropiado debería ser aplicado para el tratamiento de acuerdo a su composición. (Rivas, *et al*, 2005).

Desde hace varias décadas se estudian y desarrollan métodos para aliviar la contaminación que producen los metales tóxicos de las industrias.

Así se dispone de métodos electroquímicos, técnicas de precipitación, membranas semipermeables, resinas de intercambio iónico, entre otros. Si bien cada técnica es efectiva para una situación particular, el problema de aplicar procesos complicados y económicamente poco convenientes ha orientado la búsqueda de métodos más baratos y de fácil aplicación. (Concha, 2004).

En los últimos años, la extracción con solvente y la coprecipitación han sido cada vez más reemplazadas por extracción con adsorbente en fase sólida e intercambio iónico, debido a que son técnicas más amigables con el medio ambiente. La cantidad considerablemente baja de reactantes requeridos es frecuentemente citado como una ventaja aunque esto es fuertemente dependiente del método. Otra de las ventajas es que la fase sólida puede ser utilizada muchas veces. (Rivas, *et al*, 2003).

Las resinas de intercambio iónico y quelantes son muy importantes para la unión metal-ligante debido a su hidroficidad, accesibilidad y alta capacidad, pero la síntesis de un polímero con un mayor grado de selectividad puede ser importante para otro tipo de aplicaciones.

Sin embargo debido a que se encuentran en un amplio intervalo de materiales y métodos de síntesis, no es sorprendente que la forma física del intercambiador quelante pueda variar desde un material muy duro a un suave gel. (Rivas *et al*, 2003)^a.

Con respecto a las bajas concentraciones y la manipulación de grandes volúmenes de soluciones acuosas, los procesos de extracción no son económicos y los procesos de precipitación requieren la adición de cantidades de compuestos químicos relativamente grandes.

Mientras que las aplicaciones de adsorción o intercambio en sólidos son preferibles. Esto hace que el uso de intercambiadores para la separación de metales pesados sea muy atractivo. (Rivas *et al*, 2003).

Debido a la naturaleza quelante de los iones metálicos, las resinas quelantes son ampliamente usadas en la preconcentración, separación, recuperación y en la hidrometalurgia de iones metálicos, en la cual varios grupos quelantes han sido incorporados y fijados a la matriz polimérica. La síntesis de tales polímeros funcionalizados ha sido lograda ya sea usando polimerización o simplemente principios de funcionalización. (Rivas *et al*, 2006).

Los polímeros son compuestos de alto peso molecular, constituidos por unidades básicas denominados monómeros. Estos polímeros pueden ser de origen natural como la celulosa, quitina, almidón o sintéticos tales como poliaminas, poliacrilamida, ácido poli acrílico. Los polímeros pueden ser insolubles en agua y solventes orgánicos, esto es resinas, o también solubles en agua. (Rivas, 2004).

Los polímeros sintéticos son químicamente mucho más simples que los biopolímeros, debido a que las unidades monoméricas tienden a ser más pequeñas, simples y moléculas económicas. Sin embargo hay una inmensa diversidad de estructuras y propiedades de los polímeros sintéticos dependiendo de la estructura del monómero y de las condiciones de reacción usadas para la polimerización. Estos polímeros pueden ser clasificados de muchas formas: por el método de síntesis, por la estructura, por las propiedades físicas, por su uso y unos pocos por el nombre. (Mc Murry, 1992).

Una resina quelante es un sólido con estructura mayoritariamente orgánica que contiene grupos activos, ya sean cargados o neutros los cuales interactúan con los iones metálicos a través de enlaces coordinados. (Quilodrán, 2002). Las propiedades complejantes de una función ligante están determinadas por una variedad de características estructurales del entorno del soporte polimérico como la naturaleza de la cadena principal, naturaleza del agente entrecruzador, grado de entrecruzamiento, separación de la función ligante de la cadena principal y además deben poseer una estructura que permita una adecuada difusión del (los) ión (es) hacia el sitio de cambio o coordinación, fenómeno que depende de la extensión del grado de hinchamiento, solvatación, del tamaño del poro efectivo, del volumen del poro y de la estabilidad química y mecánica de las resinas en las condiciones particulares de trabajo (Rivas, 2004). Las posibles aplicaciones de resinas quelantes en la química de los metales está en parte limitada por el hecho que el equilibrio de distribución de los iones metálicos entre la solución y la fase de la resina depende fuertemente de la fase de la resina y de la condición y composición de la solución. (Quilodrán, 2002).

Las resinas son agentes de intercambio iónico o acomplejantes de iones metálicos, insolubles en agua. Sus propiedades de retención se han estudiado frente a iones metálicos a diferentes pH. (Quilodrán, 2002).

Las propiedades deseables de estos materiales son la alta capacidad de retención para el metal de interés, alta selectividad, cinética rápida, alta fuerza mecánica y dureza de la partícula. (Quilodrán, 2002).

La aplicación analítica de los polímeros quelantes depende de muchos factores. Normalmente un ion metálico existe en agua de mar como un ion hidratado o como una especie compleja en asociación con varios aniones, el cual tiene poca o ninguna tendencia a ser transferido a un polímero quelante. La naturaleza de la especie ion metálico es fundamental en el sistema de extracción. También muy significativa es la naturaleza del grupo funcional y/o átomos donadores capaces de formar complejos con los iones metálicos en solución y es lógico clasificar los polímeros quelantes sobre esta base. (Quilodrán, 2002).

Los átomos de los grupos funcionales capaces de formar anillos quelatos incluyen oxígeno, nitrógeno y azufre. El nitrógeno puede estar presente en una amina primaria, secundaria o terciaria, en grupos como nitro, nitroso, azo, diazo, nitrilo, amida, entre otros. El oxígeno está usualmente en la forma de grupos fenólicos, carbonilos, carboxílicos, hidroxílicos, y algunos otros. El azufre en la forma de grupo tiol, tioeter, tiocarbamato, etc. (Quilodrán, 2002).

Los métodos de acomplejamiento polímero-metal pueden clasificarse en diferentes grupos de acuerdo a la posición ocupada por el metal, el cual está decidido por el método de preparación. Los métodos incluyen complejación entre una función ligando fijada sobre una matriz polimérica y el ion metálico, reacción de un ligando multifuncional con el ion metálico y polimerización de un monómero que contiene metal. (Quilodrán, 2002).

Generalmente, la reacción de un ligando polimérico con un ion metálico es un complejo metálico estable, en el cual permanece vacante un sitio de coordinación y resultan diferentes estructuras que pueden ser agrupadas en complejos polímero-metal lateral y puente inter/intramolecular. (Quilodrán, 2002).

Resinas quelantes comerciales se han usado principalmente en aplicaciones analíticas, especialmente en la preconcentración de elementos traza desde soluciones diluidas en las que no son posibles las determinaciones analíticas. (Quilodrán, 2002).

De acuerdo a lo anterior, el presente trabajo tiene por objetivo general estudiar la retención de iones metálicos para la resina Poli-4-vinilpiridina en muestras de agua de mar artificial y agua de mar natural proveniente de la zona costera de Valdivia, Región de los Ríos, a fin de establecer su posible utilización en la remoción y determinación de iones metálicos en dichas aguas.

OBJETIVOS.

OBJETIVOS GENERALES.

- Estudiar la retención de iones metálicos en muestras de agua provenientes de la zona costera de Valdivia, a fin de establecer su posible utilización en la remoción de estos iones en dichas aguas.
- Preconcentración y determinación de bajas concentraciones de metales en muestras de agua.
- Validación del método de concentración.

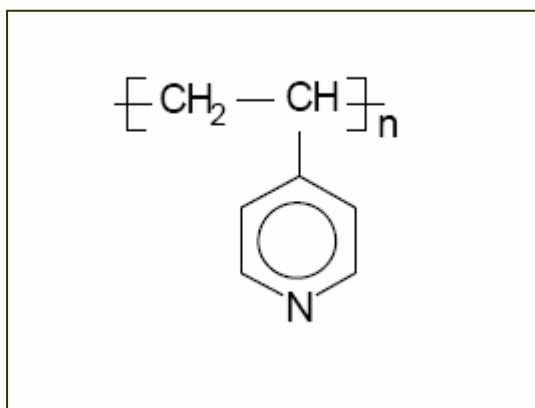
OBJETIVOS ESPECIFICOS.

- Determinar los % de retención de cada ion por el polímero Poli-4-Vinilpiridina.
- Recolectar muestras de agua salada para su posterior análisis.
- Determinar la concentración de iones en muestras de agua salada utilizando el método de preconcentración en columna.

HIPOTESIS.

La concentración de metales traza en agua de mar es del orden de $\mu\text{g/L}$ (partes por billón). La concentración típica de los niveles traza encontrados en agua de mar es de 0,5 a 2,5 $\mu\text{g/L}$, por lo tanto es necesario preconcentrar estos analitos antes de su cuantificación analítica final. (Quilodrán, 2002). Las bajas concentraciones determinan que la metodología requiere de condiciones y equipos altamente sensibles y sofisticados. La mayor parte de los equipos analíticos se encuentran bajo el límite de detección de la concentración de metales traza en agua de mar. El contenido de metales en agua de mar se puede determinar en forma total, o separar los metales que se encuentran en la fracción disuelta de aquellos unidos a la fracción particulada. Este ejercicio requiere de un mayor trabajo y un aumento en la sensibilidad de los instrumentos de medición. (Ahumada, R.; Gerli, L.; Sánchez, I.; Fernández, E. 2006).

Considerando que la resina Poli-4-vinilpiridina (fig.1) presenta en su estructura ligandos monodentados, los cuales tienen una alta afinidad por el Hg(I), Cd(II), Zn(II) y otros iones metálicos de transición dependiendo del pH de la solución, se postula que dicho polímero tiene la capacidad para pre-concentrar metales en muestras de agua para su cuantificación por espectrofotometría de absorción atómica en llama.

Figura 1: Poli-4-vinilpiridina

MATERIALES Y METODOS.

Las distintas etapas de la parte experimental se desarrollan en forma secuencial, ya que el resultado de cada etapa sirve de base para la siguiente.

Polímero Poli-4-Vinilpiridina (4-PVPY) tamaño > 250 μm .

Sílica gel.

Solución de EDTA 0,05 M.

Solución de NaOH diluida.

Agua desionizada (ultra pura o Mellipore).

Soluciones estándares de 1ppm de Níquel, Cadmio, y Cobre, y 2ppm de Plomo.

Solución de agua de mar artificial.

Muestra de agua de mar natural.

Equipo de Filtración.

Bureta de 50 mL y todo material de laboratorio necesario para llevar a cabo este trabajo (vasos precipitados, varilla de agitación, matraz aforado, tubos de ensayo, gradillas, etc).

PREPARACION DE LA COLUMNA.

La columna se prepara utilizando una bureta de 50 mL con lana de vidrio en el fondo para sostener la resina. Se agrega la cantidad de 0,75 g de resina Poli-4-vinil piridina y 2,25 g de sílica gel, es decir, una mezcla de 25/75 respectivamente, con lo cual se forma una columna de aproximadamente 5 cm de resina. La resina utilizada en este estudio tiene un tamaño de partícula $> 250 \mu\text{m}$.

Después de cada utilización, la resina se lava primero con un poco de solución eluente, y luego con abundante agua desionizada para asegurarse de sacar por completo los iones que aun pudieran quedar retenidos en la columna.

PREPARACION DE SOLUCIONES.

Las soluciones de cada ion metálico se preparan de la siguiente forma:

Se preparan 30 mL de cada solución a partir de una solución de 50 ppm, se toma la alícuota correspondiente y se completa a volumen con agua desionizada Millipore de manera de obtener una solución de Ni, Cu y Cd de 1 ppm, y Pb de 2 ppm.

También se prepara una solución estándar de EDTA 0,05 M, con la cual se eluirá cada uno de los iones retenidos en la columna. Para esto se pesan aproximadamente 18,6 g de EDTA PM=372,24 g y se disuelve en agua desionizada, diluyendo hasta completar un volumen de 1000 mL en un matraz aforado.

Esta solución se basicifica con una solución de NaOH 0,1 M con lo cual se ajusta el pH a 8.

PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES.

Para realizar la curva de calibración se prepararon estándares para Cd, Cu, Ni, y Pb.

Estándar de Cd: se preparan tres estándares, de las siguientes concentraciones: 0,05 ppm; 0,1 ppm y 0,20 ppm a partir de un estándar de Cd 5 ppm.

- **Estándar 1 (0,05 ppm):** se toman 300 μ L de solución de Cd 5 ppm y se completa a 30 mL con solución de EDTA 0,05 M.
- **Estándar 2 (0,1 ppm):** se toman 600 μ L de solución de Cd 5 ppm y se completa a 30 mL con solución de EDTA 0,05 M.
- **Estándar 3 (0,20 ppm):** se toman 1200 μ L de solución de Cd 5 ppm y se completa a 30 mL con solución de EDTA 0,05 M.

Estándar para Cu, Ni y Pb: se preparan todos en un mismo tubo de ensayo.

Se preparan tres estándares cuyas concentraciones son 0,5 ppm- 1 ppm-2 ppm, a partir de una solución de 50 ppm.

- **Estándar 1 (0,5 ppm)** se toman 300 μ L de solución de Cu-Ni de 50 ppm y 300 μ L de solución de Pb de 50 ppm, y se completa a 30 mL con solución de EDTA 0,05 M.
- **Estándar 2 (1 ppm)** se toman 600 μ L de solución de Cu-Ni de 50 ppm y 600 μ L de solución de Pb de 50 ppm, y se completa a 30 mL con solución de EDTA 0,05 M.
- **Estándar 3 (2 ppm)** se toman 1200 μ L de solución de Cu-Ni de 50 ppm y 1200 μ L de solución de Pb de 50 ppm, y se completa a 30 mL con solución de EDTA 0,05 M.

PREPARACION DE AGUA DE MAR ARTIFICIAL.

Se disuelven 28,05 g de NaCl (p.a.), 9,02 g de $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (p.a.) y 0,0450 g de NaHCO_3 con agua desionizada, a esta solución se le añaden los metales de la siguiente manera:

Cd: se adicionan 4 mL a partir de una solución 0,98 ppm.

Ni: se adicionan 0,4 mL a partir de una solución 51,37 ppm.

Cu: se adicionan 0,4 mL a partir de una solución 47,53 ppm.

Pb: se adicionan 1 mL a partir de una solución 20,01 ppm.

Es decir, se adiciona 3,92 μg de Cd; 20,55 μg de Ni; 19,01 μg de Cu y 20,01 μg de Pb.

A continuación se afora con agua desionizada en matraz aforado de 1 L. (Rivas *et al.* 2003)^a.

ANALISIS PRELIMINARES

Para realizar el análisis de cada ion se hacen pasar a través de la columna:

- 5 mL de solución de Cu 1 ppm
- 5 mL de solución de Pb 2 ppm
- 10 mL de solución de Ni 1 ppm
- 1 mL de solución de Cd 1 ppm

Luego del contacto con la resina se recolecta esta solución en tubos de ensayo de 10 mL y se eluye luego cada solución con 50 mL de solución de EDTA 0,05 M, agregando en porciones de 10 mL y recolectándolas en 5 tubos diferentes, numerados del 1 al 5.

Este mismo análisis se realiza nuevamente, pero esta vez por triplicado y variando los volúmenes del Pb a 2,5 mL y el Ni a 5 mL, Cu y Cd se mantienen igual. Además esta vez cada uno de estos volúmenes se afora en matraz de 250 mL y se pasa toda esta solución a través de la columna para luego tomar una muestra de 20 mL, correspondiente al tubo muestra, finalmente se agregan 3 porciones de 20 mL de EDTA, que corresponden a los tubos 1, 2 y 3.

Todo el material utilizado en los ensayos es lavado con solución al 5% de ácido nítrico y se deja en estufa por 24 horas a 60 °C, para asegurarse de que todo metal adherido a las paredes del material sea disuelto y arrastrado en solución, luego se lava con abundante agua y agua desionizada.

También la columna es lavada después de pasar una muestra, primero con EDTA para asegurarse de arrastrar todo el metal que quedara aun retenido y, luego con abundante agua desionizada antes de pasar la siguiente muestra.

ANALISIS DEL AGUA DE MAR ARTIFICIAL.

Se toman 250 mL de la solución de agua de mar artificial, y se pasan a través de la columna, después del contacto con la resina, se toman 20 mL que corresponden al tubo muestra y posteriormente se eluye el metal retenido con cuatro porciones de 20 mL de EDTA 0,05 M. que corresponden a los tubos 1 a 4. Este análisis se realiza por triplicado para cada ion para ver similitud entre los resultados, y asegurarse de que éstos son correctos.

ANALISIS DE IONES METALICOS EN AGUA DE MAR NATURAL.

Las muestras de agua de mar se recolectaron en el sector playa chica de Niebla (39° 52 min 24.3 seg S y 73° 23 min 58.4 seg O) y Los Molinos (39° 50 min 44 seg S y 73° 23 min 48.1 seg O) en la costa de Valdivia, Región de los Ríos. Las muestras de agua superficial, se tomaron en una botella de Cuarzo con armazón de Teflón con una vara inerte, dos réplicas en cada punto de muestreo. Posteriormente, las muestras fueron filtradas con filtro de 0,45 μm en un equipo de filtración de Teflón e inmediatamente llegadas al laboratorio, donde fueron almacenadas en botellas plásticas previamente lavadas con ácido nítrico al 5% a 4° C para su posterior análisis.

Para analizar el agua de mar se hicieron pasar 500 mL de cada muestra a través de una columna y luego se toma 20 mL desde la muestra eluida por la columna, que corresponde al tubo muestra, después se eluye el metal retenido en la columna con cuatro porciones de 20 mL de EDTA 0,05 M que corresponden a los tubos mar 1 a mar 4, este procedimiento se realiza para las dos réplicas de cada punto mencionado anteriormente.

RESULTADOS Y DISCUSION.

RETENCION DE IONES METALICOS A PARTIR DE SOLUCIONES DE CONCENTRACION CONOCIDA.

Tabla N° 3. Primer ensayo preliminar para ion Ni.

Tubos	µg recolectados desde la columna
Tubo Muestra	-----
Tubo N°1	7,66
Tubo N°2	3,55
Tubo N°3	0,25
Tubo N°4	-----
Tubo N°5	-----
Total de µg recolectados	11,46

La cantidad de Ni que pasa por la columna es 12,84 µg, los cuales provienen de una solución de Ni cuya concentración es 1,28 ppm.

Entonces: 12,84 µg -----100% retención.

11,46 µg -----X%

X= 89,3% de retención de Ni.

Tabla N° 4. Primer ensayo preliminar para ion Cu.

Tubos	µg recolectados desde la columna
Tubo Muestra	-----
Tubo N°1	4,41
Tubo N°2	0,49
Tubo N°3	-----
Tubo N°4	-----
Tubo N°5	-----
Total de µg recolectados	4,90

La cantidad de Cu que pasa por la columna es 5,35 µg, los cuales provienen de una solución de Cu cuya concentración es 1,07 ppm.

Entonces: 5,35 µg -----100% retención.

4,90 µg -----X%

X= 92,0% de retención de Cu.

Tabla N° 5. Primer ensayo preliminar para ion Cd.

Tubos	µg recolectados desde la columna
Tubo Muestra	-----
Tubo N°1	0,45
Tubo N°2	0,44
Tubo N°3	-----
Tubo N°4	-----
Tubo N°5	-----
Total de µg recolectados	0,89

La cantidad de Cd que pasa por la columna es 0,91 µg, los cuales provienen de una solución de Cd cuya concentración es 0,91 ppm.

Entonces: 0,91 µg -----100% retención.

0,89 µg -----X%

X= 97,8% de retención de Cd.

Tabla N° 6. Primer ensayo preliminar para ion Pb.

Tubos	µg recolectados desde la columna
Tubo Muestra	-----
Tubo N°1	6,42
Tubo N°2	2,46
Tubo N°3	0,57
Tubo N°4	0,26
Tubo N°5	-----
Total de µg recolectados	9,71

La cantidad de Pb que pasa por la columna es 10,38 µg, los cuales provienen de una solución de Pb cuya concentración es 2,08 ppm.

Entonces: 10,38 µg -----100% retención.

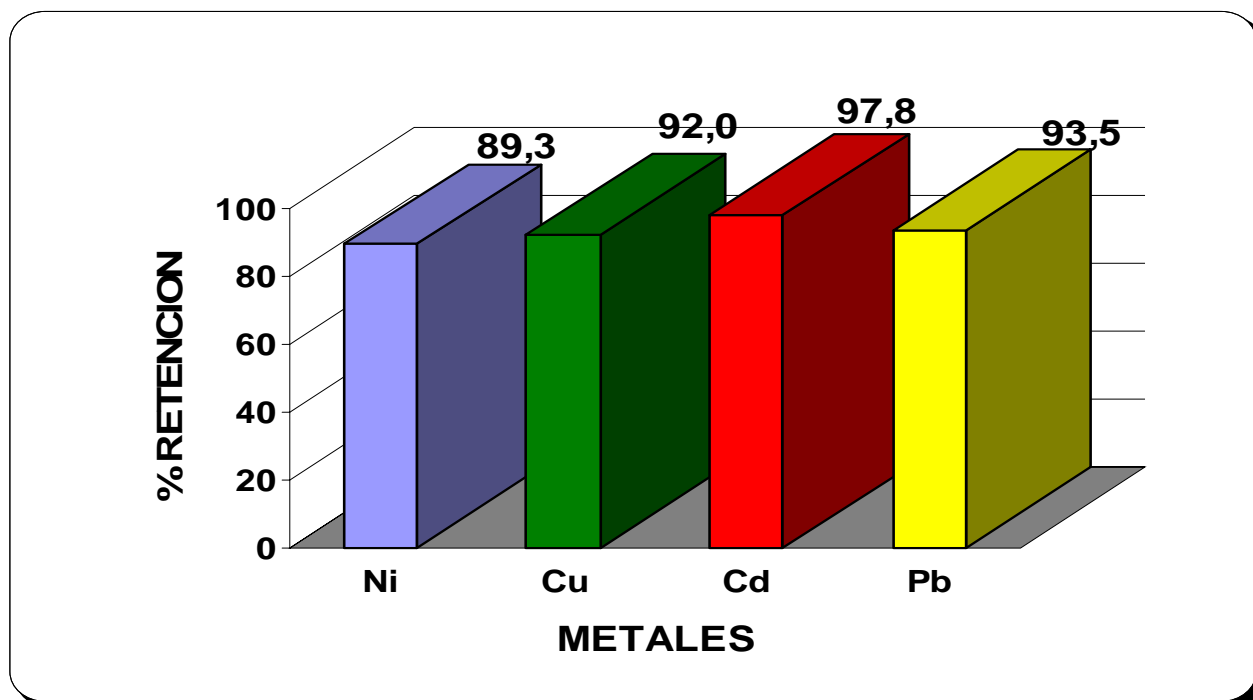
9,71 µg -----X%

X= 93,5% de retención de Pb.

Tabla N° 7. Resultados primer ensayo preliminar

	Ni	Cu	Cd	Pb
µg que pasan por la columna	12,84	5,35	0,91	10,38
µg recolectados desde la columna	11,46	4,90	0,89	9,71
% de retención	89,3	92,0	97,8	93,5

GRAFICO N° 1. RESULTADO PRIMER ENSAYO PRELIMINAR



Como se puede apreciar en el gráfico N° 1, la resina Poli-4-vinilpiridina presenta valores de retención muy altos para todos los metales analizados.

El ion Cd fue el que presentó el porcentaje más alto con un valor de 97,8% de retención.

El ion que presentó el valor más bajo fue el Ni con un 89,3% de retención.

Tabla N° 8 Resultados segundo ensayo preliminar.

	Ni	Cu	Cd	Pb
µg que pasan por la columna	5,90	5,40	0,96	5,30
µg recolectados	5,59	4,87	0,79	3,84
desde la columna	5,79	4,96	0,81	4,55
Promedio de µg recolectados	5,69	4,92	0,80	4,20
Desviación Estándar	0,14	0,06	0,01	0,50
% de retención	96,4	91,1	83,3	79,2

La cantidad de Ni que pasa por la columna es 5,90 µg, los cuales provienen de una solución de Ni cuya concentración es 1,18 ppm.

Entonces: 5,90 µg -----100% retención.

5,69 µg -----X%

X= 96,4% de retención de Ni.

La cantidad de Cu que pasa por la columna es 5,40 µg, los cuales provienen de una solución de Cu cuya concentración es 1,08 ppm.

Entonces: 5,40 µg -----100% retención.

4,92 µg -----X%

X= 91,1% de retención de Cu.

La cantidad de Cd que pasa por la columna es 0,96 μg , los cuales provienen de una solución de Cd cuya concentración es 0,96 ppm.

Entonces: 0,96 μg -----100% retención.

0,80 μg -----X%

X= 83,3% de retención de Cd.

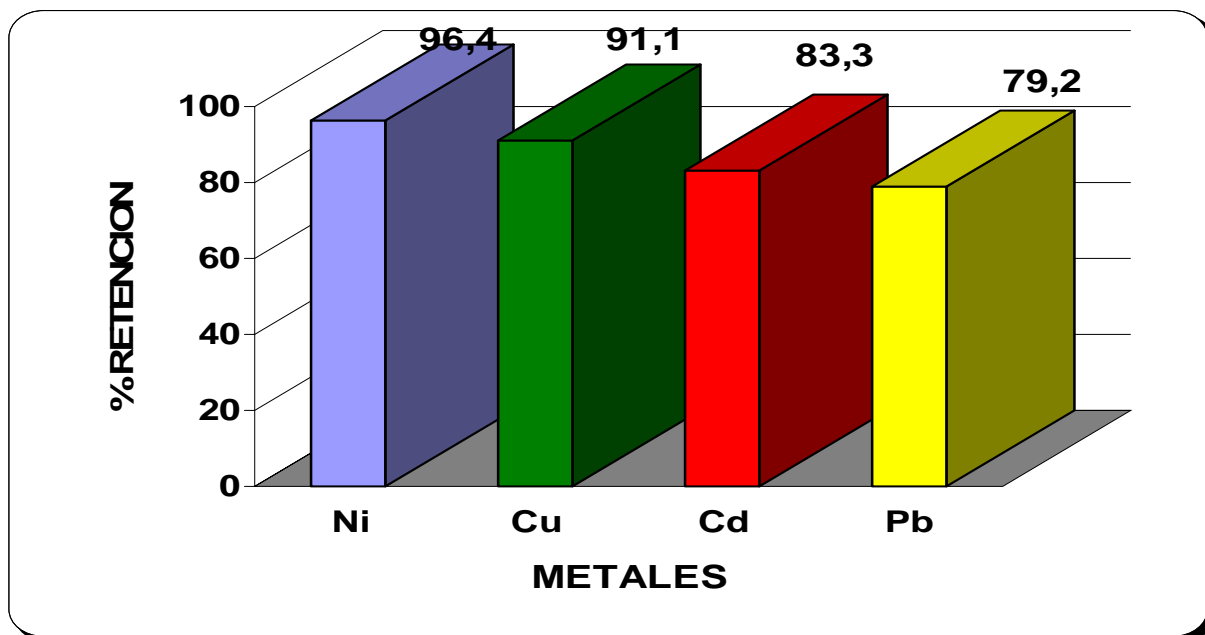
La cantidad de Pb que pasa por la columna es 5,30 μg , los cuales provienen de una solución de Pb cuya concentración es 2,12 ppm.

Entonces: 5,30 μg -----100% retención.

4,20 μg -----X%

X= 79,2% de retención de Pb.

GRAFICO N° 2. RESULTADO SEGUNDO ENSAYO PRELIMINAR



Como se aprecia en el gráfico N°2, los porcentajes de retención siguen siendo bastante altos para todos los metales estudiados, sin embargo, llama la atención que solamente el Cu sigue manteniendo un porcentaje de retención muy similar al obtenido en el primer ensayo.

Tabla N° 9 Resultados del ensayo en agua de mar artificial.

	Ni	Cu	Cd	Pb
µg que pasan por la columna	5,14	4,75	0,98	5,00
µg recolectados desde la columna	0,75 0,59 0,71	4,01 4,58	0,30 0,35 0,35	2,31 3,02 2,83
Promedio de µg recolectados	0,68	4,30	0,33	2,72
Desviación Estándar	0,08	0,40	0,03	0,36
% de retención	13,3	90,5	33,6	54,4

La cantidad de Ni que pasa por la columna es 5,14 µg, los cuales provienen de la solución artificial.

Entonces: 5,14µg-----100% retención

$$\frac{0,68 \mu\text{g}}{5,14 \mu\text{g}} = \frac{X\%}{100\%}$$

X= 13,3% de retención de Ni.

La cantidad de Cu que pasa por la columna es 4,75 µg, los cuales provienen de la solución artificial.

Entonces: 4,75µg-----100% retención

$$\frac{4,30 \mu\text{g}}{4,75 \mu\text{g}} = \frac{X\%}{100\%}$$

X= 90,5% de retención de Cu.

La cantidad de Cd que pasa por la columna es 0,98 μg , los cuales provienen de la solución artificial.

Entonces: 0,98 μg -----100% retención

$$\frac{0,33 \mu\text{g}}{0,98 \mu\text{g}} = \frac{X\%}{100\%}$$

X= 33,6% de retención de Cd.

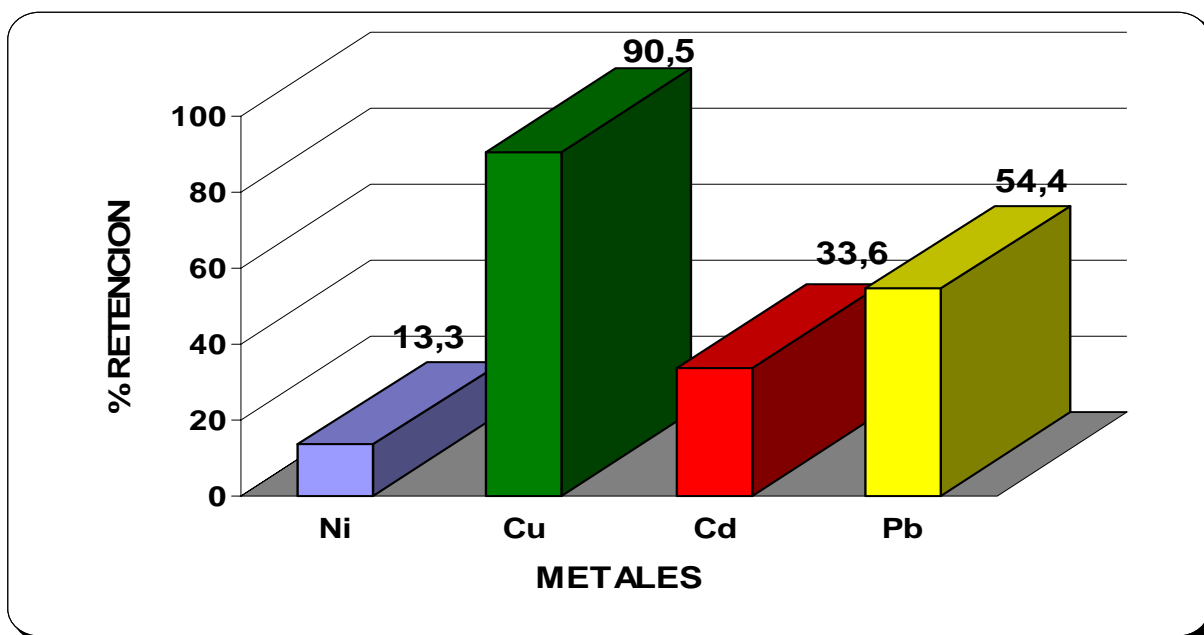
La cantidad de Pb que pasa por la columna es 5,00 μg , los cuales provienen de la solución artificial.

Entonces: 5,00 μg -----100% retención

$$\frac{2,72 \mu\text{g}}{5,00 \mu\text{g}} = \frac{X\%}{100\%}$$

X= 54,4% de retención de Pb.

GRAFICO N° 3 RESULTADO ENSAYO AGUA DE MAR ARTIFICIAL



De los resultados obtenidos en el ensayo en agua de mar artificial podemos decir que la resina Poli-4-vinilpiridina sirve solamente para retener Cu en las condiciones estudiadas, debido a que se sigue manteniendo el mismo porcentaje de retención para este metal (90,5%) cuando los iones Pb, Ni y Cd están incluidos en la solución, estos últimos iones presentan porcentajes de retención muy bajos.

Como los porcentajes de retención para los restantes iones Pb, Ni y Cd no son significativos, en el estudio que continúa en agua de mar natural se determinará solamente el ion Cu.

RETENCION DE IONES METALICOS EN AGUA DE MAR NATURAL.

En esta etapa del estudio se determinó por la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica la concentración de ion Cu que presentan las muestras de agua de mar obtenidas tanto en Los Molinos como en Niebla, mediante el método de preconcentración en columna, dado que la resina Poli-4-vinilpiridina ha demostrado tener esta capacidad. (Speerling & Barh, 1997).

Tabla N° 10 Ensayo para ion Cu en agua de mar natural.

Tubos	Ensayo A	Ensayo B	Promedio	Desviación Estándar	Concentración de Cu
µg recolectados Los Molinos	0,0046	0,0058	0,0052	0,00085	11,0 ppb
µg recolectados Niebla	0,0039	0,0050	0,0045	0,00078	10,0 ppb

Al analizar por el método de Speerling & Barh la retención de iones metálicos en muestras de agua de mar natural, se observa solamente la presencia de ion cobre, lo que demuestra que es el metal que se encuentra en mayor cantidad, porque a pesar de que no se obtienen buenos resultados para los otros iones, estos igual se analizan en las muestras de agua de mar natural, sólo que no se advierte su presencia. Probablemente estén bajo el límite de detección del equipo.

A continuación se compararán estos resultados usando la técnica de Speerling & Barh (1997) la cual fue modificada en el Laboratorio de elementos traza y nutrientes (Instituto de Química, UACH).

METODOLOGÍA DE TRATAMIENTO DE MUESTRAS DE AGUA DE MAR.

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA EL ANÁLISIS QUÍMICO EN HORNO GRAFITO.

Los reactivos utilizados en el tratamiento de las muestras y preparación de los estándares fueron ultra puros, y el agua utilizada fue desionizada.

Acido Nítrico (HNO_3), Suprapur, Merck, $d=1,4 \text{ g/mL}$

APDC (Amonio Pirrolidona Ditiocarbaminato)

DDDC (Dietilamonio-N,N-dietilditiocarbaminato), Arquimed

Solución de Amonio (25%), Merck.

PREPARACION DE BUFFER CITRATO.

Se disuelven 62,5 g de Diamonio hidrógeno citrato en 125 mL de agua desionizada, adicionando 60 mL de solución de amonio, calentando a alrededor de 45°C y completando a 250 mL con agua desionizada. Aparte se disuelven 2 g de Amonio Pirrolidona Ditiocarbaminato (APDC) y 2 g de Dietilamonio-N,N-dietilditiocarbaminato (DDDC) en la solución buffer citrato (calentamiento moderado) y completar a 100 mL de solución. Finalmente, se realiza un procedimiento de limpieza de la solución, por tres veces, agitando con CCl_4 por 20 minutos y antes de separar en un embudo de decantación de Teflón se espera 20 minutos. Esto se hace para extraer los posibles metales que pudiera tener el buffer, se espera durante 20 minutos para asegurarse de que las fases estén bien separadas.

PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES DE Cu PARA ANALISIS A LA LLAMA.

Solución	Concentración (ppm)	Volumen tomado (mL)		
		Solvente	Solución 50 ppm Cu	HNO ₃ Conc.
Estándar 1	0,5	26,7	0,3	3
Estándar 2	1,0	26,4	0,6	3
Estándar 3	2,0	25,8	1,2	3

La técnica de Speerling & Barh consiste en tomar un volumen de 50 ml de agua de mar en duplicado extrayéndole los iones metálicos del tipo M (II) a pH controlado, con 2 ml de una solución extractante consistente en una mezcla de agentes quelantes Amonio pirrolidona ditiocarbaminato (APDC) – Dietilamonio-N,N-dietilditiocarbaminato (DDDC) en n-hexano, una vez separada la fase orgánica conteniendo los iones metálicos acomplexados, se liberan con ácido nítrico concentrado suprapur a 1 ml de solución acuosa. Finalmente, se hace la identificación y cuantificación de Cu.

El análisis de estas muestras se realizó mediante la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) en su modalidad llama, debido a que la muestra fue concentrada 37,5 veces por lo que no requirió ser medida en horno de grafito.

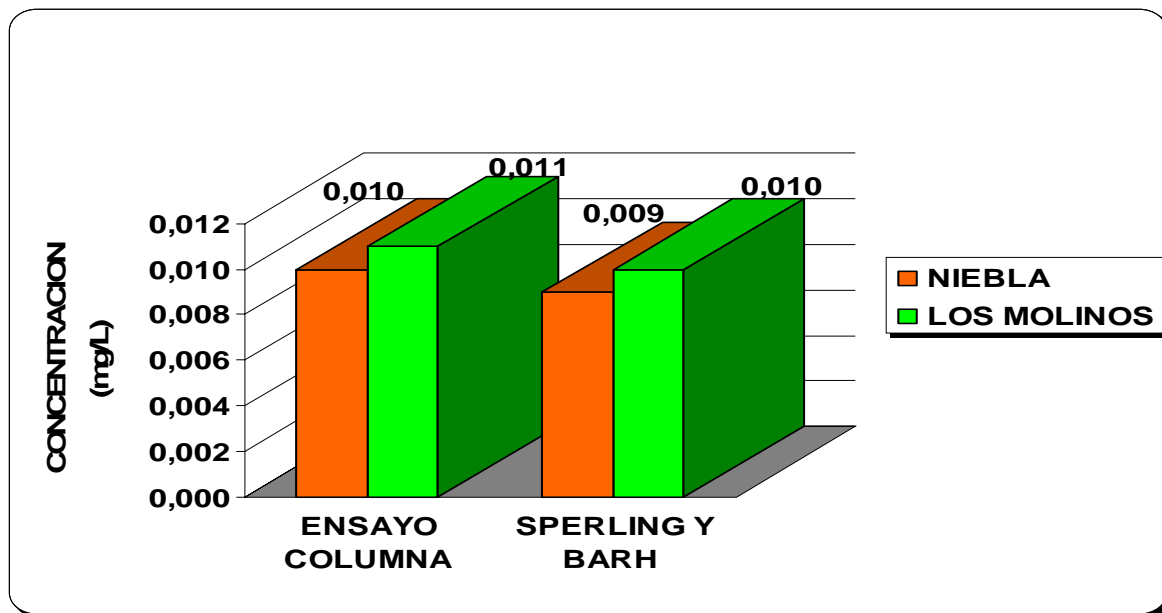
Tabla N° 11 Concentración de Cu en Los Molinos.

TUBOS	Concentración de Cobre (mg/L)
Tubo N°1	0,0101
Tubo N°2	0,0100
Concentración Promedio (mg/L)	0,010

Tabla N° 12 Concentración de Cu en Niebla.

TUBOS	Concentración de Cobre (mg/L)
Tubo N°1	0,0087
Tubo N°2	0,0092
Concentración Promedio (mg/L)	0,009

GRAFICO N° 4.- COMPARACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE COBRE EN NIEBLA Y LOS MOLINOS



El valor obtenido en Los Molinos es de 10 ppb y en Niebla es 9,0 ppb.

Al comparar los valores obtenidos mediante la técnica de Sperling & Barh con los valores obtenidos mediante la preconcentración en columna, vemos que son valores muy similares, por lo que se acepta parcialmente la hipótesis planteada en este trabajo, puesto que no se pudo obtener buenos resultados para todos los metales analizados simultáneamente como esperábamos.

Las diferencias de la capacidad de adsorción de los iones metálicos pueden ser atribuibles a sus diferentes tamaños (ion hidratado) y al tipo de unión con el ligando que estaría determinado por el tipo de átomo o grupo presente, a mayor abundancia de un metal en comparación con otro de los que están en el estudio, entre otras causas.

Estudios realizados por otros autores en ocasiones anteriores y relacionados con el tema señalan lo siguiente:

Quilodrán, B. (2002). Sintetizó, caracterizó y aplicó cuatro resinas con capacidad extractante, entre ellas la resina Poli-4-vinilpiridina, para preconcentrar los iones Cd, Pb, Cu y Ni en muestras de agua de mar artificial, mediante el método de Batch. Luego también estudió las propiedades extractantes utilizando aguas costeras de la Bahía de Puerto Montt. La elución de los iones se realiza con ácido nítrico 4M. El estudio se realiza considerando las siguientes variables entre otras: **efecto del pH**, el cual varía entre 6 y 8, en este caso el mayor % de retención se obtiene para el Cd en los tres valores de pH, con un 96%, 86% y 89% respectivamente, mientras que el menor valor se obtiene para el Ni con un 38% a pH 6, pero en términos generales se obtiene el mayor porcentaje de retención a pH 8 para todos los iones considerados en este estudio; **efecto de la salinidad**, en este caso la capacidad de adsorción del ion Cd es la única que no se ve afectada manteniendo un % de retención por sobre el 80%, mientras que en los restantes, a mayor salinidad se aprecia una considerable disminución en la capacidad de retención, la que no supera el 50%; **efecto de la mezcla cuaternaria**, se aprecia el mismo efecto que cuando aumenta la temperatura, mostrando una diferencia en la capacidad de adsorción de más de un 10% para el cobre; **efecto de la temperatura**, sólo para el ion cobre se aprecia un aumento significativo en la retención a medida que aumenta la temperatura, que va desde 50% a 62% de retención, para los otros iones la temperatura no es un factor importante que modifique la capacidad de retención.

Kumar et al. (2000). Sintetizaron una resina quelante estable entre el o-aminofenol unido covalentemente al anillo bencénico de la resina poliestireno-divinilbenceno, Amberlite XAD-2 a través del grupo azo (-N=N-). Esta resina ha sido usada para preconcentrar Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) y Pb(II) previo a su determinación por espectrometría de absorción atómica a la llama. Los valores óptimos de pH por el método Batch para la adsorción cuantitativa para el Cobre están entre 6,2- 7,4; Cadmio 5,6- 7,2; Cobalto 5,6- 9,0; Níquel 6,0- 9,0; Zinc 5,7- 7,0 y Plomo 5,0- 6,0. Estos metales son eluidos con HNO₃ 4,0 M. La máxima retención fue de 96-98% en el caso de Cobre, Cadmio, Cobalto, Níquel y Zinc pero sólo 91% en el caso del Plomo. La capacidad de adsorción de la resina fue de 3,37- 3,42- 3,29- 3,24- 2,94 y 3,32 mg de metal/ g de resina, respectivamente, para Cu, Cd, Co, Ni, Zn y Pb respectivamente. Los metales alcalinos y alcalino-térreos presentes en estas muestras no afectan la retención cuando están presentes 250 veces en exceso.

También se realizó un test de reusabilidad de la resina, la variación en los resultados fue de un 2-3% para todos los iones metálicos, es decir, la capacidad de la resina se mantiene prácticamente constante después de repetidos usos por más de quince veces.

En comparación con estos estudios, los resultados obtenidos en el presente trabajo fueron:

Metales	µg de metal/g de resina	Mol de metal/ Mol resina
Pb	7,07	3,81 x 10⁻⁶
Ni	7,87	1,50 x 10⁻⁵
Cu	7,20	1,27 x 10⁻⁵
Cd	1,28	1,27 x 10⁻⁶

Rivas *et al.* (2003)^b. Estudiaron la capacidad de retención entrecruzando los polímeros Poli-4-vinilpiridina y Acido Poliacrílico, los que fueron obtenidos por polimerización radical. La resina Poli-4-vinilpiridina muestra una estructura monodentada, en cambio el Acido Poliacrílico a pH básico existe básicamente como anión acrilato, el cual contiene grupos terminales carboxilos o forma puentes actuando como ligandos mono o bidentados.

La capacidad de retención se estudió en soluciones salinas artificiales y en agua de mar natural. Los metales estudiados fueron Cu(II), Pb(II), Cd(II) y Ni(II).

Los efectos estudiados fueron pH, tiempo de contacto de la resina con la solución, cantidad de adsorbente, temperatura y salinidad. Los iones fueron analizados en el filtrado por espectrometría de absorción atómica. El eluente fue HNO₃ 4M.

El tamaño de partícula utilizado fue entre 180 y 250 μm .

Poli-4-vinilpiridina tiene alta afinidad para los iones como el Hg(I), Cd(II), Zn(II) y otros metales de transición, dependiendo del pH de la solución. Por su parte la interacción del Acido Poliacrílico con los iones metálicos puede ser con uno, dos, tres o cuatro grupos ligandos carboxilatos formando un complejo polímero-metal, el cual puede ser intra o inter polímero.

La resina Poli-4-vinilpiridina mostró altos valores de retención para Cd(II) > 80% para los tres valores de pH estudiados, para los otros metales la afinidad es baja.

Acido Poliacrílico muestra alta retención a pH 8 con un 70% para Ni(II), 74% para Pb(II), 88% para Cd(II) y 87% para Cu. Las diferencias en la capacidad de retención pueden ser atribuidas a los diferentes tamaños de los iones hidratados y al tipo de unión entre el ligando y el metal.

Las resinas muestran una capacidad de retención independiente de la cantidad de polímero cuando se mantiene constante la concentración de los iones, excepto para el Cd con la resina Acido Poliacrílico donde se observó una disminución del 10%. Esto podría ser explicado debido al uso de bajas concentraciones cercanas al límite de detección.

Con respecto a la salinidad, Poli-4- vinilpiridina muestra un efecto importante para Ni (II), Pb(II) y Cu(II), pero no afecta la capacidad de retención del Cd(II).

Un incremento en la salinidad de 28 a 35% disminuye ampliamente la retención de Ni(II) y Pb(II), lo cual podría indicar que el equilibrio podría estar favoreciendo el intercambio del protón por los iones sodio. Los resultados en agua de mar artificial y natural son similares para ambas resinas.

Rivas *et al.* (2005). Sintetizaron por polimerización radical y caracterizaron por espectroscopia infra rojo (FTIR) las resinas ácido poliacrílico (PAA) y poli[N-3-(dimetilamino) propil acrilamida-co-ácido acrílico](P(NDAPA-co-AA), este último presenta tres potenciales ligandos: grupo carboxilo, amino y amido. Estudiaron las propiedades de retención de estas dos resinas utilizando el método de Batch, los iones son cobre, plomo, cadmio y níquel contenidos en soluciones salinas y agua de mar natural. Los efectos estudiados son el pH, contacto en el tiempo, cantidad de adsorbente, temperatura y salinidad.

P (NDAPA-co-AA) es una resina multidentada a pH 8 y PAA es bidentada. A pH 8, P (NDAPA-co-AA) muestra una alta retención para plomo 88% y cadmio 83% , y PAA muestra una alta afinidad para cadmio 88% y cobre 87%. El impedimento estérico juega un rol muy importante en el comportamiento de retención de P (NDAPA-co-AA).

Estas resinas funcionan como buenos adsorbentes de iones metálicos desde mezclas, lo cual favorece su uso para el tratamiento de aguas contaminadas. Las diferencias en la retención puede atribuirse a las diferencias de tamaño (ion hidratado) y al tipo de unión con el ligando.

El efecto de la salinidad sobre la capacidad de retención muestra que ésta disminuye cuando la concentración de NaCl aumenta de 0,48 a 0,6 M, excepto en plomo para P (NDAPA-co-AA) y cadmio para PAA.

Los resultados en la capacidad de retención de las dos resinas para agua de mar natural son similares a los resultados de agua de mar artificial. Sólo el cobre muestra un comportamiento errático, debido a que la retención de este metal se ve ampliamente afectada cuando aumenta la concentración de sal, ya que los iones sodio compiten por los sitios de unión al ligando.

Para P (NDAPA-co-AA), la retención para las muestras que solo contenían cobre es alta (83-86%) comparada con las muestras de agua de mar artificial (61%). Esto indica que el efecto de los otros componentes del agua de mar natural favorece la interacción del ligando con el cobre. En el caso de las muestras que contienen cadmio y cobre, la retención de este último disminuye.

Tewari & Singh. (2001). Sintetizaron, caracterizaron y aplicaron la resina Amberlite XAD-2 modificada con pirocatecol para preconcentrar cadmio, cobalto, cobre, hierro, níquel y zinc y para determinar iones metálicos en muestras de agua natural de los ríos Ganges, Gomti y Yamuna en India. Se encontró que la capacidad de adsorción estaba en el intervalo de 0,023-0,092 mmol/g de resina.

Las determinaciones de los iones metálicos se hicieron con y sin adición estándar, los valores se obtuvieron restando la concentración del estándar agregado. La exactitud de los resultados del método directo y el de adición estándar informado por los autores antes mencionados indican la seguridad de los resultados del análisis de los metales en muestras de agua. Se informa para el río Yamuna la cantidad de 1458 $\mu\text{g/L}$ de cobre, 25 $\mu\text{g/L}$ de cadmio, 118 $\mu\text{g/L}$ de níquel, 61 $\mu\text{g/L}$ de cobalto, 374 $\mu\text{g/L}$ de hierro y 257 $\mu\text{g/L}$ de zinc.

Esta resina también se utilizó para determinar el contenido de cobalto en tabletas de multi-vitaminas (E. Merck, Mumbai, India). Se encontró la cantidad de 1,95 ($\mu\text{g/g}$ de tableta), con un promedio de seis determinaciones. El valor certificado en la tableta es 1,99 ($\mu\text{g/g}$ de tableta).

Tewari & Singh. (2002). Estudiaron cuatro matrices quelantes de Amberlite impregnadas con ácido cromotrópico, pirocatecol, ácido tiosalisílico naranja de xilenol para la preconcentración de plomo, las cuatro adsorbieron cuantitativamente el plomo a un pH entre 3 y 8 cuando la velocidad de flujo se mantiene entre 2,0 y 10 mL/ min. Se eluye con HNO_3 0,5 - 4,0 M en todas las resinas y el volumen de HNO_3 2,0 M fue óptimo entre 8,0 y 10,0 mL. El % de recuperación con HNO_3 es de 97% para la resina 1 y la adsorción es de 186,3 $\mu\text{mol/g}$ de resina a pH entre 3-8, y para las otras resinas el % de retención máximo ocurre a pH entre 4,0-7,5. la capacidad de adsorción está en el intervalo de 16 y 186 $\mu\text{mol/g}$ de resina y el tiempo medio de carga necesario para alcanzar el 50% de la capacidad de carga total ($t_{1/2}$) está entre 3,2 y 15,5 min. El fosfato como electrolito interfiere en la adsorción con el anaranjado de xilenol y en el ácido tiosalisílico.

El perfil de la adsorción de plomo para estas resinas refleja una buena accesibilidad a los sitios quelantes de la resina.

La reutilización de las resinas por el método Batch y en columna es parecida y en el caso de columna para las cuatro resinas se encontró que después de 12 ciclos de adsorción y desorción la capacidad de las matrices no varía más de un 2%.

Abou-El-Sherbini *et al.* (2002). Estudiaron el comportamiento de sílica modificada con N-propilsalicilaldimine, fue usado en la separación y preconcentración de Cd(II), Cr(III, VI), Cu(II), Mn(II, VII), Pb(II) de algunas muestras de agua natural. Las condiciones óptimas de separación de estos metales fueron pH 9,0-9,5; tiempo mayor o igual a 30 min.

Una concentración 2M de HNO₃ como eluente fue suficiente para obtener la máxima recuperación 95,5; 98,1; 98,1; 95,7; y 96,2% para Cd(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II) y Pb(II) respectivamente.

A pH bajo la resina muestra poca retención para los cinco iones, lo cual es atribuido a la incompleta ionización de los grupos ligantes, a pH 9,0 se obtiene la máxima retención excepto para Cr(III) y Pb(II) probablemente debido a la formación de compuestos aniónicos como CrO₂⁻ y PbO₂⁻² respectivamente.

También se prueba la recuperación con HCl y HNO₃ a pH 9,0. El HCl muestra una eficiencia relativamente mejor que el HNO₃, excepto en el caso del Cu(II) donde la recuperación fue baja. Esto puede ser atribuido a la formación de complejos aniónicos clorados con Cu(II), los cuales pueden ser enlazados al nitrógeno del grupo imino protonado del sustrato previamente sugerido al haber un pH < 4.

La presencia de iones como acetato, oxalato, nitrato, sulfato, fosfato, NH_4^+ , Mg^{2+} (200 mg/L) y Ca^{2+} (1000 mg/L) no afectan la recuperación para los iones estudiados, en cambio citrato y EDTA (200 mg/L) muestran una gran interferencia en la recuperación. Consecuentemente la materia orgánica presente en muestras de agua natural también interfiere por lo cual las muestras deben ser primeramente digeridas previo a los procesos de aplicación.

CONCLUSIONES.

La mayor capacidad de retención para la resina Poli-4-vinilpiridina en este estudio a pH 6,0 y temperatura ambiente para los iones metálicos individuales se encontró para el Cd con un 97,8% y la menor retención fue para el Ni con un 89,3%, estos valores cambian mucho cuando se hace el ensayo en forma individual, pero por triplicado, es así como el mayor porcentaje de retención lo presenta el Ni con un valor de 96,4% y el valor más bajo lo presenta el Pb con un 79,2%.

Cuando se realiza el ensayo en agua de mar artificial, los valores de retención son sorprendentes, la resina muestra una capacidad de retención insignificante para los iones Pb, Cd y Ni, mientras que para el ion Cu muestra un porcentaje de retención muy alto con un 90,5%, y que se mantuvo constante en todos los ensayos realizados. Con estos resultados obtenidos se asume que la resina presenta un 90,5% de retención para el ion Cu(II), y tomando como base este valor, se procede a determinar la concentración de Cu(II) en las muestras de agua de mar natural obtenidas en el sector de Niebla y Los Molinos, en la Costa de Valdivia. Luego esta medición se comparó con un procedimiento utilizando la técnica de Speerling & Barh con lo que se obtienen resultados muy similares, por lo tanto, el método en columna ha sido validado, aunque solo para preconcentrar Cu (II).

Por último se puede inferir que bajo parámetros controlados y conocidos de Temperatura, Salinidad y pH, la retención de la resina depende de la presencia de otros iones

BIBLIOGRAFIA.

- Abou- El- Sherbini, K.; Kenawy, I. M.; Hamed M.; Issa, R. M.; Elmosri, R.(2002) Separation and preconcentration in a batch mode of Cd(II), Cr(III, VI), Cu(II), Mn(II, VI) and Pb(II) by solid-phase extraction by using of silica modified with N-propylsalicylaldimine. *Talanta*, 58. 289-300.
- Ahumada, R.; Gerli, L.; Sánchez, I.; Fernández, E. (2006). Metales Traza en aguas costeras y organismos de canales y fiordos australes. Departamento de Química Ambiental. Universidad de la Santísima Concepción. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Concepción.
- Alarcón, S. (2002). Determinación de elementos traza (Cd, Cu, Ni, Pb, Hg y As) en agua de mar y sedimento de la Bahía de Puerto Montt, año 2002. Tesis, Escuela de Química y Farmacia. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile.
- Aracena, C. & Pino, M. (2003). Variabilidad de los Contenidos Naturales de Metales Traza en dos Matrices Sedimentarias, Lago Calafquén, Chile. VI Congreso Internacional de Gestión en Recursos Naturales. Valdivia, Chile.
- Bowen, H. J. M. (1979). *Environmental Chemistry of Elements*, London, Chap. 8. Academic Press.

- Chiang, J. (1988). Niveles de Metales Pesados en Organismos, Agua y Sedimentos Marinos Recolectados en la V Región de Chile. Memorias del Simposio Internacional de los Recursos Vivos y las Pesquerías en el Pacífico Sudeste Chile, Viña del Mar.
- Concha, A. (2004). Evaluación de la acción del Quitosano como atrapador de contaminantes inorgánicos en efluentes líquidos industriales de la Novena Región. Informe trabajo de Título para optar al Título de Ingeniero de Ejecución en Química. Facultad de Ciencias. Universidad Católica de Temuco.
- Eisler, R. (2000). Handbook of Chemical Risk Assessment. Health Hazards to Human, Plants, and Animals. Vol.1 Metals.
- FAO/SIDA, (1983). Manual de Métodos del Medio Ambiente Acuático, Parte 9. Análisis de Metales y Organoclorados en los Peces. FAO, Documento Técnico de Pesca 212, 35 p.
- Harrison, P. & Hoare, R. (1980). Metals in Biochemistry, Chapman & Hall (Eds.), London, Chap. 1.
- Kumar, M.; Singh, A. (2000). Amberlite XAD-2 funcionalized with o-aminophenol: synthesis and applications as extractant for copper (II), cobalt (II), cadmium (II), nickel (II), and lead (II). Talanta 51, pag 1187-1196.
- Mc Murry J. (1992). Organic Chemistry. 3ª.Edición. Chap 31.

- Nichols, F., Colern, J., Luoma, S. y Peterson, D. (1986). The Modification of an Estuary Science. 231, 567-573.
- OMS. (1980). Límites de Exposición Profesional a los Metales Pesados que se recomiendan por razones de Salud: Informe de un grupo de Estudio de la OMS. 126 p.
- Paredes, M. T. (1998). Determinación de Metales Pesados en Dos Especies de Bivalvos del Estuario de Valdivia y la Bahía de Corral (Décima Región) Mediante Análisis Electrotérmico. Tesis, Escuela de Biología Marina. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile.
- Peña, N. (2006). Determinación de Elementos Traza (Ni, Cu, Pb, Cd, As y Hg) en el Seno de Reloncaví 2003. Tesis, Escuela de Química y Farmacia. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile.
- Quilodrán, B. (2002). Síntesis, Caracterización de Polímeros con Capacidad Extractiva de Iones Metálicos con Impacto en el Medio Ambiente. Tesis para optar al Grado de Magíster en Ciencias con Mención en Química. Escuela de Graduados. Universidad de Concepción.

- Quiroz, E.; Zúñiga, M.; Jara, J.; Paredes, M. Determinación de Metales Pesados en Moluscos y Crustáceos Mediante Análisis Electrotérmico. XXII Jornadas Chilenas de Química, Noviembre. 1997. Osorno.
- Ramírez, M. & Reyes, G. (1994). Uso y Evaluación Preliminar de un Sustrato Artificial Indicado para Estudio de Impacto Ambiental Acuático. Tesis, Escuela de Biología Marina. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile.
- Rivas, B.; Quilodrán, B.; Quiroz, E. (2003)^a. Removal Properties of Crosslinked Poly (2- acrylamido glycolic acid) for Trace Heavy Metal Ions: Effect of pH, Temperature, Contact Time, and Salinity on the Adsorption Behaviour. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 88, 2614-2621.
- Rivas, B.; Quilodrán, B.; Quiroz, E. (2003)^b. Trace Metal Ion Retention Properties of Crosslinked Poly(4-Vinylpyridine) and Poly(Acrylic Acid). Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, 2908-2916.
- Rivas B. (2004). www.ua.es/lma/web%20cyted/publicaciones. Adsorbentes en la Solución de Algunos Problemas Ambientales. Chap. 8.
- Rivas, B.; Quilodrán, B.; Quiroz, E. (2005). Metal Ion Retention Properties of Poly (acrylic acid) and Poly [N-3-(dimethylamino) propyl acrylamide-co-acrylic acid]. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 97, 1385-1394.

- Rivas, B.; Quilodrán, B.; Quiroz, E. (2006). Metal ion retention properties of water-insoluble polymers containing carboxylic acid groups. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.99, 697-705.
- Salamanca, M. & Camaño, A. (1994). Historia de la Contaminación por Metales Traza en Dos Áreas Costeras del Norte y Centro-Sur de Chile. *Gayana Oceanol.* 2, 31-48.
- Sperling, K. & Bahr, B. (1997). A Simple and Accurate Method for Determination of Heavy Metals in Sea water.5. *Colloquium Atomspektrometrische Spurenanalytik*, Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH.
- Tewari, P. K.; Singh, A. K. (2001). Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Talanta*, 53. 823-833.
- Tewari, P. K.; Singh, A. K. (2002). Preconcentration of lead with Amberlite XAD-2 and Amberlite XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 56. 735-744.

- Velásquez, D. (2005). Determinación de Metales Pesados en Biota (*Mytilus chilensis*) y Sedimentos de la Bahía de Corral, Provincia de Valdivia, Décima Región. Tesis, Escuela de Química y Farmacia. Facultad de Ciencias. Universidad Austral de Chile.

ANEXOS (FOTOGRAFIAS).

Foto. 1. Equipo de Purificación de agua, para obtener agua Suprapur, libre de iones y minerales.



Foto. 2. Columna con resina Poli-4-vinilpiridina.

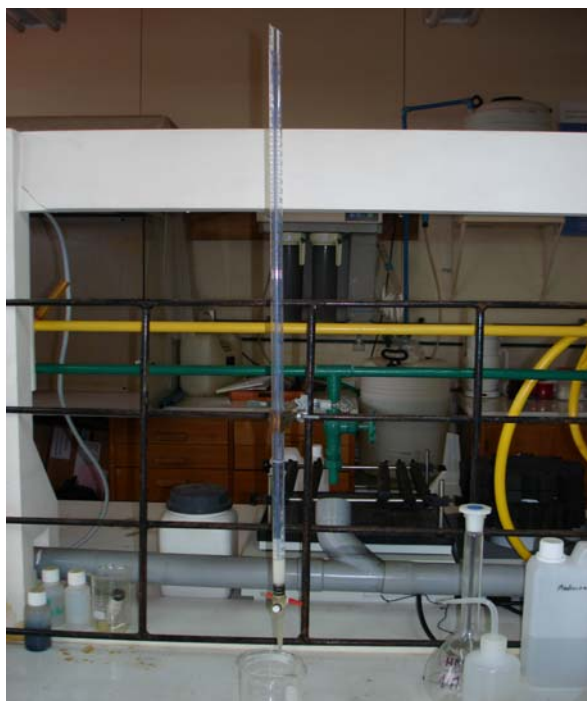


Foto. 3. Equipo de Espectrometría de Absorción Atómica **Unicam**, modelo m-5.



Foto.4. Equipo de filtración de teflón que se utilizó para filtrar las muestras de agua de mar luego de ser tomadas en los lugares de muestreo.

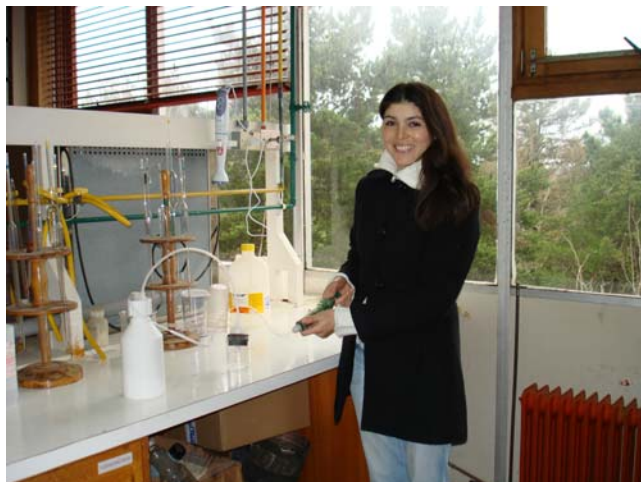


Foto. 5. Mapa del sector de muestreo.

