

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

ESCUELA DE GRADUADOS



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE IONES PLATA
SOBRE QUITINA Y QUITOSANO DE *Litopenaeus*
Vannamei

Tesis para optar el grado de Magíster en Química, que presenta:

John Rudy Jáuregui Nongrados

ASESOR: Ana Pastor de Abram

Lima -2015

RESUMEN

En esta investigación se estudió el proceso de adsorción de iones plata (Ag^+), sobre polímeros naturales provenientes de la industria pesquera. Se utilizó quitina y sus derivados, quitina calcárea y quitosano, para determinar su potencial aplicación al tratamiento de efluentes provenientes de desechos industriales que contengan este metal precioso en bajas concentraciones.

Tanto la quitina como el quitosano fueron caracterizados por espectroscopias: FT-IR, ^1H -RMN y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los experimentos de biosorción se realizaron tomando en cuenta las variables pH, temperatura y concentración de Ag^+ en la solución, así, como el tamaño de partícula del biosorbente. Se encontró que la máxima capacidad de adsorción de Ag^+ por parte de los biopolímeros (30% en la quitina, 80% en la quitina calcárea y 99% en el quitosano) ocurre en un rango de pH entre 4 y 8. El estudio de la cinética muestra que el proceso de biosorción ocurre rápidamente en los primeros minutos para después continuar aumentando muy lentamente hasta llegar al equilibrio. También se obtuvieron las respectivas isothermas de adsorción para cada biopolímero, de estas curvas se obtuvieron los valores de capacidad máxima de retención. El quitosano presenta buenas propiedades de retención de Ag^+ , seguido por la quitina calcárea, mientras que la quitina no presenta buenas propiedades de retención, aunque mejora un poco al disminuir su granulometría y al aumentar la temperatura del proceso.

También se evaluó la posibilidad de reusar al quitosano dado que se obtuvo una alta capacidad al desorberlo previamente con H_2SO_4 y Na_2SO_3 , obteniéndose 30 y 85% de Ag^+ , respectivamente.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE CAPÍTULOS

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE CAPÍTULOS

1. INTRODUCCIÓN	01
2. ANTECEDENTES	02
2.1. Características fisicoquímicas de la plata	02
2.2. Usos de la plata	03
2.3. Toxicidad de la plata	03
2.4. Tratamientos actuales para la eliminación de metales pesados en efluentes industriales	04
2.4.1. Precipitación química	05
2.4.2. Recuperación con disolventes	05
2.4.3. Tecnología de membrana	06
2.4.4. Electrólisis	06
2.4.5. Intercambio iónico	07
2.4.6. Adsorción	07
2.4.6.1. Modelos de isotermas de adsorción	08
2.4.7. Isotermas de adsorción en un sistema sólido-líquido	11
2.5. Biosorción: una tecnología alternativa	12
2.5.1. Mecanismo de biosorción de metales	12
2.5.2. Efecto de algunos parámetros sobre el proceso de biosorción	15
2.5.3. Biosorbentes: quitina, quitina calcárea y quitosano	17
2.5.3.1. Quitina	17
2.5.3.2. Quitina calcárea	19
2.5.3.3. Quitosano	19
2.5.4. Caracterización de los biosorbentes	21
2.5.4.1. Grado de acetilación (G.A)	21

Espectroscopia $^1\text{H-RMN}$	21
Espectroscopia FT-IR	22
Peso molecular promedio	23
3. PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1. Biosorbentes, equipos y reactivos	28
3.2. Caracterización de los biosorbentes	31
3.2.1. Humedad	29
3.2.2. Análisis granulométrico	29
3.2.3. Cenizas	30
3.2.4. Nitrógeno	30
3.2.5. Grado de acetilación(GA)	30
Espectroscopia FT-IR	30
Espectroscopía $^1\text{H-RMN}$	31
3.2.6. Caracterización morfológica por microscopia electrónica de barrido	31
3.2.7. Viscosidad y peso molecular	31
3.3. Proceso de biosorción	31
3.3.1. Determinación de la influencia del pH inicial de la solución	32
3.3.2. Estudio cinético	33
Influencia de la granulometría del biosorbente	34
Efecto de la temperatura de la solución	35
3.3.3. Isotermas de Adsorción	35
Influencia de la granulometría del biosorbente	35
Efecto de la temperatura de la solución	35
3.4. Procesos de desorción	35
3.5. Capacidad de adsorción de quitosano recuperado	36
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4.1. Caracterización de los materiales biosorbentes	37
4.1.1. Humedad, nitrógeno y cenizas	37
4.1.2. Espectroscopía FT-IR	37
Quitina y quitina calcárea	37
Quitosano	39

4.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	41
4.1.4. Grado de acetilación (GA)	42
Quitina y quitina calcárea	42
Qitosano	42
4.1.5. Determinación del peso molecular promedio del qitosano	43
4.2. Resultados de la biosorción de plata	45
4.2.1. Influencia del pH inicial en la solución	45
4.2.2. Estudio cinético	48
Efecto de la granulometría del biosorbente	48
Efecto de la temperatura de la solución	52
4.2.3. Determinación de las isothermas del proceso de adsorción	57
Efecto de la granulometría del biosorbente	57
Efecto de la temperatura de la solución	62
4.3. Resultados de la desorción de iones Ag^+	67
4.4. Capacidad de adsorción de qitosano recuperado	68
5. CONCLUSIONES	70
6. RECOMENDACIONES	71
7. BIBLIOGRAFIA	72
ANEXOS	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	
2.1.	Clasificación de los tipos de isothermas en fase sólido-líquido	11
2.2.	Estructura de la celulosa	18
2.3.	Estructura de la quitina	18
2.4.	Estructura del quitosano.	19
2.5.	Espectro de ^1H -RMN de quitosano.	22
2.6.	Espectro FT-IR de una muestra de quitosano	23
2.7.	Enlaces puentes de hidrógeno en el quitosano	26
3.1.	Fotografía de la quitina	28
3.2.	Fotografía de la quitina calcárea	28
3.3.	Fotografía del quitosano.	28
3.4.	Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2500	32
4.1.	Espectro FT-IR de la quitina calcárea.	38
4.2.	Espectro FT-IR de la quitina	38
4.3.	Espectro FT-IR del quitosano	40
4.4.	Imágenes de microscopía de barrido (SEM)	41
4.5.	Ploteo de la viscosidad inherente y reducida frente a la concentración	44
4.6.	Influencia del pH en la biosorción de Ag^+ . Experimento en ausencia de biosorbente	46
4.7.	Porcentaje de adsorción de Ag^+ a diferentes pH	47
4.8.	pH de la solución durante la adsorción de Ag^+	48
4.9.	Cinética de adsorción de Ag^+ sobre quitosano con diferentes granulometrías	48
4.10.	Cinética de adsorción de Ag^+ sobre quitina calcárea con diferentes granulometrías	50
4.11.	Cinética de adsorción de Ag^+ sobre quitina con diferentes granulometrías	51
4.12.	Cinética de adsorción de Ag^+ sobre quitosano de tamaño 0,42-0,25 mm a diferentes temperaturas.	52

4.13.	Correlación lineal de $\ln k$ versus $1/T$ - quitosano	54
4.14	Cinética de adsorción de Ag^+ sobre quitina calcárea con un tamaño de 0,42-0,25 mm a diferentes temperaturas	54
4.15	Correlación lineal de $\ln k$ versus $1/T$ - quitina calcárea.	55
4.16	Cinética de adsorción de Ag^+ sobre quitina de tamaño 0,42-0,25 mm a diferentes temperaturas	56
4.17	Correlación lineal de $\ln k$ vs $1/T$ - quitina	57
4.18	Isotermas de adsorción de Ag^+ sobre quitosano con diferentes granulometrías	58
4.19	Isotermas de adsorción de Ag^+ sobre quitina calcárea con diferentes granulometrías	58
4.20	Isotermas de adsorción de Ag^+ sobre quitina con diferentes granulometrías	58
4.21	Isotermas de adsorción de Ag^+ sobre quitosano a diferentes temperaturas	63
4.22	Isotermas de adsorción de Ag^+ sobre quitina calcárea a diferentes temperaturas	63
4.23	Isotermas de adsorción de Ag^+ sobre quitina a diferentes temperaturas	64
4.24	Cinética de desorción de Ag^+ con H_2SO_4 y Na_2SO_3	67
4.25	Adsorción con quitosano recuperado con tamaño de partícula de 0,42- 0,25 mm	68
4.26	Microfotografía SEM del quitosano desorbido con H_2SO_4 0,1M a 320 aumentos.	69
4.27	Microfotografía SEM del quitosano desorbido con Na_2SO_3 0,1M a 320 aumentos.	69

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	
2.1	Características de la adsorción física y química.	08
3.1	Tamices normalizados por la A.S.T.M	30
4.1	Contenidos de humedad, cenizas y nitrógeno de biosorbentes utilizados	37
4.2	Asignación de señales de absorción en el infrarrojo de la quitina y quitina calcárea	39
4.3	Asignación de señales de absorción en el infrarrojo del quitosano	40
4.4	Intensidades de las señales ¹ H-RMN de protones del quitosano	43
4.5	Tiempo de la solución buffer en el viscosímetro de Ostwald	43
4.6	Datos y valores de las viscosidades relativa, reducida e inherente	44
4.7	Parámetros de los modelos cinéticos utilizados para el quitosano	49
4.8	Parámetros de los modelos cinéticos utilizados para la quitina calcárea	51
4.9	Parámetros de los modelos cinéticos utilizados para la quitina	52
4.10	Parámetros de los modelos cinéticos utilizados para el quitosano a diferentes temperaturas.	53
4.11	Parámetros de los modelos cinéticos utilizados para la quitina calcárea a diferentes temperaturas.	55
4.12	Parámetros de los modelos cinéticos utilizados para la quitina a diferentes temperaturas.	56
4.13	Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich para quitosano a diferente granulometría	60
4.14	Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich para la quitina calcárea a diferente granulometría	61
4.15	Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich empleando quitina con diferente granulometría	62
4.16	Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich empleando quitosano a diferentes temperaturas	64

4.17	Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich empleando quitina calcárea a diferentes temperaturas	65
4.18	Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich empleando quitina a diferentes temperaturas	66



1. INTRODUCCIÓN

A nivel mundial la plata es muy usada como materia prima en muchas industrias, debido a su excelente maleabilidad, ductibilidad, conductividad térmica y eléctrica, sus propiedades fotosensibles y antimicrobianas le dan en el mercado un alto valor económico.

Sin embargo, cantidades significativas de plata son vertidas en los efluentes industriales, entre los principales tenemos la industria de fotográfica, electrodeposición, minería, orfebrería, plantas de recuperación de plata y en la industria de la tecnología médica. Por ejemplo los efluentes de películas de rayos X generados en el campo medico pueden llegar a un contenido de plata de 1 a 12 g/L [1]. Si bien no se conocen en detalle los efectos tóxicos de la plata, se sabe que es un bactericida efectivo y que, consecuentemente, puede dañar organismos vivos. El límite máximo permisible en aguas municipales según la norma técnica ambiental en el Perú es de 0,5 ppm [2].

Para evitar problemas de contaminación y por el alto valor económico que tiene la plata, se explica el interés en investigar procesos de recuperación, existiendo para ello métodos electroquímicos, técnicas de precipitación, membranas semipermeables, resinas de intercambio iónico, entre otras. Sin embargo, la utilización de estos procesos resulta en la mayoría de las veces económicamente poco viables por la ineficacia para tratar contaminantes provenientes de soluciones diluidas a concentraciones menores a 100 ppm [3].

Las nuevas tecnologías que involucran la remoción de iones metálicos centran preferentemente su atención en el proceso de biosorción, el cual se basa en la retención de iones metálicos sobre materia biológica como: bacterias, algas, plantas acuáticas, hongos y quitina. Además, el uso de sistemas biológicos para la eliminación de metales pesados a partir de

soluciones diluidas tiene el potencial para hacerlo de mejor manera y a menor costo [4].

Los procesos de biosorción están empezando a convertirse en un importante componente de nuevas tecnologías de tratamiento de aguas. Sin embargo, son necesarias mayores investigaciones para lograr un mayor desarrollo y obtener procesos aplicables que sean técnica y económicamente viables que además cumplan con la normativa vigente en el país respecto a la descarga de contaminantes a cursos de agua [5].



2. ANTECEDENTES

2.1. Características físicoquímicas de la plata.

La plata es un elemento químico de símbolo Ag, número atómico 47 y masa atómica 107,870 u.m.a. Es un metal lustroso de color blanco-grisáceo de punto de fusión 961,78 °C. Desde el punto de vista químico, es uno de los metales pesados y nobles; desde el punto de vista comercial, es un metal precioso. La plata es un elemento bastante escaso en la naturaleza, se le encuentra como elemento libre (plata nativa) o mezclada. Sin embargo, la mayor parte de las veces se encuentra en minerales que contienen compuestos de plata. Aproximadamente tres cuartas partes de la plata producida son subproductos de la extracción de otros minerales, sobre todo de cobre y plomo [6].

Aunque la plata es un metal noble muy activo químicamente, no lo es comparado con la mayor parte de otros metales. No se oxida fácilmente (como el hierro), pero reacciona con el azufre o el sulfuro de hidrógeno para formar la conocida plata deslustrada. La plata no reacciona con ácidos diluidos no oxidantes (ácidos clorhídrico o sulfúrico) ni con bases fuertes (hidróxido de sodio). Sin embargo, los ácidos oxidantes (ácido nítrico o ácido sulfúrico concentrado) la disuelven al reaccionar para formar el ión positivo de plata, Ag^+ . Este ión que está presente en todas las soluciones simples de compuestos de plata soluble, se reduce fácilmente a metal libre, como sucede en la deposición de espejos de plata empleando agentes reductores orgánicos. Aunque la plata no se oxida cuando se calienta, puede ser oxidada química o electrolíticamente para formar óxido y peróxido de plata, un fuerte agente oxidante. Por esta actividad, se utiliza mucho como catalizador oxidante en la producción de ciertos materiales orgánicos, tales como ácidos carboxílicos y alquenos [7].

2.2. Usos de la plata [8]

Actualmente, la plata es un metal comercializado a nivel mundial. Su propiedad de material dúctil y maleable ha permitido que se le pueda usar en diversos sectores como fotografía, automotriz, electrónica, joyería, etc.

A nivel mundial el principal uso de la plata se da en el sector industrial en la fabricación de baterías, materiales de soldadura, catalizador en reacciones químicas para la fabricación de plásticos y otros como bactericida. Su fluidez y solidez facilitan su unión con diferentes materiales mediante aleaciones. Las aleaciones, a su vez, se utilizan mayormente en equipos de refrigeración, automóviles y en el campo aeroespacial. La plata también es importante en el mercado de fotografía, dado que el proceso fotográfico se basa en la reacción de cristales de haluro de plata sensibles a la luz. En este sector, el mercado de la radiografía es el mayor consumidor final, seguido por la demanda de los usuarios de imágenes impresas, entre otras aplicaciones industriales, el sector electrónico, lo usa como conector en muchos aparatos de uso diario.

Otras aplicaciones de valor económico son la demanda para la fabricación de joyería y orfebrería. En estos casos es tratada como metal precioso debido a sus cualidades reflectivas y brillo excepcional.

2.3. Toxicidad de la plata

La mayoría de las personas están expuestas diariamente a cantidades muy pequeñas de plata, presente principalmente en los alimentos, el agua potable y, con menos frecuencia, en el aire. La plata se encuentra en estas fuentes debido en parte a su presencia natural en el agua y el suelo. También en los sitios donde se le trabaja se da el contacto cutáneo y la inhalación de compuestos de plata presentes en el aire. Otras fuentes de exposición incluyen el uso de plata en las medicinas [9].

La plata puede entrar al cuerpo a través de la boca, garganta, tracto digestivo después de comer alimentos o beber agua que contienen este elemento, a través de los pulmones, si se respira aire que contiene plata, a través de la piel, al introducir las manos en soluciones que contienen compuestos de plata como las que se utilizan en fotografía, o cuando se toma contacto con polvos que la contienen.

La exposición al polvo con niveles relativamente altos de compuestos de plata, como el de nitrato de plata, u óxido de plata, puede causar problemas

respiratorios, irritación en los pulmones y la garganta así como dolor de estómago. Se han observado estos efectos en los trabajadores de las plantas químicas donde se produce nitrato y óxido de plata [10].

Desde el punto de vista ecotoxicológico existe información que sugiere que la responsable de la toxicidad de la plata se asigna al ión monovalente (Ag^+) [11] siendo altamente tóxica al zooplancton [12], la vida acuática [13-14], y mamíferos [15], cuando es suministrada como nitrato de plata (AgNO_3). En los peces de agua dulce, la toxicidad de dicho ión parece estar asociada a su unión con sitios específicos en este caso las branquias, generando una reducción en la incorporación de iones sodio y cloruro mediante la inhibición de la actividad de la enzima sodio-potasio-adenosintrifosfatasa (NaKATPasa), causando una pérdida neta de iones del plasma sanguíneo, fallas circulatorias por el colapso de la regulación del volumen de fluido y, finalmente, la muerte del pez [11].

En lo que respecta a las distintas sales utilizadas en los ensayos de toxicidad, se observa que cuando se utiliza nitrato de plata, la toxicidad es superior en varios órdenes de magnitud a la observada cuando se utilizan tiosulfato o cloruro de plata [16]. Estos resultados se contradicen con lo expresado en el párrafo anterior, ya que sólo el agregado de nitrato de plata genera en solución concentraciones significativas de Ag^+ .

2.4. Tratamientos actuales para la eliminación de metales pesados en efluentes industriales.

Teniendo en cuenta los efectos negativos de los metales pesados presentes en el agua, es evidente la necesidad de su eliminación. Las industrias se ven obligadas a reducir la cantidad y la peligrosidad de sus vertidos al medio ambiente, a causa de las disposiciones legales, sociales y económicas. Este hecho ha conducido a que las industrias concentren sus esfuerzos en evacuar vertidos más limpios y en reciclar o reutilizar su contenido en proporciones significativas.

Los efluentes industriales se han tratado tradicionalmente mediante una combinación de procesos fisico-químicos, como la floculación, precipitación química, adsorción, intercambio iónico, tecnología de membranas, etc. [17-19]. Sin embargo, estos procesos fallan al no reducir la concentración de metales

pesados a límites inferiores a los permitidos por la legislación y al no alcanzar una diferencia clara en su composición, con lo cual se hace difícil reciclar y reutilizar los subproductos, creando además problemas secundarios como lodos extremadamente difíciles de tratar [20-21].

2.4.1. Precipitación química

La tecnología de precipitación química consiste en la adición de reactivos capaces de precipitar los metales pesados de la disolución. Esta técnica es considerada como tratamiento estándar para la eliminación de metales de todo tipo de aguas, estos tratamientos químicos pueden generar elevados costos, dado que los agentes usados no pueden ser recuperados para una posterior reutilización. Además, el producto final es un lodo de bajo volumen y alta concentración de metales que es difícil de eliminar [22]. Así mismo, esta técnica presenta el inconveniente de un aumento importante en la cantidad de aguas de desechos y tiempos de espera [23-24].

Por otra parte la capacidad de eliminación de los metales de las disoluciones depende principalmente de dos factores [25]:

1. La solubilidad de la especie más soluble del metal que se quiere tratar, la cual es función de su producto de solubilidad, del pH del medio y de la concentración de las especies precipitantes.
2. La separación del sólido de la disolución acuosa.

Estos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que se necesita un exceso de agente precipitante para llegar a formar un precipitado, y en muchos casos la partícula sólida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la disolución.

2.4.2. Recuperación con disolventes

Es una de las tecnologías de separación bien establecida y de amplio uso en la eliminación de metales contaminantes en efluentes industriales. Esta técnica se utiliza fundamentalmente en procesos industriales a gran escala, donde las concentraciones del contaminante son elevadas [25].

Los disolventes utilizados son cada vez más selectivos, lo que permite separar moléculas específicas de la fase acuosa, mientras que el resto queda retenido. La recuperación con disolvente tiene una gran aplicación comercial en aquellos casos en los que se requiera una separación selectiva de iones metálicos.

Esta tecnología emplea grandes cantidades de agentes orgánicos extractantes incrementando los costos. Así mismo, cuando las concentraciones de metales se encuentran por debajo de los 5 g/L, la técnica no resulta económicamente viable.

2.4.3. Tecnología de membrana

Una membrana es una barrera semipermeable, a través de la cual sólo pueden difundirse determinadas especies químicas. Esta técnica ha tenido una importante aplicación en el tratamiento de aguas para su desalinización mediante osmosis inversa, que aprovecha una diferencia de presión a través de la membrana para superar el gradiente de presión osmótica. Bajo estas condiciones los iones no pueden atravesar la membrana mientras que el fluido portador (generalmente agua) sí lo hace, por lo que dichos iones son separados [26].

La aplicación de la tecnología de membranas para el tratamiento de este tipo de contaminantes tiene un elevado costo de instalación, además las membranas no son capaces de resistir cierto tipo de agentes químicos, valores de pH, por ejemplo, las membranas orgánicas como acetato de celulosa toleran un pH 5-7, son especialmente deteriorables por la presencia de micro-organismos [27-28]. El consumo de energía se incrementa con el aumento de las concentraciones de metales y se requiere de una mano de obra calificada para el funcionamiento de estas plantas [29].

2.4.4. Electrólisis

Esta basado en la utilización de técnicas electroquímicas. La técnica consiste en el uso de dos electrodos, cátodo y ánodo, que mediante la acción de corriente eléctrica son capaces de movilizar los cationes hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo provocando reacciones de oxidación-reducción [30-31]. El costo es una de las principales desventajas de este proceso. Sin embargo, como ventajas cabe destacar la versatilidad de los equipos, la ausencia tanto de la utilización de

reactivos como presencia de fangos y la selectividad, pues controlando el potencial del electrodo permite seleccionar la reacción electroquímica deseada. Esta técnica es incapaz de reducir concentraciones de plata debajo de 100 mg/L.

2.4.5. Intercambio iónico

Se realiza mediante mecanismo de interacción electrostática, entre iones de una disolución que se intercambian por otro ión de igual carga que se encuentra unido a una fase sólida inmóvil. Cuando las concentraciones del metal en el efluente son bajas, el uso de membranas o la recuperación con disolvente, pierden sus ventajas, en este caso el intercambio iónico puede ser una tecnología alternativa válida.

Las resinas de intercambio iónico se usan en el mercado de tratamientos de aguas residuales para eliminar de forma efectiva los metales pesados en disolución. Entre las dificultades de este método tenemos el elevado costo de instalación que puede ser inconveniente en plantas de menor tamaño, las resinas son vulnerables a la oxidación por agentes químicos ya que se afectan por la presencia de iones magnesio y calcio, pudiendo quedar inactivas ante la presencia de precipitados y de compuestos orgánicos [32].

2.4.6. Adsorción

La adsorción es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase (líquida o gaseosa) son transferidos hacia un sustrato sólido quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente [33]. La adsorción es un método efectivo para la purificación de efluentes con niveles bajos de iones metálicos. Sin embargo, la viabilidad económica de este proceso depende de la existencia de un proceso eficaz de regeneración del adsorbente una vez agotada su capacidad de adsorción [34].

El adsorbente se caracteriza por su alta porosidad, con espacios de tamaño extremadamente pequeños que dan lugar a que la superficie interna del adsorbente sea mucho mayor que la externa. Diferencias en el peso molecular o polaridad hacen que unas moléculas sean retenidas más fuertemente que otras, haciendo que el proceso de adsorción sea selectivo.

La adsorción física se basa principalmente en las fuerzas de van der Waals y electrostáticas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Los adsorbentes se caracterizan por las propiedades de la superficie, como su área superficial y polaridad. El ión es adsorbido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, dependiendo de la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura, entre otros factores

La adsorción química o quimiadsorción se debe a fuerzas de naturaleza química y es un proceso que depende de la temperatura, naturaleza química del sólido y de la concentración de la especie a adsorber.

Los dos tipos de adsorción no tienen que darse de forma independiente; así, en los sistemas naturales es frecuente que ambos se muestren en la misma superficie sólida. La tabla 2.1, reúne algunas de las características más importantes de los dos tipos de adsorción [35].

Tabla 2.1. Características de la adsorción física y química

Adsorción física	Adsorción química
Asociación a través de fuerzas de van der Waals	Uniones a través de enlaces específicos
Entalpía de adsorción < 10 kcal/mol	Entalpía de adsorción > 20 kcal/mol
Energía de activación baja	Energía de activación alta
Adsorción posible en mono y multicapas	Adsorción en monocapa
Fácil desorción (reversible)	Difícil desorción (irreversible)

2.4.6.1 Modelos de isotermas de adsorción

Existen diversos modelos para describir los procesos de adsorción [35], algunos se fundamentan en principios físicos y/o químicos, otros son empíricos o pueden ser una combinación de modelos propuestos. Los modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Elovich, Brunauer- Emmett Teller, las más usadas en los procesos en sistemas sólido-líquido son los dos primeros.

La isoterma de Langmuir [35] fue aplicada originalmente para la adsorción de gases sobre carbón activo. Los dos parámetros del modelo reflejan la capacidad máxima de adsorción del sólido (q_m) y la afinidad del mismo por el gas (b). En

este modelo se postula que la atracción entre los iones metálicos y la superficie del material adsorbente se basa en fuerzas físicas (electrostáticas o de van der Waals). Para aplicar la isoterma de adsorción de Langmuir hay que tener en cuenta las siguientes hipótesis:

- La superficie de adsorción debe ser uniforme, así como la velocidad de adsorción por el centro activo.
- Se forma una sola capa de moléculas adsorbidas (monocapa)
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas
- Todas las moléculas del adsorbato se depositan siguiendo el mismo mecanismo.

Este modelo está descrito por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (1)$$

Donde:

q = Capacidad de adsorción del soluto en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

b = Constante energética de Langmuir o de afinidad ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

q_m = Capacidad máxima de adsorción de soluto, en la monocapa ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_{eq} = Concentración en el equilibrio del soluto en solución ($\text{L}^{-1} \cdot \text{mg}$)

Las constantes b y q_m se calculan por análisis de regresión lineal de los valores de (q, C_{eq}) aplicadas en la isoterma en su forma linealizada.

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{C_{eq}}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \quad (2)$$

La isoterma de Freundlich [35] supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de unión tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando las restantes. Para aplicar esta isoterma se tienen en cuenta las siguientes hipótesis:

- No hay asociación de moléculas después de ser adsorbidas en la superficie del material.
- No hay quimisorción.

Por tanto, la isoterma de Freundlich será válida cuando la adsorción sea solamente de tipo físico.

Esta descrita por la siguiente ecuación:

$$q = K \cdot c_{eq}^{1/n} \quad (3)$$

donde K , y $1/n$ son constantes :

q_e = Capacidad de adsorción del soluto en el equilibrio (mg g^{-1})

C_{eq} = Concentración del soluto en el equilibrio ($\text{L}^{-1} \text{mg}$)

La expresión logarítmica de la ecuación (3) permite obtener una línea recta, que es la forma habitual de presentar los resultados de adsorción de acuerdo con Freundlich.

$$\ln q = 1/n \ln C_{eq} + \ln K \quad (4)$$

K es una función de la energía de la adsorción y la temperatura y es una medida de la capacidad de adsorción, y $1/n$ determina la intensidad de la adsorción

La isoterma de Elovich [37], describe una adsorción química sobre el adsorbente. Se asume que los sitios de adsorción aumentan con la quimisorción.

Se expresa por la siguiente relación:

$$q_e / q_m = K_E C_e e^{-(q_e / q_m)} \quad (5)$$

Donde:

K_E = constante de equilibrio de Elovich (L mg^{-1})

q_e = concentración del soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg g^{-1})

q_m = máxima capacidad de adsorción.

La forma linealizada es la siguiente:

$$\ln (q_e / q_m) = \ln(K_E C_e) - (q_e / q_m) \quad (6)$$

2.4.7. Isotermas de adsorción en un sistema sólido-líquido

La adsorción de un sistema sólido-líquido es un proceso frecuente (ya que muchos contaminantes se encuentran en solución), pero a su vez es más complejo que en un sistema sólido-gas. Esto se debe a que el solvente podría participar en el proceso de adsorción (adsorción cooperativa) compitiendo con el o los solutos por ocupar los centros activos del adsorbente.

La clasificación de isotermas más usadas para los sistemas de sólido-líquido es la de Giles y Smith [36], en la que se propone cuatro clases de modelos: S, L, H y C, las cuales se diferencian por el comportamiento inicial de la isoterma.

La de tipo S es convexa y la del tipo L es cóncava en relación al eje de concentración del soluto en la solución. La del tipo H se caracteriza por una fuerte adsorción del adsorbato a bajas concentraciones, mientras que la del tipo C presenta un comportamiento lineal para bajas concentraciones, característica de un sistema no competitivo.

Así también, para mostrar las diferencias que se encuentran a altas concentraciones de soluto, se divide a las isotermas en los subgrupos 1, 2, 3, 4 y 5.

La figura 2.1 muestra las isotermas de acuerdo con la clasificación de Giles.

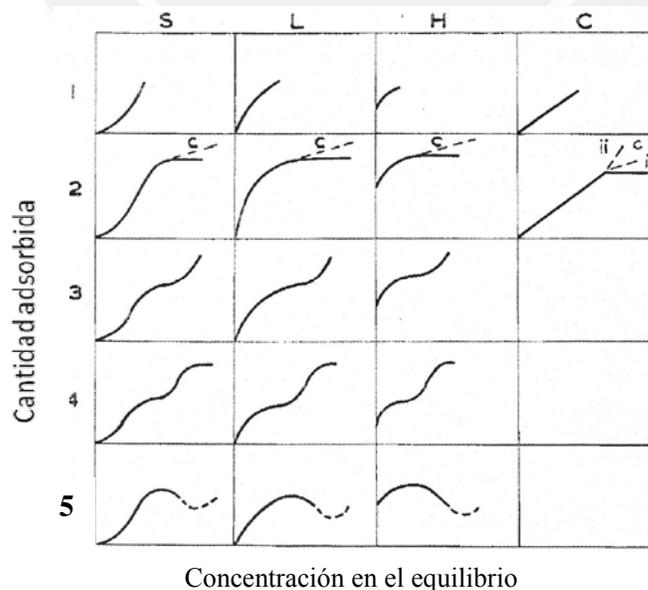


Figura 2.1. Clasificación de los tipos de isotermas en fase sólido-líquido [36].

2.5. Biosorción. Una tecnología alternativa

La biosorción se basa en la capacidad de retener iones metálicos de soluciones acuosas sobre biopolímeros provenientes de organismos vivos o no, tales como: bacterias, microalgas, macro algas, hongos, plantas acuáticas, artrópodos y otros. Estos biopolímeros contienen una variedad de grupos funcionales, que pueden adsorber especies iónicas de tamaño y carga específica. Esta biomasa es a menudo más selectiva que las tradicionales resinas de intercambio iónico y pueden reducir las concentraciones de iones metálicos pesados hasta niveles de partes por billón (ppb) [38].

2.5.1. Mecanismo de biosorción de metales

La complejidad de la estructura de la materia de origen biológico determina que sean varios los caminos por los cuales el ión metálico puede ser capturado por el biopolímero. En algunos casos, éstos no son mecanismos bien entendidos.

La biosorción de metales sigue varios mecanismos que difieren de acuerdo a las fuentes de los polímeros. De investigaciones previas [39-41], se sabe que el metal es retenido por mecanismos complejos, principalmente por procesos de intercambio iónico, complejamiento, adsorción física por fuerzas de van der Waals y atrapamiento inter e intra capilar como resultado de gradientes de concentración.

Entre los grupos funcionales contenidos en los biopolímeros que podrían atraer a iones metálicos están los grupos amida, acetamida, amino, hidroxilo, etc.

Los mecanismos de remoción de los iones metálicos ocurren en general en forma simultánea, los cuales se describen a continuación.

Acumulación intracelular [42]

El mecanismo dependiente del metabolismo celular, es selectivo, el cual, se da como es obvio sólo con células de biomasa viviente; ocurre mediante el transporte de iones metálicos a través de la membrana celular y está asociado con un mecanismo de defensa en los microorganismos, los cuales reaccionan en presencia de los metales tóxicos. En este caso, la biosorción no es inmediata y el

sistema de transporte puede ser del mismo tipo que el utilizado por los iones normales como potasio, sodio, magnesio, calcio y oligoelementos a nivel de trazas.

Adsorción física.

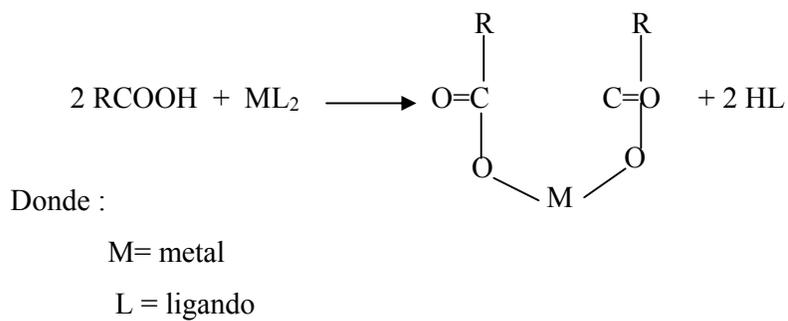
Está asociada a las fuerzas de van der Waals. La superficie de los polisacáridos, por ejemplo, contienen una alta densidad de carga negativa debido al estado iónico de grupos funcionales tales como: hidroxilo, amino, amida, carboxilato, etc. Estos grupos contribuyen a la interacción con los iones metálicos de la solución, este tipo de adsorción se caracteriza por ser de poca especificidad y fácil desorción.

Intercambio iónico

Es uno de los principales mecanismos responsables de la remoción de metales desde una solución.

Los polisacáridos son unidades básicas de biomasa. Al ponerse en contacto con una solución cargada de iones, producen su adsorción, ya que estos pueden ser capturados por grupos funcionales que poseen la propiedad de intercambio iónico, principalmente el hidroxilo y carboxilo que se encuentran en la cadena de polisacáridos, de tal manera que los iones metálicos son intercambiados por otros iones como protones, sodio, potasio, amonio, etc.

Una reacción típica de intercambio iónico entre el grupo carboxilo y un ión metálico se esquematiza a continuación:



Reacción de complejamiento

Es el principal mecanismo de la reacción de biosorción. El metal puede ser removido a través de la formación de complejos intra o interpartícula de la cadena polimérica por la interacción entre el metal y los grupos funcionales activos del biopolímero.

Se ha observado que los principales grupos funcionales responsables del mecanismo de acomplejamiento son los grupos hidroxilo y amino [44].



Precipitación.

Este mecanismo está asociado al metabolismo celular. En este caso, la remoción de iones metálicos está asociada al sistema de defensa de los microorganismos, los cuales reaccionan en presencia de elementos tóxicos produciendo compuestos que favorecen la precipitación de los iones. El mecanismo estaría basado en el atrapamiento de iones metálicos en forma de microdepósitos insolubles [43].

La biomasa empleada es un material inmovilizado en forma de partículas suspendidas en el medio acuoso y, por lo tanto, presenta baja densidad de partículas en un gran volumen de solución, donde la biomasa se mantiene flotando y en donde el proceso de separación sólido-líquido es muy bajo.

Una alternativa interesante consiste en obtener el biopolímero lo más purificado posible, creando un material sólido de granulometría adecuada, con buenas propiedades mecánicas y con un área superficial de alto contacto, que permita mejorar el proceso de adsorción de iones metálicos pesados a través de columna de adsorción. De esta manera, el uso del material adsorbente en ciclos de adsorción-desorción consecutivos mejoraría sustancialmente su potencial aplicación en la captura de metales valiosos.

2.5.2. Efecto de algunos parámetros sobre el proceso de biosorción

Temperatura

La temperatura es uno de los factores que más influyen en los procesos de sorción [44]. El efecto de la temperatura presenta diferentes comportamientos dependiendo del biosorbente y del metal estudiado. Así, algunos autores encuentran que la biosorción de cadmio sobre diferentes organismos alcanza mayores capacidades de biosorción aumentando hasta un 6% al aumentar la temperatura de 15 a 45°C [45-46].

El efecto de la temperatura sobre la biosorción depende del calor de adsorción o cambio de entalpía. Generalmente, cuando el calor de adsorción es negativo, la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando el calor de adsorción es positivo, el proceso es endotérmico y se ve favorecido por altas temperaturas [47].

La biomasa contiene usualmente más de un tipo de sitios activos para la unión del metal. El efecto de la temperatura para cada tipo de sitio puede ser diferente, y contribuir de forma distinta a la unión del metal. Para la mayoría de los metales, el calor de reacción es constante e independiente del grado de ocupación de las posiciones activas del adsorbente. Sin embargo, en el Cu el calor de reacción decrece con el incremento del grado de sitios activos ocupados desde 22 a 14 kJ/mol, indicando la participación de diferentes sitios de unión o formación de diferentes especies complejas de Cu con la biomasa. Para la mayor parte de los metales pesados, el calor de la reacción de adsorción está comprendida entre 7 y 11 kJ/mol y para los metales ligeros entre 2,1 y 6 kJ/mol [48].

pH de la solución

El valor de pH de la fase acuosa es otro de los factores más importante tanto en la biosorción de cationes y aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la biosorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5 [49], la adsorción de aniones se favorece con valores de pH entre 1,5 y 4,0 [50].

Existen tres vías de influencia del pH en la biosorción del metal

1. El estado químico del sitio activo podría cambiar con el valor del pH. Cuando el grupo de unión al metal es débilmente ácido o básico, la disponibilidad del sitio libre depende del pH. Los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en medio básico, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del biosorbente. En general, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del biosorbente (pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie sea cero), se tendrá un predominio de las cargas positivas en la superficie del biosorbente. Así, pues, las condiciones en las que un biosorbente tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes, y aquellas en las que presente una carga neta positiva, lo serán para adsorber aniones [49].

2. Valores extremos de pH, como los empleados en la regeneración (desorción) del sorbente, podrían dañar la estructura del material. En este sentido, la distorsión de las células, pérdida significativa de peso molecular promedio y descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores [51].

3. La forma iónica del metal en solución depende del pH.

Los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a valores de pH bajo, especialmente como aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño.

También hay que considerar que a valores bajos de pH la concentración de protones es elevada y éstos pueden competir con los iones de metal por unirse al adsorbente [52].

Tamaño de las partículas

El tamaño de las partículas del adsorbente es otro factor que influye en la capacidad de retención de iones metálicos. Las partículas de granulometría menor realizan la remoción del metal de una manera más rápida y en mayor extensión que el adsorbente con mayor granulometría, debido principalmente a una mayor

área superficial específica disponible para la extracción. Este hecho está de acuerdo con las reglas utilizadas en cromatografía, en donde, se conoce que mientras menor es el tamaño del adsorbente, menor es la cantidad necesaria para la operación cromatográfica ya que las condiciones de equilibrio son alcanzadas más rápidamente [35].

Tiempo de contacto

La adsorción es un proceso en el que intervienen diversas etapas: difusión externa, difusión interna, fijación superficial y transferencia de materia en el sistema. Por lo tanto, para cada sistema metal-adsorbente se establecen equilibrios determinados y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es decir, el tiempo a partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbato y el metal, no se producirá más adsorción [22].

Concentración del adsorbente

La concentración del adsorbente influye lógicamente en el parámetro $q_{m\acute{a}x}$, es decir, a mayor concentración del adsorbente, mayor capacidad de adsorción de iones; pero aparentemente existe una concentración óptima, puesto que a concentraciones altas, pueden producirse interferencias entre los sitios activos existentes [35].

Además, se ha encontrado que existen metales que tienen tendencia a adsorberse más que otros, influyendo claramente en el parámetro $q_{m\acute{a}x}$ [53]. Se ha encontrado una regla general que dice que: la capacidad de adsorción de un ión metálico sobre un sólido adsorbente se incrementa con el número atómico y la valencia de dicho ión [35].

2.5.3. Biosorbentes: quitina, quitina calcárea y quitosano

2.5.3.1. Quitina

La quitina es un polisacárido natural de fórmula $\beta(1-4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranososa. Debido a su semejanza estructural, puede ser considerada como

un derivado de la celulosa (figura 2.2). Se observa que el grupo hidroxilo del C-2 ha sido reemplazado por un grupo acetamida (figura 2.3). Ambos polímeros cumplen una función de soporte [54].

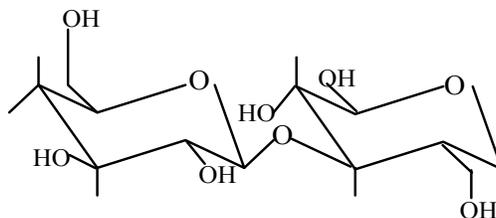


Figura 2.2. Estructura de la celulosa [55].

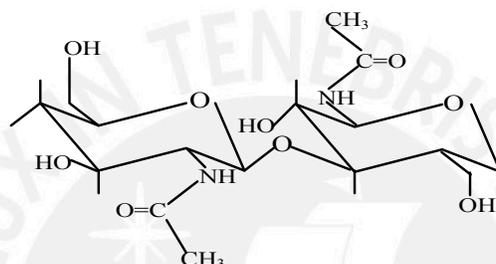


Figura 2.3. Estructura de la quitina [55].

Propiedades.

La quitina es un sólido cristalino, su solubilidad es bastante restringida, es casi insoluble en agua, solventes orgánicos, ácidos y bases diluidas y resistente a la ruptura hidrolítica. Es soluble únicamente en N,N-dimetilacetamida (DMA) y N-metil-2-pirrolidona (NMP), ambos al 5% en cloruro de litio [56].

Obtención.

La producción de quitina por síntesis química no es técnicamente posible aunque pequeñas cantidades de quito-oligómeros se puede obtener por procedimientos apropiados. Actualmente la producción por vía biotecnológica no es atractiva económicamente. Las fuentes principales de obtención de quitina son los desechos de la industria pesquera, ya que es parte de los exoesqueletos de crustáceos.

Los procesos industriales empleados generalmente se componen de etapas de acondicionamiento de la materia prima, donde se eliminan las impurezas que trae la misma y se hace una reducción del tamaño para facilitar la manipulación y las

etapas de reacción. Posteriormente, la materia prima se somete a tratamientos ácidos y básicos para aislar la quitina del resto de la materia inorgánica y orgánica presente [57-58]. Esta etapa de aislamiento consiste de tres pasos básicos que son: la separación de las sales de calcio o desmineralización, la separación de las proteínas o desproteínización y la remoción de pigmentos o decoloración. Si se desea recuperar alguno de los subproductos, como proteínas y pigmentos, se puede cambiar el orden en que se suceden estas etapas [59].

A pesar de la sencillez que a primera vista representa la obtención de quitina, una gran variedad de procedimientos han sido reportados para su operación [60-62]. Esto debido fundamentalmente a que las propiedades fisicoquímicas de la quitina cambian dependiendo de la especie utilizada como materia prima y de los procedimientos empleados para su obtención.

2.5.3.2. Quitina calcárea

La quitina calcárea es la quitina que no ha sufrido un proceso de desmineralización.

2.5.3.3. Quitosano

El quitosano, derivado parcialmente desacetilado de la quitina, está constituido por unidades 2-acetamido-2-deoxi- β -D-glucopiranosas y 2-amino-2-deoxi-D-glucopiranosas unidas por enlaces glicosídicos β -(1,3) figura 2.4. Se denomina quitosano al derivado de quitina soluble en ácidos diluïdos, que contiene menos del 40% de restos de N-acetil-D-glucosamina [63].

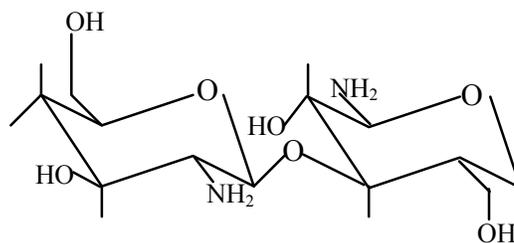


Figura 2.4. Estructura del quitosano [55].

El quitosano es un polímero natural biocompatible, inócuo, biodegradable, de alto peso molecular promedio y que presenta bioactividad. Se les usa en forma sólida, en solución y en forma de fibras. Sus propiedades químicas y especialmente biológicas (bacteriostático, hemostático, fungistáticas, espermicidas, antitumorales y sedantes del sistema nervioso central) hacen de él un atractivo biomaterial.

Una propiedad importante del quitosano frente a la quitina es su solubilidad. Para solubilizarlo se utilizan soluciones de ácidos orgánicos, por ejemplo, ácido acético hasta en 10%, también se disuelve ligeramente en ácidos minerales diluidos (excepto ácido sulfúrico) [56].

El interés en el quitosano se debe a su alto contenido de nitrógeno, alrededor al 8%, mayor al de la celulosa sustituida que es del 1,25%.

El quitosano actúa como un floculante catiónico debido a su alto número de grupos $-\text{NH}_3^+$, que interactúan con especies cargadas negativamente. Tiene propiedades como humectantes, viscosificante y quelante selectivo de iones metálicos.

El quitosano por ser una poliamina, contiene grupos aminos disponibles para reacciones químicas y formación de sales con ácidos. Los grupos hidroxilo primario $-\text{CH}_2\text{-OH}$ y el secundario, $-\text{CH-OH}$, son viables para formar derivados.

Obtención

El quitosano no se encuentra frecuentemente en la naturaleza, solo aparece en la pared celular de algunos hongos. Por eso su única fuente de obtención es a partir de la quitina. La conversión de quitina a quitosano se produce mediante el tratamiento de quitina con hidróxido de sodio concentrado (50%) y caliente, a temperaturas de 100°C o mayores. Bajo esas condiciones se remueve algunos o todos los grupos acetilos presentes en el polímero original.

El proceso de desacetilación está afectado por diferentes parámetros de reacción temperatura, tiempo, concentración del álcali, atmósfera utilizada, relación sólido/líquido, tamaño de partícula y las condiciones previamente aplicadas para

aislar la quitina de partida. Este último parámetro, está afectado además por la especie utilizada como materia prima [64-65].

Usos del quitosano

Debido a su alto peso molecular y a su estructura lineal no ramificada, el quitosano es un potente agente viscosizante en medio ácido y se comporta como un material pseudoplástico, con viscosidad dependiente de la agitación. La viscosidad de las soluciones de quitosano aumenta al incrementar la concentración de éste, mientras que disminuye al elevar la temperatura y el grado de desacetilación del producto. En disolución, los grupos amino del polímero se protonan dando como resultado un polisacárido soluble cargado positivamente. Las sales de quitosano (con glutamato o cloruro) son solubles en agua, siendo la solubilidad dependiente del grado de desacetilación del quitosano. Las aplicaciones del quitosano debido a sus propiedades funcionales y fisicoquímicas abarcan diversas áreas como: la industria alimentaría, textil, papelera, cosmética, agricultura, medicina y tratamientos de agua [66].

2.5.4. Caracterización de los biosorbentes

2.5.4.1. Grado de acetilación (GA)

Como muchas de las propiedades fisicoquímicas de la quitina y quitosano sus aplicaciones están estrechamente relacionadas con el grado de acetilación por lo que, es fundamental determinar este parámetro en forma precisa.

Hay varios métodos para determinar el contenido de N-acetilo de estos polisacáridos, entre los más empleados están espectroscopía UV-visible, FT-IR, espectroscopia de masa, RMN, etc.

Algunos de estos métodos presentan inconvenientes desde el punto de vista del tiempo de ejecución y costo de análisis, pérdida de la muestra y exactitud de los resultados. Las técnicas de análisis como titulación, RMN, dependen de la solubilidad de la muestra, mientras que la determinación por FTIR se puede realizar solo en el estado sólido.

Espectroscopia ^1H -RMN

Para quitosanos con grados de acetilación mayores al 10% , el GA se calcula usando las señales de los protones H_1 de ambos monómeros acetilado y desacetilado, H_{1A} y H_{1D} , respectivamente [67] empleando la ecuación (7). Sin embargo, si el GA es menor esta ecuación no es recomendable porque el H_{1A} es muy débil en el espectro. En este caso se usa la ecuación (8) la cual resulta más precisa ya que emplea la señal del CH_3 y la del protón H_2 del monómero desacetilado (H_{2D}) [68-69]. El espectro 1H -RMN se observa en la figura 2.5.

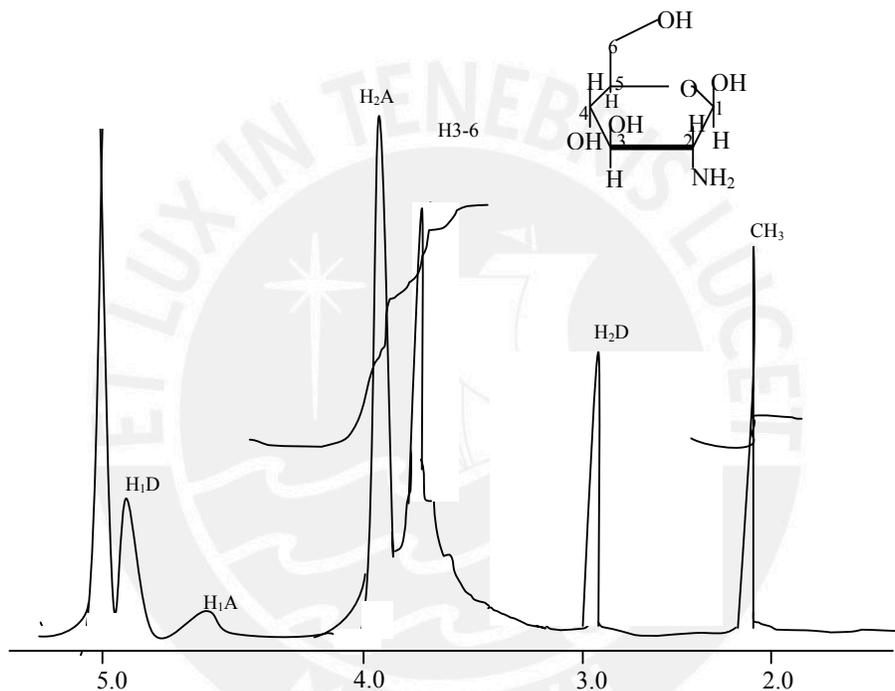


Figura 2.5. Espectro de 1H -RMN de quitosano

$$\%GA = \left(1 - \frac{H_{1D}}{H_{1D} + H_{1A}} \right) \times 100\% \quad (7)$$

$$\%GA = \left(\frac{H_{1A} + \frac{CH_3}{3}}{H_{1D} + H_{1A} + H_{2D} + \frac{CH_3}{3}} \right) \times 100\% \quad (8)$$

Espectroscopia FTIR

El método consiste en relacionar las absorbancias de la amida primaria a 1655 cm^{-1} y la absorbancia de la referencia, del grupo $-OH$ a 3450 cm^{-1} .

El cálculo del grado de acetilación, fue obtenido usando dos diferentes líneas bases, la primera fue propuesta por Domszy y Roberts [70] y la segunda propuesta por Baxter [71] (figura 2.6). Las ecuaciones que involucran las dos líneas base son las siguientes:

$$GA = \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times 100 / 1.33 \right] \quad (9)$$

$$GA = \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times 115 \right] \quad (10)$$

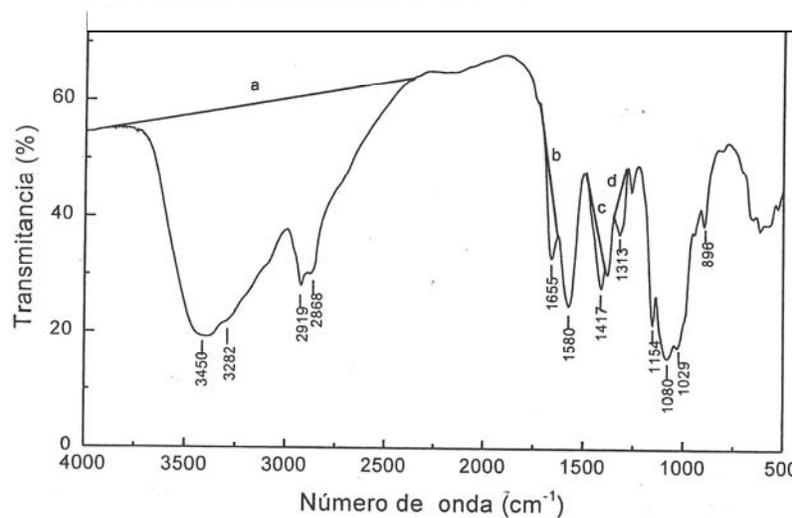


Figura 2.6. Espectro FT-IR de una muestra de quitosano [73]

Las líneas de base a y b, son las utilizadas por Baxter [71] (ecuación 9), las líneas de base c y d, son las utilizadas por Brugnerotto [72] (ecuación 10).

Peso molecular promedio

El peso molecular promedio de un polímero es una de sus propiedades fundamentales. Estos son generalmente polidispersos, o sea, en una muestra las moléculas individuales no tienen el mismo tamaño, sino que existe un rango de pesos moleculares entre ellos. Por lo tanto, su determinación conduce a un valor medio. Existen diferentes métodos para obtener el peso molecular promedio. Entre los métodos más frecuentes en esta determinación se encuentran: crioscopia, ebulloscopia, osmometría, microscopia electrónica, difusión, difracción de luz,

métodos químicos, velocidad y equilibrio de sedimentación en ultracentrífuga, doble refracción y viscosimetría.

El método viscosimétrico es el más empleado en la determinación de pesos moleculares por su exactitud y sencillez. El mismo no necesita de un equipamiento relativamente sofisticado ni costoso, consiste en medir la viscosidad para el solvente y para diferentes concentraciones de polímero disuelto. Se mide en el viscosímetro de Ostwald, el cual se mantiene sumergido en un baño termostatzado, generalmente a $30^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

La relación entre los tiempos dentro del viscosímetro del solvente (t_0) y de la solución (t) viene dada por la viscosidad relativa (η_{rel}) según:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o} \quad (11)$$

Donde:

$$\eta = \text{viscosidad} \quad \eta_o = \text{viscosidad del solvente}$$

La viscosidad relativa es siempre mayor que la unidad porque la presencia del soluto polimérico incrementa la viscosidad. A partir de este análisis, se define la viscosidad específica (η_{esp}) como el incremento fraccional en viscosidad causado por la presencia del polímero disuelto.

$$\eta_{esp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \eta_{rel} - 1 \quad (12)$$

Cuando se quiere tener en cuenta el efecto de la concentración (c) en la viscosidad, se pueden utilizar otros parámetros, conocidos como viscosidad inherente (η_{inh}) y viscosidad reducida, definidas en las ecuaciones (13) y (14).

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta)}{c} \quad (13)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c} \quad (14)$$

Finalmente, el límite de la viscosidad reducida y viscosidad inherente cuando la concentración tiende a cero es conocido como viscosidad intrínseca.

$$[\eta_{red}]_{c \rightarrow 0} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{esp}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \right)$$

ó

$$[\eta_{inh}]_{c \rightarrow 0} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_{rel}}{c} \right)$$

La relación entre la viscosidad y la concentración esta dada por las ecuaciones 15 y 16

$$\eta_{red} = [\eta] + k_H [\eta]^2 \times c \quad (15)$$

$$\eta_{red} = [\eta] - k_k [\eta]^2 \times c \quad (16)$$

Para disoluciones diluidas, las formas de estas curvas se aproximan a dos líneas rectas que, extrapoladas a concentración nula, coinciden con la viscosidad intrínseca, la cual está directamente relacionada con el peso molecular del polímero. Las constantes k_H y k_k dependen del tipo de polímero, del disolvente y la temperatura. Son independientes del peso molecular y su suma da 0,5 [74-75]. La ventaja del uso de la viscosimetría se debe a la existencia de una relación empírica entre el peso molecular promedio viscosimétrico (\bar{M}_v) y la viscosidad intrínseca. Esta relación se presenta con la ecuación de Mark- Houwink [55]:

$$[\eta] = K \left(\bar{M}_v \right)^\alpha \quad (17)$$

Para una temperatura dada, K y α son constantes para un determinado par polímero-solvente. Estos valores se encuentran tabulados en la literatura para muchos polímeros. Para el quitosano, los valores de K y α están influenciados por el grado de desacetilación. Wei Wang [74] realizó estudios de determinación de la masa molecular de quitosano a partir de la ecuación de Mark – Houwink, observando diferentes valores de K y α para muestras de quitosano con diferentes

grados de desacetilación, reportando una serie de ecuaciones que relacionan los valores de la masa molecular de una muestra con respecto a la viscosidad intrínseca $[\eta]$ dada en mL/g:

% Desacetilación	Ecuación $[\eta]$ mL/g	
69	$[\eta] = 0,104 \times 10^{-3} M^{1,12}$	(18)
84	$[\eta] = 1,424 \times 10^{-3} M^{0,96}$	(19)
91	$[\eta] = 6,589 \times 10^{-3} M^{0,88}$	(20)
100	$[\eta] = 16,80 \times 10^{-3} M^{0,84}$	(21)

Así mismo, Mark-Houwink relacionaron la dependencia de K y α con el grado de desacetilación [74], determinando las siguientes ecuaciones:

$$K = 1,64 \times 10^{-30} \cdot GD^{14,0} \quad (22)$$

$$\alpha = -1,02 \times 10^{-2} (GD) + 1,82 \quad (23)$$

Si observamos la ecuaciones anteriores (18-21), los valores de α son altos y decrecen cuando aumenta el porcentaje de desacetilación entre los valores de 69-100%. Esto se debe a la rigidez de las cadenas del quitosano en solución. Esta rigidez decrece cuando se incrementa el porcentaje de desacetilación de quitosano a causa de la presencia de enlaces de hidrógeno entre segmentos de la cadena en la estructura del quitosano

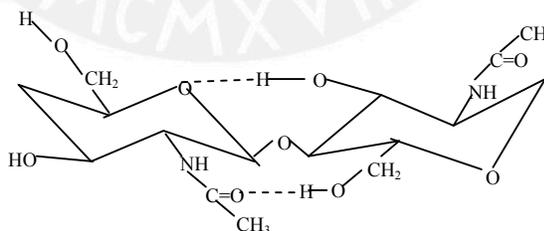


Figura 2.7. Enlaces puente de hidrógeno en el quitosano [76]

Existen dos clases de enlaces puente de hidrógeno intramoleculares que restringen la rotación de las cadenas del polímero, como se puede apreciar en la figura 2.7, el grupo acetamino(-NHCOCH₃), el hidroximetil (HOCH₂-) y el β -1,4 glucósido del anillo glucopiranososa en la cadena del quitosano.

Después de la desacetilación, el átomo de nitrógeno no forma enlaces puentes hidrógeno debido a su protonación. Por lo tanto, el obstáculo a la rotación de la cadena disminuye cuando el GD es alto. Así, la rigidez del anillo decrece y la flexibilidad se incrementa. En conclusión, el grupo acetamida es más voluminoso y ofrece un gran efecto estérico en comparación con el grupo amino.

Se observa en la ecuación (22) que el valor de K aumenta con el porcentaje de desacetilación, según Wei Wang [73], esto se debe a la fuerza de los grupos iónicos que posee el quitosano a lo largo de la cadena aumentando las dimensiones moleculares cuando aumenta el porcentaje de grupos amino.



3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Biosorbentes, equipos y reactivos

En los experimentos se han utilizado quitina calcárea, quitina y quitosano procedentes del caparazón de langostino blanco (*Litopenaeus vannamei*). El procedimiento para obtener los biosorbentes es el siguiente: Las muestras de caparazón de langostino es tratada con una solución básica de NaOH al 10% (p/p) a temperatura ambiente durante 2 horas, con la finalidad de retirar las proteínas. El producto obtenido en esta etapa es la quitina calcárea. La siguiente etapa para obtener la quitina, consiste en tratar la quitina calcárea con una solución ácida de HCl al 10%(v/v) durante 15 minutos para extraer los minerales. Finalmente para obtener el quitosano, la quitina es trata con NaOH al 50% (p/p) durante 1 hora a 120 °C .



Figura 3.1 Fotografía de la quitina



Figura 3.2 Fotografía de la quitina calcárea



Figura 3.3 Fotografía del quitosano

Las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 muestran las fotografías de las muestras utilizadas tal y como son obtenidas en el laboratorio de la planta piloto de la PUCP, apreciándose en ellas diferente tonalidad en su superficie, siendo el quitosano el de color blanco.

Equipos

- Espectrofotómetro Infrarrojo FT-IR, Perkin Elmer serie 1600- PUCP
- Espectrofotómetro RMN, Bruker AC300 300 MHz- PUCP
- Espectrómetro de Absorción atómica, Perkin-Elmer 2500 -PUCP
- Microscopio electrónico de barrido (SEM), marca Philips modelo XL30TMP con microanalizador EDAX-DX4i - UNI
- Equipo Kjeldahl

Reactivos

- Nitrato de plata, grado p.a, Merck , pureza 99,99%
- Ácido sulfúrico, Merck, pureza 95%.
- Hidróxido de sodio, Merck, pureza 99%
- Sulfito de sodio, merck, pureza 99%
- Ácido clorhídrico, Merck, pureza 37%
- Bromuro de potasio, Merck, pureza 37%
- Ácido acético glacial, J.T. Baker, pureza 99,9%

3.2. Caracterización del los biosorbentes.

3.2.1. Humedad

El contenido de humedad fue calculado por gravimetría, según la norma ASTM F 2103-01 [76]. Se pesaron 0,5g de muestra, luego fueron secadas en estufa a 105 ± 2 °C hasta peso constante.

3.2.2. Análisis granulométrico

Las muestras de quitosano, quitina y quitina calcárea fueron previamente secadas y trituradas en licuadora, a continuación se tamizaron para su separación por tamaños,

utilizando para esto un juego de tamices A.S.T.M. Las características de los tamices empleados se muestran en la tabla 3.1

Tabla 3.1. Tamices normalizados por A.S.T.M

Nº malla	Tamaño de abertura (mm)
80	0,180
60	0,250
40	0,425
20	0,850

3.2.3. Cenizas

El contenido de cenizas fue estimado por gravimetría, según la norma ASTM F2103-01 [76]. Las muestras secas se sometieron a combustión a 800 °C durante 6 horas, se enfriaron y se pesaron.

3.2.4. Contenido de nitrógeno

Se usó el método de Kjeldahl para determinar el contenido de nitrógeno [77]. La descripción del método se adjunta en el anexo 1.

3.2.5. Grado de acetilación(GA)

El grado de acetilación del quitosano se determinó por espectroscopía $^1\text{H-RMN}$, mientras que en el caso de quitina y quitina calcárea, la determinación del GA fue por espectroscopía FT-IR. Los métodos usados se detallan a continuación.

Espectroscopia infrarroja FT-IR

Se prepararon pastillas de KBr moliendo en un mortero una pequeña cantidad de muestra 2% (p/p) con KBr, la mezcla homogenizada, se prensó hasta obtener una pastilla muy delgada translúcida, que fue usada para obtener el espectro FT-IR entre 4000 y 500 cm^{-1} [68-69]. Los espectros de infrarroja FT-IR para la quitina calcárea y quitina se muestran en el anexo 2 y 3, respectivamente.

Espectroscopia ^1H -RMN

Los espectros de ^1H -RMN fueron obtenidos en un equipo de 300 MHz a 70 °C de temperatura. La muestra de quitosano se solubilizó en HCl/D₂O al 2% p/p, usando 1 mL del solvente por cada 10 mg de quitosano. Se obtuvo el espectro y se identificaron las señales a partir de las cuales se calculó el % GA [70-71]. El espectro de ^1H -RMN se muestra en el anexo 4.

3.2.6. Caracterización morfológica mediante microscopia electrónica de barrido (SEM)

La caracterización morfológica se realizó mediante SEM, usando un microscopio electrónico de barrido cuyo voltaje de aceleración va hasta 20 kV. Las muestras en polvo se colocaron en un portamuestras de metal con pegatina adhesiva de doble cara; se recubrieron con una capa fina de oro para hacerlo más conductor a fin de obtener las imágenes en el SEM.

3.2.7. Viscosidad y peso molecular

Para determinar la viscosidad intrínseca se preparó una solución 0,1M de acetato de sodio en 0,2M de ácido acético, que se utilizó como disolvente (buffer), se preparó una solución inicial de 5 mg/mL de quitosano en acetato de sodio, a partir de ella se preparó diferentes concentraciones de quitosano diluyendo la muestra progresivamente añadiendo 1 mL del disolvente hasta un total de 6 diluciones. Se empleó un viscosímetro capilar tipo Ostwald con baño de agua a temperatura constante de 30 °C

En todos los casos las medidas del tiempo se hicieron por triplicado, se usó el valor medio para determinar la viscosidad cinemática del disolvente y de la solución de quitosano.

3.3. Proceso de biosorción

Los experimentos de biosorción de Ag^+ se realizaron en método discontinuo, preparando soluciones de nitrato de plata con la concentración deseada. Para evaluar la capacidad de adsorción de los biopolímeros se realizó el estudio de la influencia del pH. Con la determinación del pH óptimo, se procedió a estudiar la cinética y la

isoterma En ambos casos se evaluó la influencia de la temperatura y el tamaño del biosorbente.

La determinación del contenido de plata en las muestras se hizo mediante espectroscopía de absorción atómica, usando un equipo Perkin-Elmer modelo 2500 (figura 3.4), dotado con una lámpara de cátodo hueco de plata, con una llama aire – acetileno las medidas se hicieron a la longitud de onda de 338,1 nm.



Figura 3.4. Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2500

3.3.1. Determinación de la influencia del pH inicial de la solución

Para determinar la influencia del pH, se preparó una solución de Ag^+ de 50 ppm, a partir de su sal de nitrato, a diferentes valores de pH entre 2 y 8. El ajuste de pH se hizo con soluciones diluidas de hidróxido de sodio o ácido sulfúrico. El ensayo fue realizado por lotes y consistió en poner en contacto 50 mL de la solución del ión metálico con 100 mg del biosorbente de malla entre 40-60, durante 2 h para garantizar el logro de las condiciones de equilibrio, a un pH determinado con agitación constante a la temperatura de 20 °C.

Finalmente, las muestras se filtraron y en la solución remanente se determinó la concentración de Ag^+ en el equilibrio.

La capacidad de adsorción q_e del biosorbente, se calcula mediante la siguiente expresión.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V \quad (24)$$

Donde:

C_i = concentración inicial de iones metálicos en solución (mg/L)

C_e = concentración de los iones metálicos en la solución después de alcanzado el equilibrio en la reacción de acomplejamiento (mg/L)

V = volumen de la solución empleado (L)

m = masa del biosorbente utilizado (mg)

3.3.2. Estudio cinético.

El estudio cinético del proceso de biosorción permitió determinar la velocidad a la que los iones metálicos se depositen sobre el biopolímero. En este sentido han sido propuestos numerosos modelos cinéticos capaces de describir el mecanismo por el que transcurre el proceso de biosorción.

Para estudiar la cinética de biosorción de Ag^+ , se seleccionaron dos modelos de mecanismo cinéticos. Los datos experimentales de concentración a diferentes tiempos se emplearon para analizar los resultados experimentales en cada caso, para luego determinar el orden de reacción.

Ecuación de pseudo-primer orden

La ecuación de pseudo-primer orden, se expresa según:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (25)$$

Donde:

q_e y q_t (mg/g) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en el tiempo t , respectivamente

k_1 es la constante de velocidad de pseudo – primer orden en min^{-1}

Integrando esta expresión entre las condiciones límites $t=0, q_t=0$ y $t=t \quad q_t=q_t$, se obtiene

$$\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2,303}t \quad (26)$$

Representando los valores de $\log((q_e - q_t)/q_e)$ frente a t , a partir de la pendiente se puede obtener el valor de la constante de velocidad k_1 .

Ecuación de pseudo-segundo orden

La cinética de pseudo-segundo orden es una forma modificada de la ecuación de segundo orden que puede ser obtenida a partir de la expresión.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{s2}(q_e - q_t)^2 \quad (27)$$

Donde:

k_{s2} es la constante velocidad de pseudo-segundo orden en g/mg.min

Integrando esta expresión entre las condiciones límites $t=0$, $q_t=0$ y $t=t$, $q_t=q_t$, se obtiene

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e}t \quad (28)$$

Donde:

$h = k_{s2} \cdot q_e^2$ es la velocidad de adsorción inicial; mg/g.min

Representando t/q_t frente a t , se puede obtener, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, los valores de q_e y k_{s2} , respectivamente

Influencia de la granulometría del biosorbente

Para determinar la influencia del tamaño de partícula, se preparó 600 mL de una solución de 50 ppm de Ag^+ a pH 4 y a temperatura de 20 °C. Sobre ella se añadieron 1,2 mg adsorbente durante un tiempo de contacto de 300 minutos con agitación constante, se utilizó con los biosorbentes de mallas 20-40, 40-60 y 60-80. Se tomaron muestras de 5mL de la solución a diferentes intervalos de tiempo durante todo el proceso, las cuales fueron filtradas y las soluciones remanentes fueron diluidas para determinar el contenido de metal por absorción atómica.

Efecto de la temperatura de la solución.

Para determinar el efecto de la temperatura, se prepararon soluciones de Ag^+ con igual volumen y concentración que en el experimento anterior, las cuales fueron puestas en contacto con el material biosorbente de malla 40-60 a las temperaturas de 10, 20 y 30 °C, durante un tiempo de contacto de 300 minutos. Se tomaron muestras de 5 mL a diferentes intervalos de tiempo durante todo el proceso.

3.3.3. Isotermas de adsorción

Influencia de la granulometría del biosorbente

Para determinar las isotermas de adsorción se prepararon 50 mL de soluciones de 10, 20, 30, 50, 100 y 200 ppm de iones Ag^+ a pH 4, estas soluciones se pusieron en contacto con 100 mg del biosorbente durante 2 horas con agitación constante a la temperatura de 20 °C en baño termostático.

Efecto de la temperatura de la solución

Las soluciones de Ag^+ anteriormente preparadas en la determinación de la influencia de la granulometría, fueron puestas en contacto con el material biosorbente de malla 40-60 a las temperaturas de 10, 20 y 30 °C según sea el caso durante 2 horas y con agitación constante.

3.4. Proceso de desorción

Para realizar esta experiencia 1,6 gramos de quitosano de malla 40-60 se puso en contacto con 800 mL de una solución conteniendo 50 ppm de iones Ag^+ a pH 4, la mezcla fue agitada durante 2h. Luego el biosorbente cargado con los iones Ag^+ se filtró, lavó y secó a 45 °C durante 12 horas, posteriormente 100 mg de quitosano conteniendo los iones Ag^+ , se colocaron en un vaso de precipitado con 20 mL de ácido sulfúrico o Na_2SO_3 0,1M, según sea el caso, se mantuvo en agitación por 90 minutos, durante el tiempo de agitación se tomaron muestras a diferentes tiempos, las cuales fueron filtradas, la solución remanente fue diluida para determinar la concentración de Ag^+ por absorción atómica.

La proporción desorbida de los iones metálicos se calculó de la siguiente manera:

$$D (\%) = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad (29)$$

Donde:

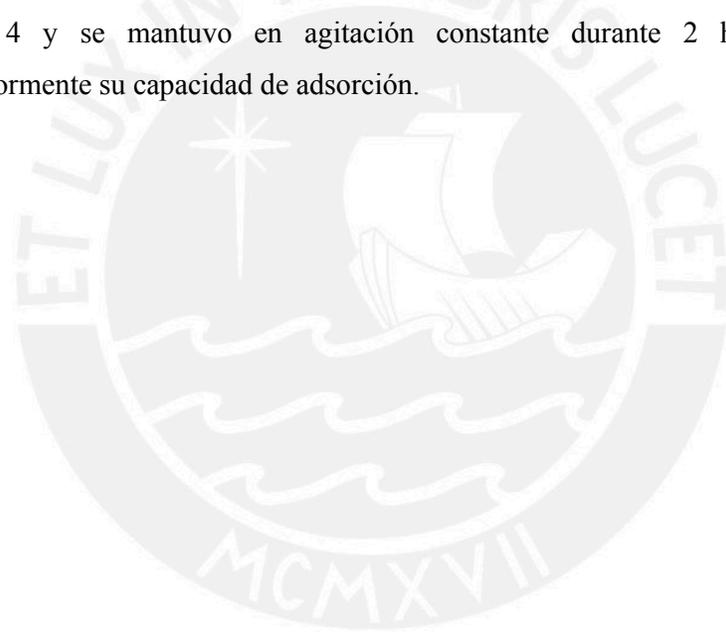
a = cantidad de los iones metálicos en el adsorbente antes del tratamiento (mg)

b = cantidad de los iones metálicos en el adsorbente después del tratamiento (mg)

D (%) = porcentaje de los iones metálicos

3.5. Capacidad de adsorción de quitosano recuperado

Para realizar esta prueba se utilizó el quitosano recuperado de la experiencia de desorción, el cual fue lavado y secado a 45 °C por 12 horas, posteriormente 100 mg de este quitosano se puso en contacto con 50 mL de una solución de 50 ppm de Ag⁺ a pH 4 y se mantuvo en agitación constante durante 2 horas, evaluando posteriormente su capacidad de adsorción.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los materiales biosorbentes.

4.1.1. Humedad, nitrógeno y cenizas

La tabla 4.1 muestra los resultados de la determinación de los contenidos de humedad, nitrógeno y cenizas para los tres biosorbentes utilizados.

Tabla 4.1 Contenidos de humedad, cenizas y nitrógeno de biosorbentes utilizados

% Material	quitina calcárea	quitina	quitosano
humedad	11,93	10,14	12,15
cenizas	31,15	0,78	0,25
nitrógeno	10,20	7,30	6,40

Se observa que los tres sólidos presentan un porcentaje de humedad muy parecidos alrededor del 11%, la quitina calcárea tiene un alto contenido de cenizas y de nitrógeno, mientras que en la quitina y el quitosano el porcentaje de cenizas y nitrógeno son más bajos, esto es debido a que la quitina calcárea mantiene los carbonatos y fosfatos de calcio originales que son los responsables de los valores altos de cenizas.

4.1.2. Espectroscopía infrarroja FT-IR

Quitina y quitina calcárea

En las figura 4.1 y 4.2 se muestran los espectros infrarrojo de la quitina calcárea y quitina, respectivamente, en ambos se reconoce las bandas características del espectro de la quitina, a $3441,90\text{ cm}^{-1}$ de los grupos -OH del polímero, a $2889,34\text{ cm}^{-1}$ la señal de tensión del CH , a 1654 y 1559 cm^{-1} aparecen las bandas de la amida I y II características de la quitina. En el espectro FT-IR de la quitina calcárea a 1420 cm^{-1} se observa una señal de mayor intensidad respecto de la quitina, debido a la presencia de CO_3^{2-} adicional en la quitina calcárea, la banda 1313 cm^{-1} corresponde a la amida III, la de 1073 cm^{-1} a la tensión de CO y $952,83\text{ cm}^{-1}$ a la vibración de la estructura piranósica.

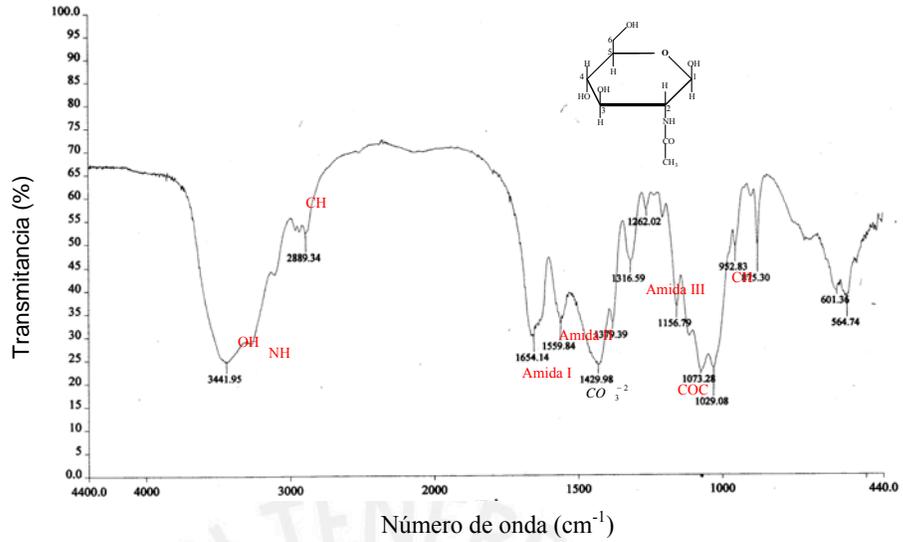


Figura 4.1. Espectro FT-IR de la quitina calcárea

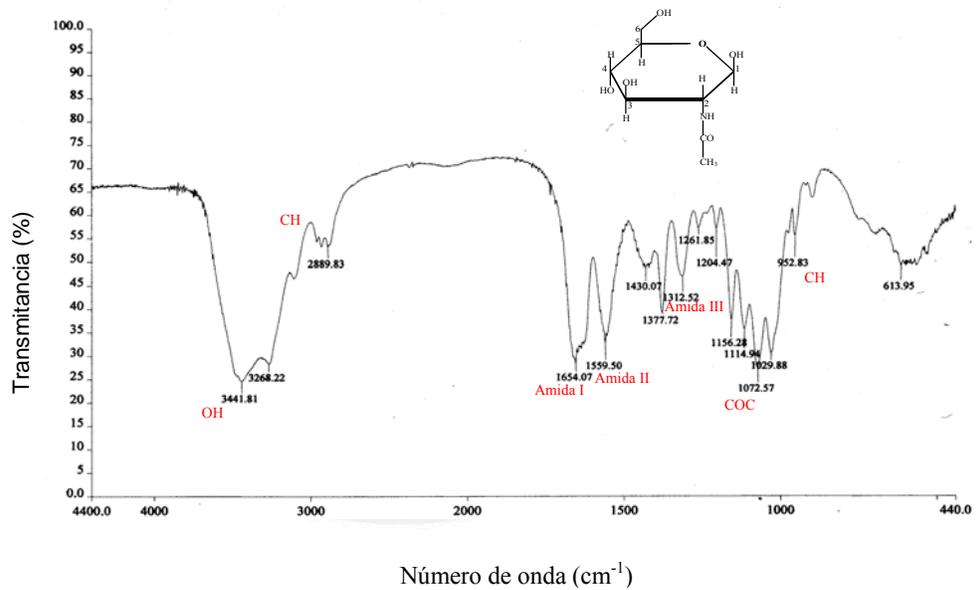


Figura 4.2. Espectro FT-IR de la quitina

En la tabla 4.2 se muestra en forma comparativa las absorciones teóricas asignadas a la α -quitina, a la quitina y quitina calcárea utilizadas como adsorbentes en este trabajo.

Tabla 4.2. Asignación de señales de absorción en el infrarrojo de la quitina y quitina calcárea

Banda	quitina [55] (cm⁻¹)	quitina(PUCP) (cm⁻¹)	quitina calcárea (PUCP) (cm⁻¹)
OH	3450	3441	3441
N-H	3292	3268	
C-H	2919-2862	2889	2889
Amida I	1655-1625	1654	1654
Amida II	1560	1559	1559
NH	1420	1430	1429
Amida III, OH,	1320	1312	1316
NH ₂ , CO	1320	1312	1316
C-O	1070 y 1030	1072	1073
C-H	896	952	952

Quitosano

En la figura 4.3 se muestra el espectro infrarrojo del quitosano PUCP donde se reconocen las siguientes absorciones, a 3419 cm^{-1} de los grupos $-\text{OH}$, a 3200 cm^{-1} del grupo $-\text{NH}$ incrementado respecto a la quitina después del proceso de desacetilación, a 2878 cm^{-1} la tensión CH , a $1712,18\text{ cm}^{-1}$ los grupos $-\text{NH}$ de una amina primaria (amida I) asociada a los restos de grupos acetamida después de la desacetilación, 1654 cm^{-1} debido al doblete del grupo $-\text{NH}_2$, a $1317,11\text{ cm}^{-1}$ amida III y finalmente, a 1154 cm^{-1} se atribuye a la adsorción característica de la tensión asimétrica del grupo C-O-C , 1070 cm^{-1} y 1031 cm^{-1} vibraciones del esqueleto piranósico y la señal a 898 cm^{-1} es debido a la tensión C-H de los grupos anoméricos cercanos a los dos oxígenos.

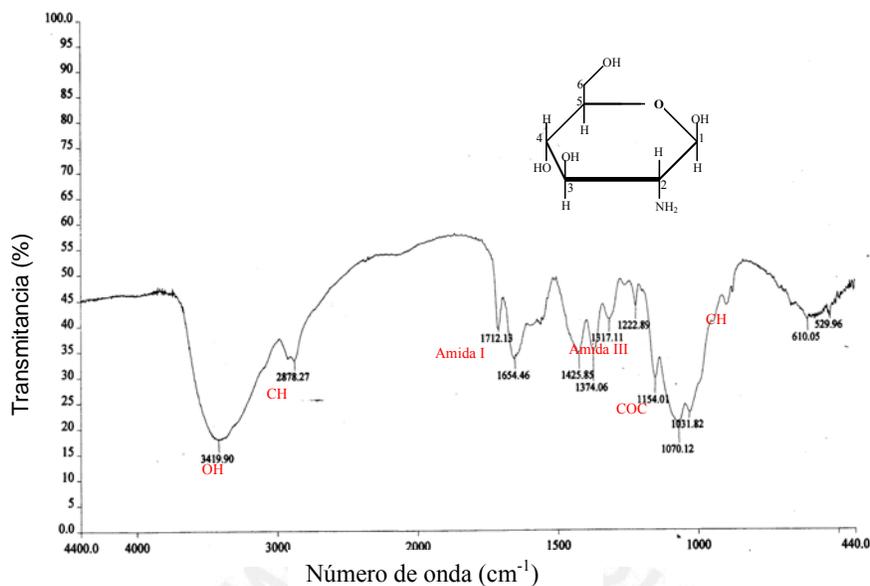


Figura 4.3. Espectro FT- IR de quitosano PUCP

En el quitosano, la banda de la amida I, aparece a 1712 cm^{-1} debido al incremento de la intensidad de los grupos amino, en tanto que la banda II de amida prácticamente desaparece.

Tabla 4.3. Asignación de señales de absorción en el infrarrojo del quitosano

Banda	quitosano [55] (cm^{-1})	quitosano (PUCP) (cm^{-1})
OH	3450	3419
C-H	2919-2862	2878
Amida I	1655-1625	1712
Amida II	1560	
NH	1420	1425
AmidaII, OH,	1320	1317
NH ₂ , CO	1320	1317
C-O	1070 y 1030	1070
C-H	896	890

4.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el objeto de apreciar la morfología de los biosorbentes utilizados, se efectuó un estudio de las muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM).

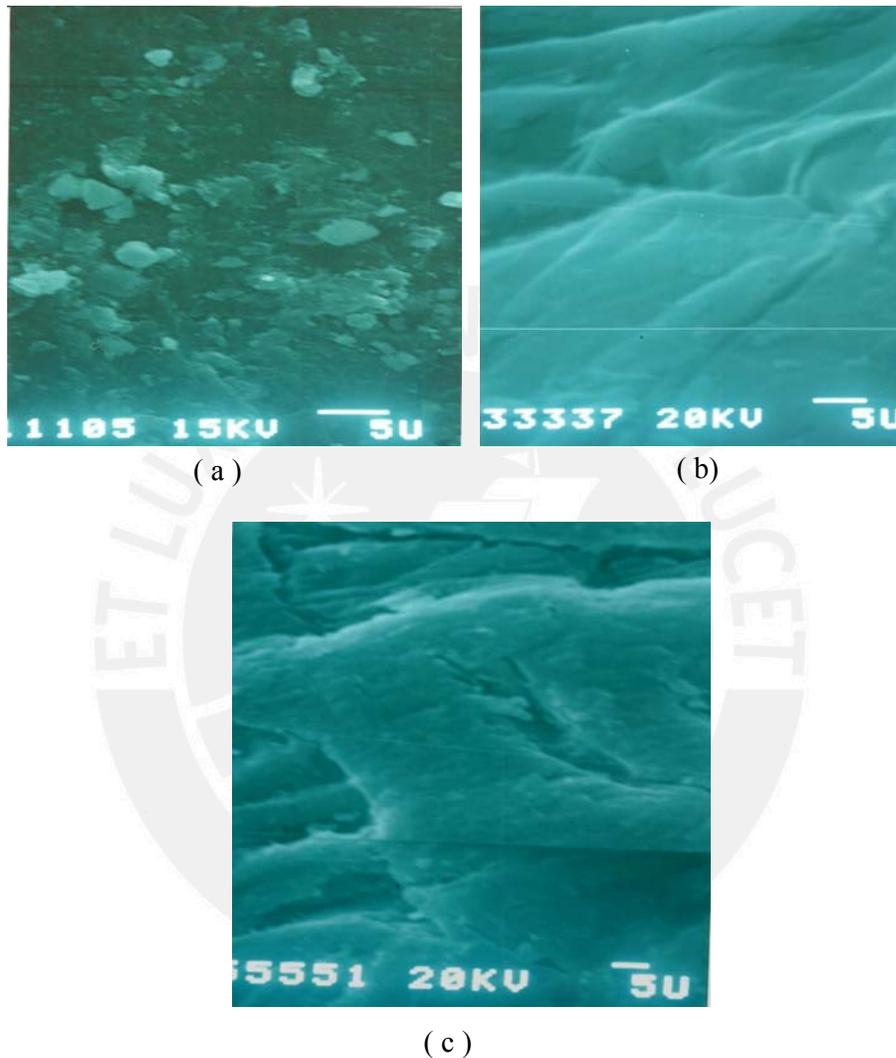


Figura 4.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la quitina calcárea (a), quitina (b) y quitosano (c) con ampliación de 3200X

La quitina calcárea (figura 4.4.a) presenta una superficie rugosa. Esto es debido principalmente al alto contenido de carbonatos, mientras que la quitina (figura 4.4.b), y el quitosano (figura 4.4.c), presentan superficies más homogéneas conformadas por capas superpuestas, notándose además que la superficie del quitosano se observa más rugosa que el de la quitina.

4.1.4. Grado de acetilación (GA)

Quitina y quitina calcárea

Dado que la quitina y la quitina calcárea no se disuelven en la mayoría de los solventes impidiendo por esto la posibilidad de determinar su GA por RMN, en estos casos se utilizó el método de FT-IR con muestras sólidas.

El grado de acetilación (GA) de la quitina y de la quitina calcárea fue calculado usando la línea base de Baxter [79]. La ecuación que involucra esa línea base es la siguiente:

$$GA = 115 \left[\left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \right] \quad (30)$$

En los espectros FT-IR de ambas muestras y que se encuentran en los anexos 2 y 3, se trazaron las líneas base y se calcularon las absorbancias a 1655 y 3456 cm^{-1} , estos datos se introducen en la ecuación 30 para evaluar el GA en cada muestra.

El porcentaje de acetilación obtenido para la quitina y quitina calcárea fue de 64,09 % y 64,45%, respectivamente, como se puede ver no existen diferencias significativas en el GA de ambas muestras, esto es debido a que la quitina calcárea es quitina con alto contenido de carbonatos.

Quitosano

El grado de acetilación (GA) es una de las propiedades de mayor importancia en el quitosano, pues influye en las propiedades físico-químicas de este polímero y por tanto en sus aplicaciones. Por ejemplo la utilización de quitosano en la retención de metales se podría ver especialmente influenciada por esta variable pues dicho proceso tiene lugar en los grupos aminos libres cuya concentración depende inversamente del GA.

En la determinación del grado de acetilación (GA) por ^1H -RMN no se necesita precisar la cantidad de muestra, ya que no hay interferencia entre las señales seleccionadas para evaluar el GA en el quitosano. Las señales usadas están bien

resueltas y por tanto esta técnica es precisa y exacta, aún usándose diferentes combinaciones de señales.

La precisión, especificidad, estabilidad y exactitud de la técnica ^1H -RMN hacen que el valor obtenido para el grado de acetilación sea tomado en cuenta para la determinación del peso molecular por viscosimetría. El espectro ^1H -RMN se muestra en el anexo 3 y la tabla 4.4 muestra la relación de intensidades de los hidrógenos H_1D , H_1A , H_2D y CH_3 .

Tabla 4.4 Intensidades de las señales ^1H -RMN de protones del quitosano

	H_1D	H_1A	H_2D	CH_3
quitosano	1,000	0,349	1,061	0,858

Empleando las áreas de los picos de los hidrógenos en la ecuación 31 se obtiene el GA:

$$\%GA = \left(\frac{H_1A + \frac{CH_3}{3}}{H_1D + H_1A + H_2D + \frac{CH_3}{3}} \right) \times 100\% \quad (31)$$

En este caso el valor de GA fue de 23,55 % por lo que el valor de grado de desacetilación (GD) es de 76,45 %. Este valor de GD lo clasifica como quitosano de GD medio.

4.1.5. Determinación del peso molecular promedio del quitosano

Se determinó la masa molecular promedio de la muestra de quitosano por el método de viscosimetría, obteniendo los siguientes resultados en las tablas 4.5 y 4.6.

Tabla 4.5 Tiempos solución buffer en el viscosímetro de Ostwald.

Tiempo	t_1 (s)	t_2 (s)	t_3 (s)	t_{prom} (s)
Solvente buffer	6,42	6,43	6,42	6,42

Tabla 4.6 Datos y valores de las viscosidades relativa, reducida e inherente

C (g/ml)	t ₁ (s)	t ₂ (s)	t ₃ (s)	t _{prom} (s)	η _{rel}	η _{red} (mL/g)	η _{inh} (mL/g)
0,005000	28,88	28,88	28,87	28,88	4,48	697,00	300,10
0,002500	13,87	13,88	13,86	13,87	2,15	468,00	306,88
0,001250	9,58	9,59	9,57	9,58	1,48	383,20	317,71
0,000625	7,86	7,86	7,87	7,86	1,22	352,00	319,49
0,000313	7,12	7,11	7,12	7,12	1,10	338,65	319,20

Con los datos de viscosidad inherente y reducida se obtiene la viscosidad intrínseca [η] en el punto de intercepción de las rectas η_{red} vs C y η_{inh} vs C como se muestra en la figura 4.5

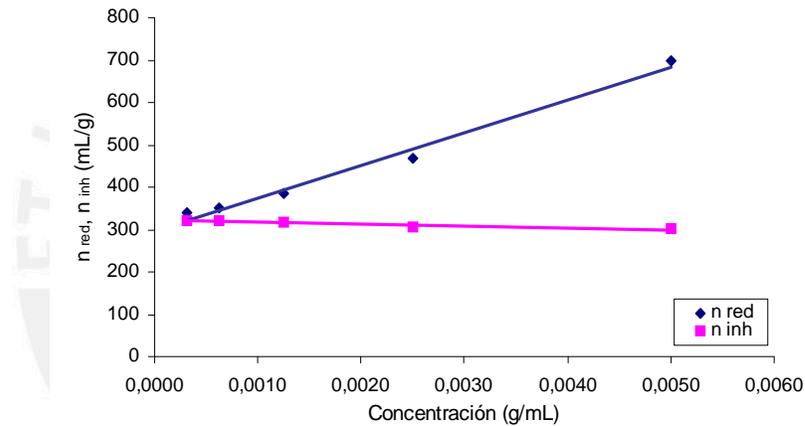


Figura 4.5 Ploteo de la viscosidad inherente y reducida frente a la concentración

$$\eta_{red} = 77221xC + 298,15 \quad R^2 = 0,9871$$

$$\eta_{inh} = -4459,1x C + 321,32 \quad R^2 = 0,9434$$

Las rectas anteriores se interceptan en el punto C:

$$C = 0,000284, \text{ por lo tanto la viscosidad intrínseca será:}$$

$$[\eta] = 320,08 \text{ mL/g}$$

El peso molecular promedio se halló reemplazando [η] en la ecuación 32:

$$[\eta] = 0,248 \times 10^{-3} M^{1,064} \quad (32)$$

De donde se obtuvo un peso molecular promedio de 554154 g/mol, del mismo orden comparado del quitosano obtenido por Miya [80]. Para la quitina y quitina calcárea no se usó este método debido a que no son solubles en ácido acético diluido. El peso molecular promedio nos da una idea de la distribución del tamaño de las cadenas del polímero cuando se encuentra en solución. Un peso molecular alto como el que se obtuvo confirma la presencia de cadenas de polímero relativamente largas, generando posibles entrecruzamientos entre ellas, lo cual justifica su viscosidad.

4.2. Resultados de la biosorción de plata

4.2.1. Influencia del pH inicial en la solución

El pH de la solución es una de las variables más importante en el control del proceso de biosorción de metales pesados. El pH puede intervenir tanto en las formas iónicas del metal así como en el comportamiento de los grupos funcionales responsables de la unión del metal a la superficie del polímero. A valores de pH ácidos, los iones H^+ se asocian a los grupos funcionales los que quedan cargados positivamente e impiden, por tanto, la unión de los cationes metálicos; a medida que se aumenta el pH de la disolución, los grupos funcionales cargados negativamente pueden facilitar la biosorción de los iones metálicos [81- 82]

Para analizar la influencia del pH en la biosorción de Ag^+ , en primer lugar se realizaron una serie de experimentos en ausencia de biosorbente para comprobar la disponibilidad del Ag^+ a diferentes pH. Para ello se seleccionó una concentración inicial de plata de 50 mg/L, un tiempo de equilibrio de 120 minutos y una temperatura de 20 °C. En la figura 4.6 se muestra las concentraciones finales de Ag^+ obtenidas en un rango de pH inicial de 2 a 10.

Se observa una importante influencia del pH, en el intervalo de 2 a 8 la concentración de plata en la disolución permanece prácticamente constante (50 mg/L), mientras que a partir de pH 9 la concentración de Ag^+ disminuye apreciablemente. Esto debido a que la plata precipita en forma de $Ag(OH)$ a partir de pH 9, por lo que, desde el punto de vista del estudio del proceso de biosorción, se debe trabajar a valores de pH inferiores a 9 ya que a valores

superiores habría un efecto combinado entre la adsorción de la plata con el biosorbente y su precipitación.

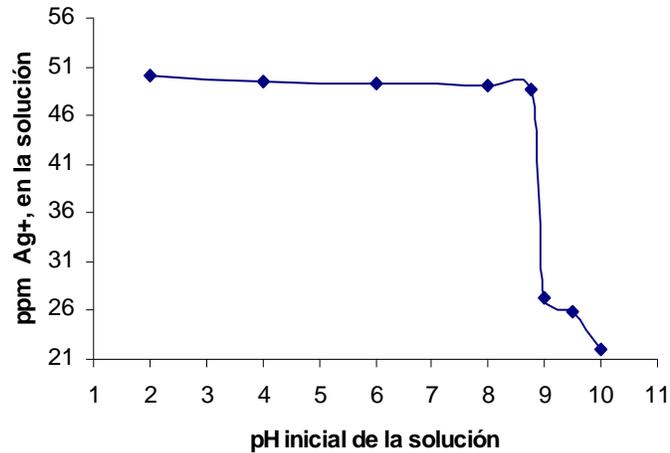


Figura 4.6 Influencia del pH sobre la solubilidad de los iones Ag^+ . Experimento en ausencia de biosorbente.

Una vez conocido el comportamiento de la plata en disolución a diferentes pH, se realizaron experimentos para comprobar el efecto del pH en la biosorción de Ag^+ con quitosano, quitina calcárea y quitina.

En la figura 4.7 se muestran los resultados del porcentaje de iones Ag^+ retenidos en los biosorbentes estudiados para un rango de pH de 2 a 8. El porcentaje de Ag^+ retenido se calculó de la siguiente manera:

$$A (\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (33)$$

Donde:

C_i = concentración inicial de la solución

C_f = concentración final de la solución

$A (\%)$ = porcentaje de iones Ag^+ adsorbidos

Se puede observar que la quitina muestra un bajo porcentaje de adsorción en el rango de pH trabajado, adsorbiendo como máximo 28% a pH 4, manteniéndose aproximadamente constante este valor a medida que el pH aumenta, mientras que la quitina calcárea a pH mayor a 2 presenta un porcentaje de adsorción constante

de 80%, finalmente, el quitosano muestra también un alto porcentaje de adsorción en todo el rango de pH de trabajo, adsorbiendo hasta el 99,1% a pH 4.

Los tres biosorbentes presentan un menor porcentaje de adsorción a pH 2. El hecho de que en medios muy ácidos $\text{pH} \leq 2$ disminuya el porcentaje de retención de la plata adsorbida, podría ser el resultado de la competencia entre los protones y los iones de plata por los lugares de adsorción, lo que limita la aproximación de los cationes del metal como consecuencia de las fuerzas de repulsión. A medida que se eleva el pH del medio, por una parte este efecto de competencia se minimiza y, por otra parte, la solubilidad del ion Ag^+ disminuye favoreciendo la formación de especies hidrolizadas ($\text{Ag}(\text{OH})_2^-$) con un mayor tamaño iónico que facilita el contacto entre los grupos funcionales (R-NH_2 , R-OH , etc) y el metal [82].

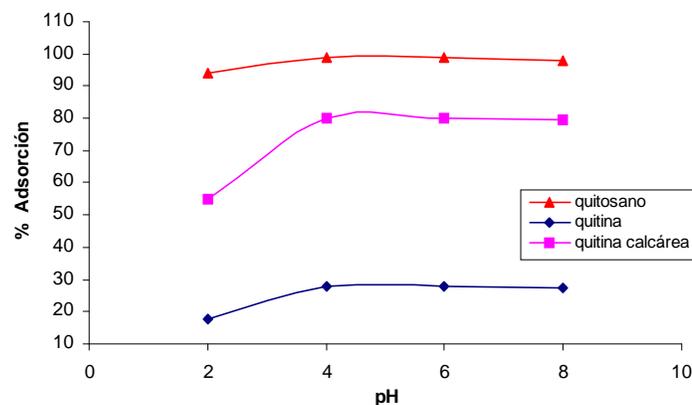


Figura 4.7. Porcentaje de adsorción de Ag^+ a diferentes pH. Condiciones de ensayo: $W= 100$ mg de biosorbente, $\text{Vol}= 50$ mL, $[\text{Ag}^+]_0 = 50$ ppm, $t= 2$ h y $T= 20$ °C.

Finalmente, se evaluó el pH de la solución al término de los 120 minutos de duración del experimento para los tres biosorbentes analizados. Los resultados se muestran en la figura 4.8

Cuando el pH inicial es 2 puede observarse en los tres biosorbentes que el pH de la solución permanece constante hasta el final de la experiencia. Cuando el pH inicial es 4, 6 y 8, en el caso de quitina el pH final es 4 dando soluciones ácidas, en la quitina calcárea el pH final es 8 dando soluciones básicas y en el quitosano el pH final se mantuvo próximo a la neutralidad de 6,8 debido a que los iones H^+

compiten con los iones Ag^+ por los sitios activos del quitosano. Estas soluciones neutras obtenidas por el quitosano pueden ser vertidas a corrientes naturales sin necesidad de ser tratadas por medios químicos.

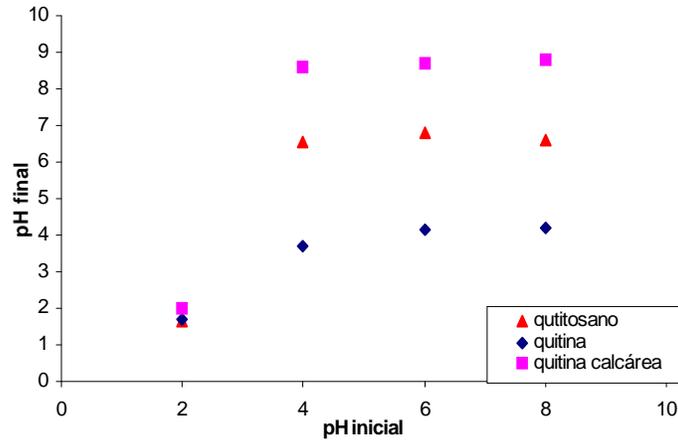


Figura 4.8 pH de la solución durante la adsorción de Ag^+

4.2.2. Estudio cinético

4.2.2.1. Efecto de la granulometría del biosorbente.

Los resultados de adsorción del ion Ag^+ por quitosano se presentan en la figura 4.9 De estos resultados se puede observar que la cantidad de Ag^+ adsorbida es bastante alta en los primeros 40 minutos de contacto, luego aumenta en menor proporción hasta alcanzar el equilibrio.

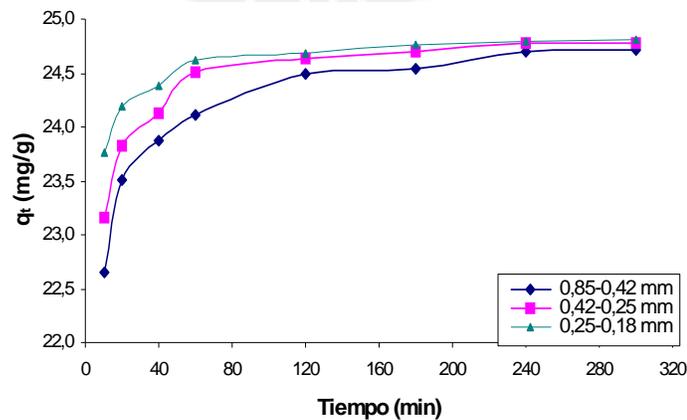


Figura 4.9. Cinética de adsorción del ion Ag^+ sobre el quitosano con diferentes granulometrías. Condiciones de ensayo: $W=1,2$ g de biosorbente, $Vol = 600mL$, $[Ag^+]_0=50$ ppm, $pH_0= 4$, $t = 300$ min y $T =20$ °C.

Del estudio cinético de la adsorción de Ag^+ a la concentración inicial de 50 ppm, puede observarse que el tiempo de contacto requerido para que la adsorción alcance el equilibrio es de aproximadamente 120 minutos en promedio. La capacidad de adsorción se incrementa a medida que la granulometría del quitosano disminuye hasta un cierto tamaño, esto debido a que existe mayor superficie de contacto al disminuir la granulometría del adsorbente. Sin embargo, mientras más pequeño es el adsorbente puede afectar la transferencia intrapartícula afectando la adsorción, por ello es importante determinar un tamaño óptimo que favorezca el proceso de adsorción.

A continuación, se han ajustado los resultados experimentales a dos modelos cinéticos. Los valores de las constantes de velocidad para cada uno de los modelos se muestran en la tabla 4.7

Tabla 4.7 Parámetros de los modelos cinéticos utilizados para el quitosano

Malla (*)	Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden			
	k_1 [min^{-1}]	R^2	q_e [mg/g]	h [mg/g.min]	k_{s2} , [g/mg.min]	R^2
20-40	0,018	0,82	24,814	17,992	0,029	1,00
40-60	0,018	0,83	24,876	21,834	0,035	1,00
60-80	0,016	0,83	24,876	38,911	0,063	1,00

* malla 20-40 = 0,85 -0,42mm; malla 40-60 = 0,42-0,25 mm; malla 60-80 = 0,25-0,18mm

Se observa que el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce los resultados experimentales con un valor de $R^2 = 1$, en todos los casos. Así mismo, tal y como se aprecia en la figura 4.9, las capacidades máximas de adsorción de las tres muestras de quitosano (q_e) son prácticamente iguales para los tres tamaños de partícula. Con respecto a la velocidad del proceso de adsorción inicial, h , presenta un valor máximo de 38,911 mg/g.min para el quitosano con un tamaño de 0,25-0,18 mm, lo que indica que para este tamaño de partícula el proceso de biosorción se produce de forma más rápida, como también se comprueba analizando los valores de la constante cinética, k_{s2} .

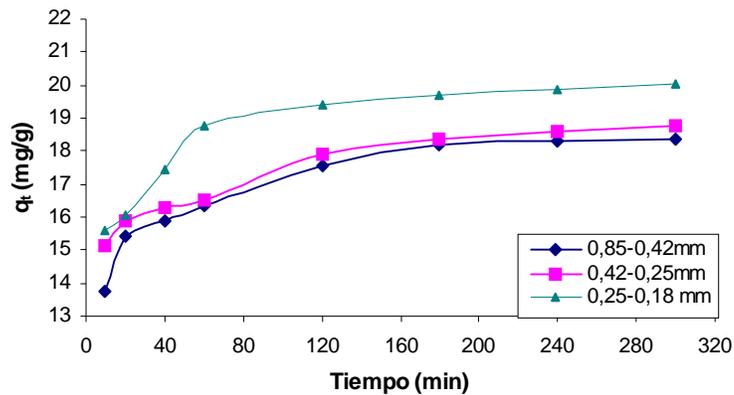


Figura 4.10. Cinética de adsorción de Ag^+ sobre la quitina calcárea con diferentes granulometrías. Condiciones de ensayo: $W=1,2$ g de biosorbente, $Vol = 600mL$, $[Ag^+]_0=50$ ppm, $pH_0= 4$, $t = 300$ min y $T = 20$ °C.

La figura 4.10 muestra la capacidad de adsorción (q_t) para la quitina calcárea, en los primeros 60 minutos, el valor de q_t para las muestras con tamaños 0,25-0,18mm; 0,42-0,25 mm; y 0,85-0,42 mm fueron de 16,36, 16,54 y 18,7 mg/g, respectivamente. A partir de este tiempo, la adsorción se incrementó lentamente en el tiempo. La figura 4.10 muestra que a menor tamaño de partícula mayor es su capacidad de retención del ion Ag^+ . La máxima capacidad de adsorción de la quitina calcárea se obtuvo con la muestra con un tamaño de 0,25-0,18mm que adsorbió 20,05 mg/g de Ag^+ para un tiempo de proceso de 300 minutos.

Los resultados cinéticos experimentales de la quitina calcárea confirman que el modelo de pseudo-segundo orden es el que ajusta con mayor exactitud los datos experimentales dado que presenta un $R^2= 0,990$, los valores de los parámetros del estudio cinético se muestran en la tabla 4.8.

Se observa que la velocidad inicial del proceso, h , es ligeramente mayor para la muestra con un tamaño entre 0,25-0,18mm, las constantes cinéticas, k_{s2} , muestran de valores muy cercanos.

Tabla 4.8 Parámetros de los modelos cinéticos utilizados para la quitina calcárea *

Malla (*)	Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden			
	k_1 [min^{-1}]	R^2	q_e [mg/g]	h [mg/g.min]	k_{s2} , [g/mg.min]	R^2
20-40	0,0175	0,820	18,727	3,127	0,008	0,990
40-60	0,0133	0,810	19,011	3,38	0,009	0,990
60-80	0,0149	0,850	20,367	3,713	0,008	0,990

malla 20-40 = 0,85 -0,42mm; malla 40-60 = 0,42-0,25 mm; malla 60-80 = 0,25-0,18mm

La figura 4.11 muestra la capacidad de adsorción de la quitina, se aprecia que en los primeros 40 minutos la capacidad de adsorción de la muestra de menor tamaño (0,25-0,18mm) se incrementa hasta 10,27 mg/g, permaneciendo este valor prácticamente constante durante el tiempo que duró la experiencia. Las otras dos muestras mostraron una capacidad de adsorción menor y un comportamiento muy similar entre ambos.

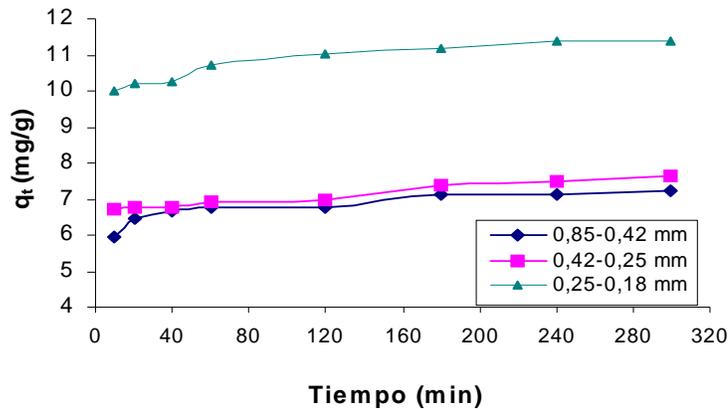


Figura 4.11. Cinética de adsorción de Ag^+ sobre la quitina con diferentes granulometrías. Condiciones de ensayo: $W=1,2$ g de biosorbente, $\text{Vol} = 600$ mL, $[\text{Ag}^+]_0 = 50$ ppm, $\text{pH}_0 = 4$, $t = 300$ min y $T = 20$ °C.

La tabla 4.9 muestra los resultados experimentales del estudio de la cinética de adsorción de la quitina. Los datos experimentales se correlacionan con los dos modelos cinéticos, demostrándose que el modelo de pseudo-segundo orden es el que

mejor se ajusta. La velocidad inicial del proceso, h , es mayor para el material de menor tamaño, de igual forma el valor de q_e es el más alto.

Tabla 4.9. Parámetros cinéticos para la adsorción de Ag^+ sobre quitina

Malla (*)	Pseudo-primero orden		Pseudo-segundo orden			
	k_1 [min^{-1}]	R^2	q_e [mg/g]	h [mg/g.min]	k_{s2} [g/mg.min]	R^2
20-40	0,0131	0,840	7,262	1,236	0,0349	0,990
40-60	0,0066	0,840	7,675	1,839	0,0210	0,990
60-80	0,0331	0,740	11,481	3,264	0,0247	0,990

* malla 20-40 = 0,85 -0,42mm, malla 40-60 = 0,42-0,25 mm, malla 60-80 = 0,25-0,18mm

4.2.2.2. Efecto de la temperatura de la solución

Los resultados del efecto de la temperatura en el proceso de adsorción de iones Ag^+ sobre quitosano se muestran en la figura 4.12. La tabla 4.10 presenta los parámetros cinéticos obtenidos con los dos modelos de orden de reacción. Nuevamente se comprobó que los resultados experimentales se correlacionaron mejor con el modelo el pseudo-segundo orden.

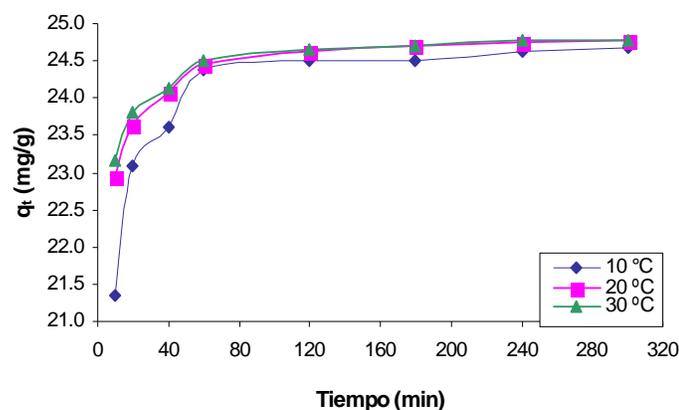


Figura 4.12. Cinética de adsorción de Ag^+ sobre quitosano de tamaño 0,42-0,25 mm a diferentes temperaturas. Condiciones de ensayo: $W= 1,2$ g de biosorbente, $V= 600$ mL, $[Ag^+]_0= 50$ ppm, $pH_0 = 4$ y $t= 300$ min

Los resultados obtenidos muestran que la capacidad de adsorción máxima, q_e , se mantiene prácticamente constante a diferentes temperaturas, concordante con lo obtenido por otros autores [78, 83-84].

Tabla 4.10. Parámetros de los modelos cinéticos utilizados para el quitosano a diferentes temperaturas

T (°C)	Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden			
	k_1 [min^{-1}]	R^2	q_e [mg/g]	h [mg/g.min]	k_{s2} , [g/mg.min]	R^2
10	0,016	0,770	24,814	15,924	0,026	1,00
20	0,019	0,830	24,876	21,834	0,035	1,00
30	0,018	0,820	24,876	26,667	0,043	1,00

La velocidad de adsorción, h , se incrementa al aumentar la temperatura, y la capacidad de adsorción en el equilibrio se mantiene constante dentro del rango de temperatura estudiado. Así, las constantes de velocidad k_{2s} varían entre 0,026 a 0,043 g/mg.min en el intervalo de temperaturas considerado. Este incremento en la constante de velocidad de pseudo-segundo orden respecto la temperatura puede ser analizado en la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A_o - \frac{E_a}{RT} \tag{34}$$

Donde

A_o = constante de Arrhenius, independiente de la temperatura

E_a = energía de activación, kJ/mol

R = constante universal de los gases, 8,314 J/mol.K

T = temperatura, °K

Ploteando $\ln k_{2s}$ frente $1/T$, se puede obtener el valor de la energía de activación, E_a a partir de la pendiente. Los resultados se muestran en la figura 4.13, la recta tiene buen ajuste con un coeficiente de regresión R^2 de 0,989.

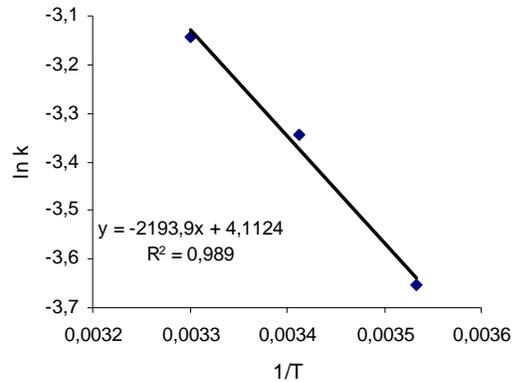


Figura 4.13 Correlación lineal ln k versus 1/T

El valor de la energía de activación obtenida es de 18,02 kJ/mol este valor cae dentro del rango de 5-20 kJ/mol, reportado para procesos de adsorción en los que predomina la interacción física [47]. Algunos autores llegan a resultados similares utilizando otros biopolímeros para recuperar diferentes metales; así, Lee y col.(1995) [85] estudiando la adsorción con Cr^{+3} con musgo obtuvo un valor de E_a de 27,87 kJ/mol. Ho y col (2001) [78] reportaron un valor de E_a de 37,7 kJ/mol para la biosorción de plomo utilizando turba como material adsorbente.

La figura 4.14 muestra el efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción de iones Ag^+ sobre quitina calcárea, y en la tabla 4.11 se recogen los valores obtenidos para los parámetros del modelo pseudo-segundo orden, que confirma dicho orden de la reacción.

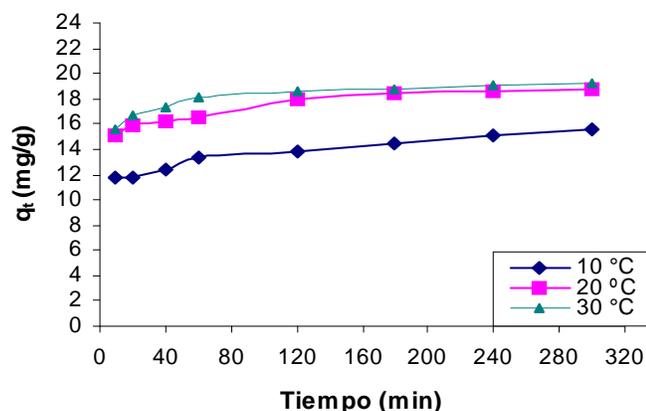


Figura. 4.14. Cinética de adsorción de Ag^+ sobre quitina calcárea con un tamaño de 0,42-0,25 mm a diferentes temperaturas. Condiciones de ensayo: $W= 1,2$ g de biosorbente, $V= 600$ mL, $[Ag^+]_0= 50$ ppm, $pH_0 = 4$ y $t= 300$ min.

Tabla 4.11. Parámetros cinéticos para la adsorción de Ag^+ sobre quitina calcárea a diferentes temperaturas

T (°C)	Pseudo-primero orden		Pseudo-segundo orden			
	k_1 [min^{-1}]	R^2	q_e [mg/g]	h [mg/g.min]	k_{s2} [g/mg.min]	R^2
10	0,008	0,850	15,690	1,669	0,0068	0,990
20	0,014	0.870	19,010	3,380	0,0094	0,990
30	0,013	0,890	19,410	4,468	0,0119	0,990

La capacidad de adsorción se incrementa al aumentar la temperatura de 10 a 20 °C, mientras que entre 20 y 30 °C aumenta con menor intensidad. La velocidad inicial de adsorción h , también aumenta desde 1,669 a 4,468 mg/g.min, indicando que el incremento de la temperatura tiene mayor efecto sobre la velocidad inicial de adsorción que el observado a diferente granulometría del biopolímero

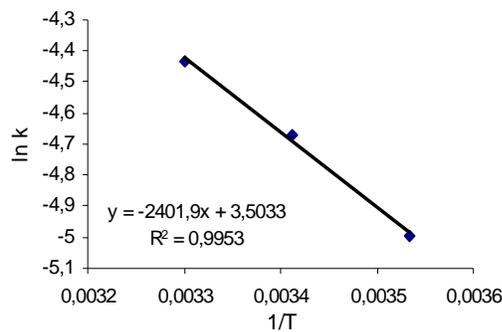


Figura 4.15 Correlación lineal de $\ln k$ versus $1/T$

A partir de la grafica $\ln k_{2s}$ frente $1/T$, se determinó la energía de activación, E_a , empleando la figura 4.15, donde se puede observar un buen ajuste lineal con coeficiente de regresión R^2 de 0,995.

La energía de activación de 19,96 kJ/mol del proceso de adsorción de Ag^+ sobre quitina calcárea es mayor que la obtenida sobre quitosano, por lo que la velocidad de adsorción para este biopolímero es más lenta. El valor de la energía de activación se mantiene dentro del rango de 5-20 kJ/mol, predominando como mecanismo de adsorción la interacción física.

La figura 4.16 muestra el efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción de la quitina, la tabla 4.12 recoge los valores de los parámetros de los modelos cinéticos aplicados.

Los resultados muestran que la capacidad de adsorción en el equilibrio aumenta ligeramente al incrementar la temperatura de 10 a 20 °C, mientras que entre 20 y 30 °C el incremento de la adsorción es más marcada, a medida que la temperatura aumenta. La velocidad inicial de adsorción, h , aumenta desde 0,84 a 3,479 mg/g.min

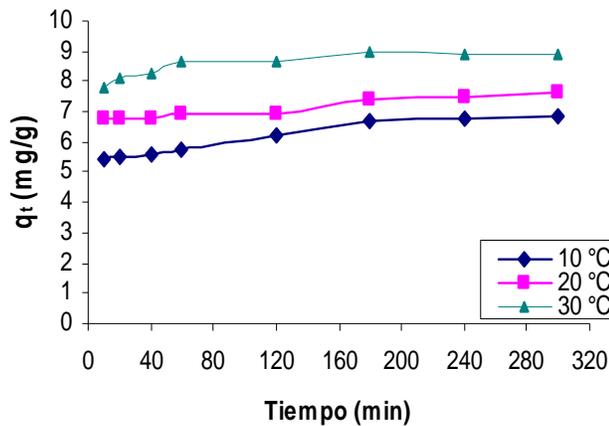


Figura 4.16. Cinética de adsorción de Ag^+ sobre la quitina de tamaño 0,42-0,25 mm a diferentes temperaturas. Condiciones de ensayo: $W= 1,2$ g de biosorbente, $V= 600$ mL, $[Ag^+]_o= 50$ ppm, $pH_o = 4$ y $t = 300$ min.

Tabla 4.12. Parámetros cinéticos para la adsorción de Ag^+ sobre quitina a diferentes temperaturas

T (°C)	Pseudo-primero orden		Pseudo-segundo orden			
	k_1 [min^{-1}]	R^2	q_e [mg/g]	h [mg/g.min]	k_{s2} [g/mg.min]	R^2
10	0,024	0,780	6,998	0,840	0,017	0,990
20	0,012	0,710	7,680	1,372	0,023	0,990
30	0,026	0,750	9,001	3,479	0,043	0,990

El valor de energía de activación de 32,57 kJ/mol de la quitina, es mayor que la energía de activación del quitosano y de la quitina calcárea indicando que la velocidad de adsorción Ag^+ sobre la quitina es menor que las de los otros biopolímeros.

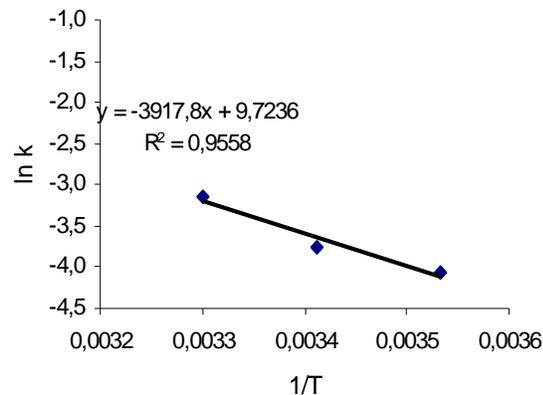


Figura 4.17 Correlación lineal de $\ln k$ versus $1/T$

Los tres bioadsorbentes incrementan su capacidad de adsorción al incrementar la temperatura de 10 °C a 30°C. Estos resultados son similares a los obtenidos por Igwe y col. [88] estudiando la adsorción de As (III) con fibras de coco.

4.2.3. Determinación de las isotermas de adsorción

4.2.3.1 Efecto de la granulometría del biosorbente

Evalutando la capacidad de adsorción de los materiales con respecto a la concentración de iones plata en el equilibrio, se obtuvieron las isotermas experimentales.

En las figuras 4.18, 4.19 y 4.20, se muestran las isotermas de adsorción empleando diferente tamaño de partícula para cada uno de los biosorbentes. Se aprecia en todas ellas que en la etapa inicial la cantidad de plata adsorbida aumenta al aumentar la concentración de Ag^+ en la solución. Las isotermas de adsorción de Ag^+ están influenciadas por el tipo y tamaño del adsorbente siendo favorable para el de menor tamaño.

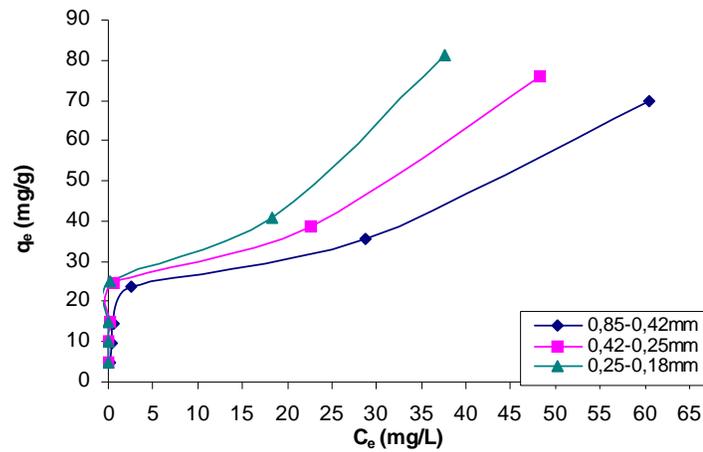


Figura 4.18 Isothermas de adsorción de Ag^+ sobre quitosano a diferentes granulometrías. Condiciones de ensayo: $W= 100$ mg de biosorbente, $Vol =50$ mL, $[Ag^+]_o= 10, 20, 30, 50$ 100 y 200 ppm, $pH_o= 4$, $t= 2$ h y $T= 20$ °C.

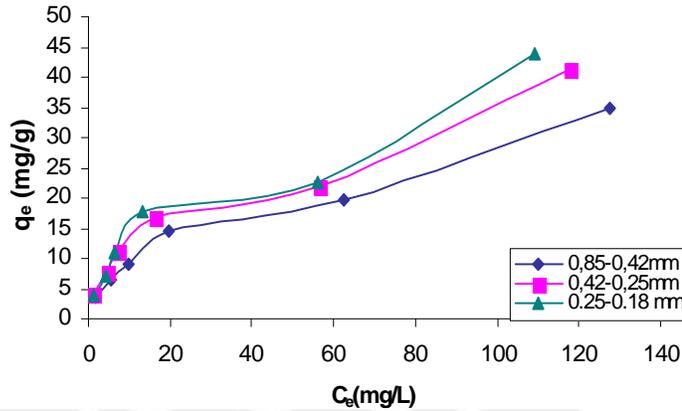


Figura 4.19 Isothermas de adsorción de Ag^+ sobre quitina calcárea a diferentes granulometrías. Condiciones de ensayo: $W= 100$ mg de biosorbente, $Vol =50$ mL, $[Ag^+]_o= 10, 20, 30, 50$ 100 y 200 ppm, $pH_o= 4$, $t= 2$ h y $T= 20$ °C.

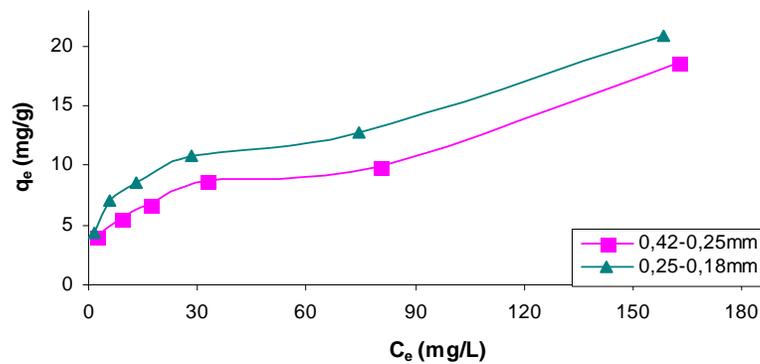


Figura 4.20 Isothermas de adsorción de Ag^+ sobre quitina a diferentes granulometrías. Condiciones de ensayo: $W= 100$ mg de biosorbente, $Vol =50$ mL, $[Ag^+]_o=10, 20, 30, 50$ 100 y 200 ppm, $pH_o= 4$, $t= 2$ h y $T= 20$ °C.

La isoterma de adsorción de Ag^+ sobre quitosano fueron del tipo H3 de acuerdo a la clasificación de Giles, debido a la fuerte adsorción Ag^+ por el quitosano a bajas concentraciones. Mientras que para la isoterma de adsorción de Ag^+ sobre quitina y quitina calcárea fueron del tipo L3.

Dado la baja capacidad que mostró la quitina con un tamaño de partícula de 0,85-0,42 mm en los experimentos de cinética de adsorción, no se consideró para el estudio de la isoterma.

Los valores encontrados se utilizaron para evaluar las ecuaciones de las isotermas en forma lineal para comprobar si se ajustan a las correlaciones propuestas por Langmuir, Freundlich y Elovich

Proceso de biosorción sobre quitosano

Los resultados experimentales obtenidos en el proceso de biosorción de plata sobre quitosano (Figura 4.18) fueron correlacionados con los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich. Los parámetros de los modelos se muestran en la tabla 4.13

En el modelo de Langmuir los valores de q_m indican la máxima capacidad de adsorción teórica posible correspondiente a una monocapa de Ag^+ sobre quitosano, dicho parámetro aumenta al disminuir el tamaño del quitosano. El parámetro “b” que relaciona la afinidad del adsorbente por el adsorbato también aumenta al disminuir el tamaño del adsorbente. Estos resultados sugieren que la adsorción fue mejor para las partículas más pequeñas en relación a otras de mayor tamaño. El coeficiente de correlación R^2 varía entre 0,86-0,87; lo que indica que el proceso de adsorción no es muy próximo a este modelo.

En el modelo de Freundlich el valor de K se obtiene del intercepto de la recta con el eje de la ordenada en tanto que de la pendiente se obtiene el valor de $1/n$. Se observa que los valores de K aumentan en función de la disminución del tamaño de partícula del adsorbente, lo cual confirma que la capacidad de adsorción del quitosano aumenta al disminuir su tamaño, los valores de $1/n$ están comprendido entre 0,1 y 1 para los tres tamaños del biosorbente lo que indica que el proceso de biosorción es favorable en todos los casos [33]. El coeficiente de

correlación R^2 varia entre 0,91-0,95, son valores muy cercanos a la unidad lo que describe bien el proceso de adsorción de Ag^+ , esto indicaría que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea.

El coeficiente de correlación de los resultados experimentales con el modelo de Elovich da valores de R^2 más bajos que para los otros modelos de isothermas (0,77-0,8). Por lo que no resulta una buena correlación. Los valores de K_E son bajos indicando una baja energía de activación para una posible quimisorción.

Tabla 4.13. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich empleando quitosano con diferente granulometría

Malla (*)	Parámetros de Langmuir			Parámetros de Freundlich			Parámetros de Elovich		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K	$1/n$	R^2	K_E (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
20-40	65,359	0,196	0,877	13,464	0,374	0,932	2,187	17,241	0,803
40-60	68,966	0,388	0,874	22,198	0,276	0,953	27,547	11,990	0,765
60-80	72,464	0,533	0,861	25,534	0,277	0,919	38,434	12,821	0,772

* malla 20-40 = 0,8-0,42 mm; malla 40-60 = 0,42-0,25 mm; malla 60-80 = 0,25-0,18mm

Proceso de biosorción sobre quitina calcárea

Los resultados experimentales obtenidos en el proceso de biosorción de plata sobre quitina calcárea (Figura 4.19), fueron correlacionados con los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich.

Se observa en la tabla 4.14 que los resultados experimentales se correlacionan mejor con el modelo de Freundlich dando valores de R^2 entre 0,96-0,98. Los valores de K permanecen prácticamente iguales al disminuir el tamaño del adsorbente por lo que se establece que la capacidad de adsorción de la quitina calcárea no se ve influenciada por el tamaño de partícula, los valores de $1/n$ están comprendidos entre 0,1 y 1 en todos los casos, confirmando que el proceso de biosorción es favorable [33]. Dado que los resultados experimentales se ajustan bien con este modelo, se puede establecer que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea.

En el modelo de Langmuir se observa que la capacidad máxima de adsorción q_m , aumenta levemente al disminuir el tamaño del adsorbente, mientras que el parámetro “b” que relaciona la afinidad del sorbente por el sorbato también aumenta levemente al disminuir el tamaño del mismo. Por lo que se establece que en este caso la disminución del tamaño del adsorbente no influye significativamente sobre la retención de plata. Los valores de R^2 varían de 0,84 - 0,89 están alejados de la unidad, indicando que este modelo no podría considerarse.

La correlación de los datos para la isoterma de Elovich da valores de R^2 más bajos que con los otros modelos (0,76-0,83). Por lo que no hay una buena concordancia de los resultados experimentales con el modelo. Los valores de K_E son bastante pequeños indicando una baja energía de activación para una posible quimisorción.

Tabla 4.14. Parámetros de los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Elovich empleando quitina calcárea con diferente granulometría.

Malla (*)	Parámetros de Langmuir			Parámetros de Freundlich			Parámetros de Elovich		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K	1/n	R^2	K_E (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
20-40	39,683	0,031	0,896	2,737	0,514	0,987	0,110	16,100	0,839
40-60	44,843	0,039	0,871	3,773	0,487	0,973	0,150	17,600	0,807
60-80	46,512	0,042	0,848	3,865	0,501	0,961	0,140	19,500	0,763

* malla 20-40 = 0,85 -0,42 mm; malla 40-60 = 0,42-0,25 mm; malla 60-80 = 0,25-0,18 mm

Proceso de biosorción sobre quitina

Los resultados experimentales obtenidos en el proceso de biosorción de plata sobre quitina (Figura 4.20) fueron correlacionados con los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich.

Se observa en la tabla 4.15 que los resultados experimentales se correlacionan mejor con el modelo de Freundlich dando valores de R^2 de 0,97. Los valores de K permanecen prácticamente iguales al disminuir el tamaño del adsorbente por lo que se establece que la capacidad de adsorción de la quitina no se ve influenciada por el tamaño de partícula al igual que la quitina calcárea, los valores de 1/n

están comprendidos entre 0,1 y 1,0, confirmando que el proceso de biosorción es favorable [33]. Los datos experimentales se ajustan bien con este modelo al igual que en los dos casos anteriores, lo que indicaría que en todos los casos la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea.

La capacidad máxima de adsorción q_m , para el modelo de Langmuir aumenta levemente al decrecer el tamaño del adsorbente, estos valores son más bajos que los obtenidos con el quitosano y la quitina calcárea bajo las mismas condiciones. La afinidad del adsorbente por el adsorbato aumenta al disminuir el tamaño, pero es mucho menor que para los dos biopolímeros estudiados anteriormente.

La correlación de los datos para la isoterma de Elovich da valores de R^2 más bajos que para los otros modelos (0,65-0,82). Por lo que no hay una buena concordancia de los datos experimentales con el modelo. Los valores de K_E también son muy bajos al igual que en la quitina calcárea indicando una baja energía de activación para una posible quimisorción.

Tabla 4.15. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich empleando quitina con diferente granulometría

Malla (*)	Parámetros de Langmuir			Parámetros de Freundlich			Parámetros de Elovich		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K	$1/n$	R^2	K_E (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
40-60	19,455	0,032	0,846	3,340	0,337	0,973	0,262	5,995	0,654
60-80	21,552	0,050	0,926	3,904	0,308	0,976	0,741	5,348	0,823

* malla 20-40 = 0,85-0,42 mm; malla 40-60 = 0,42-0,25 mm; malla 60-80 = 0,25-0,18 mm

Para efectos comparativos se analizaron los resultados experimentales de las isotermas variando el tamaño de partícula utilizando el modelo de Redlich-Peterson cuyos resultados se muestran en la tabla 5.1 del anexo 5. De acuerdo a este modelo, el parámetro β determina el grado de heterogeneidad de la superficie; valores cercanos a cero indica mayor heterogeneidad. Los valores del exponente β del modelo de Redlich-Peterson fueron: 0,3 (quitosano), 0,36 (quitina calcárea) y 0,48 (quitina), lo que confirma que la adsorción seguiría un comportamiento más acorde al modelo Freundlich.

4.2.3.2 Efecto de la temperatura de la solución

En las Figuras 4.21, 4.22 y 4.23 se muestran las isotermas de adsorción de Ag^+ a diferentes temperaturas para cada uno de los biosorbentes, se aprecia en todas ellas que una misma tendencia ascendente, Adicionalmente, para cada adsorbente la cantidad de plata adsorbida inicialmente sigue el mismo comportamiento a diferentes temperaturas lo que muestra un cierto efecto de este parámetro en el proceso de adsorción del ión Ag^+ . La isoterma de adsorción de Ag^+ sobre quitosano fue del tipo H3 de acuerdo a la clasificación de Giles lo que se evidencia por la fuerte adsorción inicial del adsorbato a bajas concentraciones. Mientras que las isotermas de adsorción de Ag^+ sobre quitina y quitina calcárea se aproximan al tipo L3.

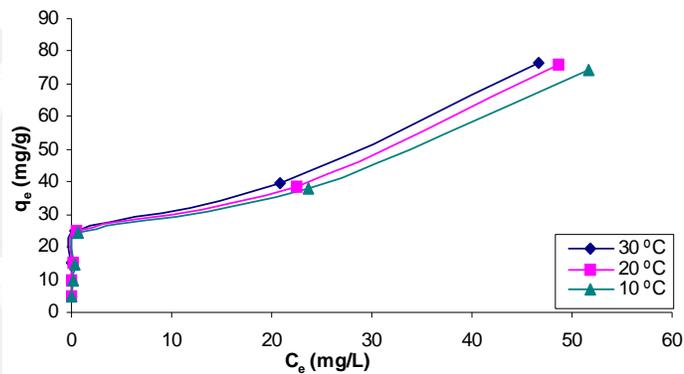


Figura 4.21. Isotermas de adsorción de Ag^+ sobre quitosano a diferentes temperaturas. Condiciones de ensayo: $W=100$ mg de biosorbente, tamaño = 0,42-0,25 mm, $Vol= 50$ mL, $[Ag^+]_0= 10, 20, 30, 50$ 100 y 200 ppm, $pH= 4$ y $t= 2h$.

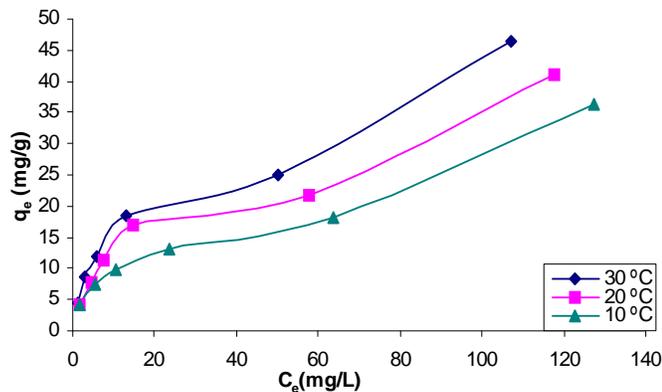


Figura 4.22. Isotermas de adsorción de Ag^+ sobre quitina calcárea a diferentes temperaturas. Condiciones de ensayo: $W=100$ mg de biosorbente, tamaño= 0,42-0,25 mm, $Vol= 50$ mL, $[Ag^+]_0= 10, 20, 30, 50$ 100 y 200 ppm, $pH= 4$ y $t= 2h$.

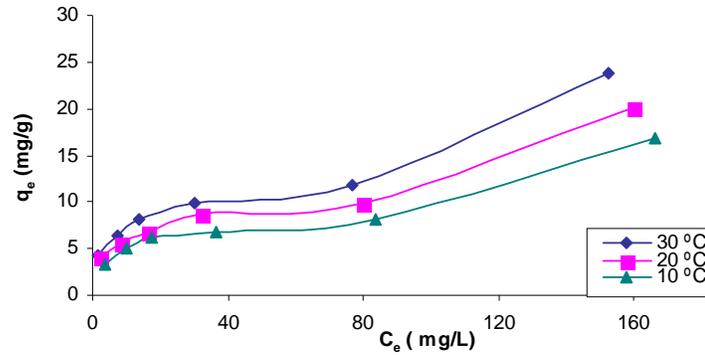


Figura 4.23. Isotermas de adsorción de Ag^+ sobre quitina a diferentes temperaturas. Condiciones de ensayo: $W=100$ mg de biosorbente, tamaño= 0,42-0,25 mm, $Vol= 50$ mL, $[Ag^+]_0= 10, 20, 30, 50 100$ y 200 ppm, $pH= 4$ y $t= 2h$.

A continuación estos resultados experimentales se han correlacionado con los modelos de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Elovich.

Proceso de biosorción sobre quitosano

Los resultados experimentales del proceso de biosorción de plata sobre quitosano (Figura 4.24) variando la temperatura fueron correlacionados con los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich, los parámetros de los modelos se muestran en la tabla 4.16

Tabla 4.16. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich empleando quitosano a diferentes temperaturas

T (°C)	Parámetros de Langmuir			Parámetros de Freundlich			Parámetros de Elovich		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K	$1/n$	R^2	K_E (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
10	68,493	0,330	0,878	18,174	0,299	0,912	61,06	10.893	0,785
20	68,966	0,388	0,871	20,086	0,253	0,932	27,96	11.933	0,766
30	70,423	0,444	0,884	22,874	0,238	0,941	8,506	14.286	0,791

Los resultados experimentales correlacionados con el modelo de Langmuir muestran valores de R^2 entre 0,878-0,884. Se observa que la capacidad máxima de adsorción q_m y el parámetro “b” aumentan ligeramente con la temperatura del proceso, estos resultados confirman que un incremento de la temperatura en $10^\circ C$ mejora ligeramente la retención de la plata sobre el quitosano.

Los resultados experimentales se correlacionan mucho mejor con el modelo Freundlich observándose R^2 entre 0,941-0,94 los valores de K aumenta ligeramente con el incremento de la temperatura de la solución, lo cual indica que la capacidad de adsorción del quitosano puede incrementarse con la temperatura pero su efecto es bajo, los valores de $1/n$ están comprendidos entre 0,1 y 1 para las tres temperaturas lo que indica que el proceso de biosorción es favorable.

La correlación de los resultados experimentales con el modelo de Elovich da valores de R^2 muy alejados de la unidad. Por lo que no hay una buena concordancia de los resultados experimentales con este modelo.

Proceso de biosorción sobre quitina calcárea

Se correlacionan los resultados experimentales (Figura 4.25) con los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich, los parámetros de los modelos se muestran en la tabla 4.17

Tabla 4.17. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich empleando quitina calcárea a diferentes temperaturas

T (°C)	Parámetros de Langmuir			Parámetros de Freundlich			Parámetros de Elovich		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K	$1/n$	R^2	K_E (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
10	39,683	0,029	0,842	1,567	0,337	0,912	0,187	16,393	0,691
20	44,248	0,040	0,868	3,353	0,331	0,926	0,179	17,606	0,820
30	49,505	0,049	0,884	3,633	0,115	0,911	0,223	18,519	0,781

Los resultados obtenidos con el modelo de Langmuir, muestra que a medida que se incrementa la temperatura la cantidad máxima adsorbida, q_m , también aumenta, lo que pone de manifiesto que hay una mayor influencia de la temperatura en el proceso de adsorción con este bioadsorbente, sin embargo los valores de R^2 indican que no hay una buena correlación de los resultados experimentales con este modelo.

Para el modelo de Freundlich el coeficiente de correlación R^2 varía entre 0,911 a 0,912, demostrando que este modelo reproduce de forma aceptable los resultados

experimentales. Los valores de K aumentan al incrementarse la temperatura lo cual indica que la capacidad de adsorción puede incrementarse con la temperatura pero su efecto es bajo, los valores de 1/n están comprendidos entre 0,1 y 1 para las tres temperaturas, indicando que el proceso de biosorción es favorable.

La correlación de los datos para la isoterma de Elovich da valores muy alejados de la unidad, por lo que no hay una buena correlación de los resultados experimentales con este modelo. Los valores de K_E son muy bajos indicando una baja energía de activación para una posible quimisorción.

Proceso de biosorción de Ag^+ sobre quitina a diferentes temperaturas

Se correlacionó los resultados experimentales del proceso de biosorción de Ag^+ con los tres modelos de las isotermas, cuyos parámetros se muestran en la tabla 4.18.

Tabla 4.18. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y Elovich empleando quitina a diferentes temperaturas

T (°C)	Parámetros de Langmuir			Parámetros de Freundlich			Parámetros de Elovich		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K	1/n	R^2	K_E (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
10	17,668	0,025	0,812	1,567	0,371	0,910	0,187	6,944	0,586
20	20,877	0,029	0,802	1,996	0,339	0,912	0,179	7,142	0,601
30	24,390	0,032	0,800	3,364	0,335	0,926	0,223	8,064	0,635

Se observa que los resultados obtenidos con el modelo de Langmuir tanto el valor de la capacidad máxima de adsorción q_m como el valor de b aumentan al incrementar la temperatura de la solución, como en los dos casos anteriores, lo que indica un aumento en la afinidad de la quitina por la Ag^+ al incrementarse la temperatura. Sin embargo, el valor de R^2 esta alejado de la unidad, por lo que no hay una buena correlación

Para el modelo de Freundlich se observa R^2 entre 0,910 a 0,926, este modelo reproduce de forma aceptable los resultados experimentales.

Los valores de K también aumentan al incrementarse la temperatura, confirmando que la capacidad de adsorción la quitina se ve afectada por esta variable, los valores de $1/n$ están comprendidos entre 0,1 y 1 para las tres temperaturas lo que indica que el proceso de biosorción es favorable.

La correlación de los resultados experimentales con el modelo de Elovich están muy alejados de la unidad, por lo que no hay una buena concordancia de los resultados experimentales con este modelo. Los valores de K_E también son bajos indicando una baja energía de activación para una posible quimisorción.

Para efectos comparativos se analizaron los resultados experimentales de las isotermas variando la temperatura de la solución utilizando el modelo de Redlich-Peterson cuyos resultados se muestran en la tabla 5.2 del anexo 5. Los valores del exponente β del modelo de Redlich-Peterson fueron: 0,4 (quitosano), 0,32 (quitina calcárea), 0,3 (quitina). Todos estos valores fueron menores a 1, lo que indicaría un mayor grado de heterogeneidad en la superficie lo cual está más acorde con el modelo de Freundlich.

4.3. Resultados de la desorción de iones Ag^+ sobre quitosano

Entre los tres biosorbentes estudiados, el quitosano muestra la máxima capacidad de retención, por ello se realizó sobre este último el estudio de desorción de Ag^+ empleando H_2SO_4 0,1M y Na_2SO_3 0,1M. La figura 4.24 muestra la cinética de desorción de iones plata.

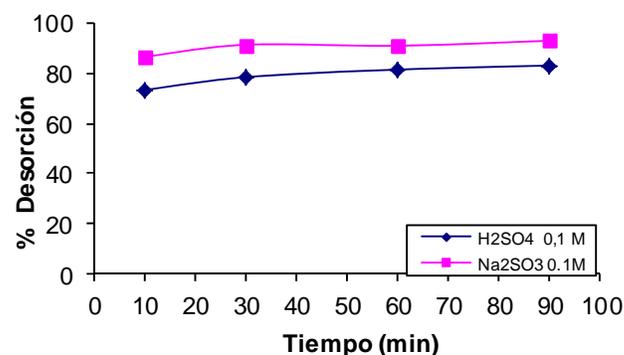


Figura 4.24 Cinética de desorción de Ag^+ con H_2SO_4 y Na_2SO_3 . Condiciones de ensayo: $W=100$ mg de quitosano conteniendo Ag^+ , tamaño 0,42-0,25 mm, $t = 90$ min.

Gran parte de la desorción se dio en los primeros 10 minutos, con 73% y 86% para H_2SO_4 y Na_2SO_3 , respectivamente. Estos datos confirman que la desorción y adsorción de Ag^+ son procesos rápidos y bastante eficientes, después de los 60 minutos prácticamente se recupera el 82 y 92% en cada caso.

4.3.4. Capacidad de adsorción de quitosano recuperado.

Se puede apreciar en la figura 4.25 que después de 180 minutos la reutilización del quitosano recuperado tras la desorción con H_2SO_4 alcanzó solo el 38% de adsorción de iones Ag^+ . Con el quitosano recuperado con Na_2SO_3 se logró readsorber hasta un 86% de iones Ag^+ .

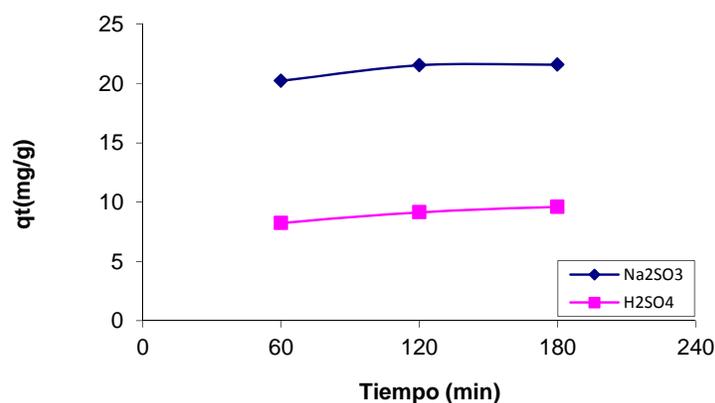


Figura 4.25 Adsorción con quitosano recuperado con tamaño de partícula de 0,42-0,25 mm. Condiciones de ensayo: $W=100$ mg de quitosano, $\text{Vol} = 50$ mL, $[\text{Ag}^+]_0 = 50$ ppm, $\text{pH} = 4$, $t = 2$ h y $T = 20$ °C.

La baja capacidad de adsorción de iones Ag^+ sobre quitosano recuperado con H_2SO_4 se debería a las siguientes causas:

- El ácido sulfúrico afecta la superficie del quitosano volviéndola más lisa en comparación con el sulfito de sodio, como se puede apreciar en las microfotografías (Figura 4.26 y 4.27) de las biomoléculas desorbidas, utilizando microscopía electrónica de barrido. La adsorción disminuye en la estructura lisas del polímero [87].
- Los grupos amino del quitosano (Q) se protonan con H_2SO_4 , generando grupos del tipo Q-NH_3^+ (HSO_4^-) reduciendo su capacidad de enlazarse al

bloquear sus posiciones activas para la adsorción posterior de los iones Ag^+ [55].

- La desorción del quitosano con H_2SO_4 no fue completa, llegando a desorber el 80 % de los iones Ag^+ (figura 4.24), lo que permite establecer que los iones Ag^+ queden ocupando sitios activos ($-\text{NH}_2$) en el quitosano, reduciendo de esta manera la capacidad de adsorción.

La figura 4.26 muestra la microfotografía del quitosano desorbido con H_2SO_4 , la cual muestra aspecto de láminas muy extendidas de apariencia lisas. Mientras que en la figura 4.27 se aprecia una mayor rugosidad en la superficie del quitosano, evidenciando solo leve degradación.

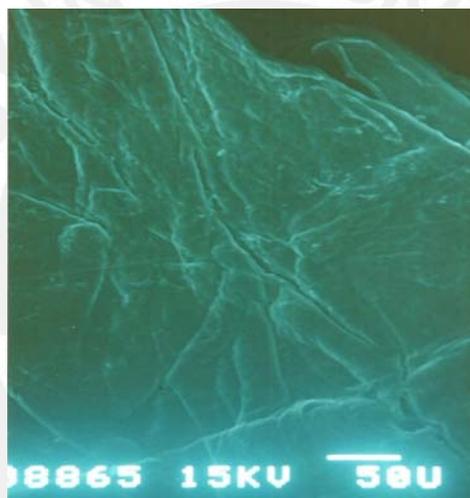


Figura 4.26 Microfotografía SEM del quitosano desorbido con H_2SO_4 0,1M, con ampliación de 320X

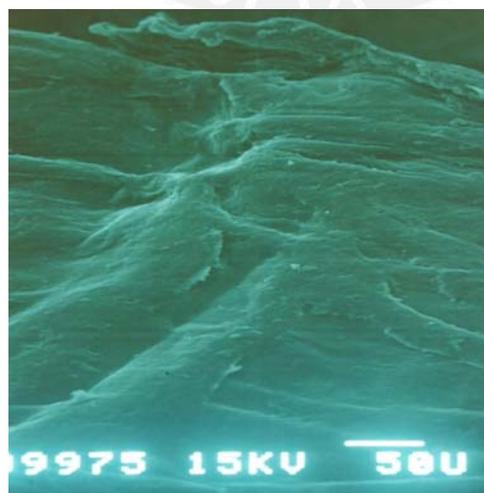


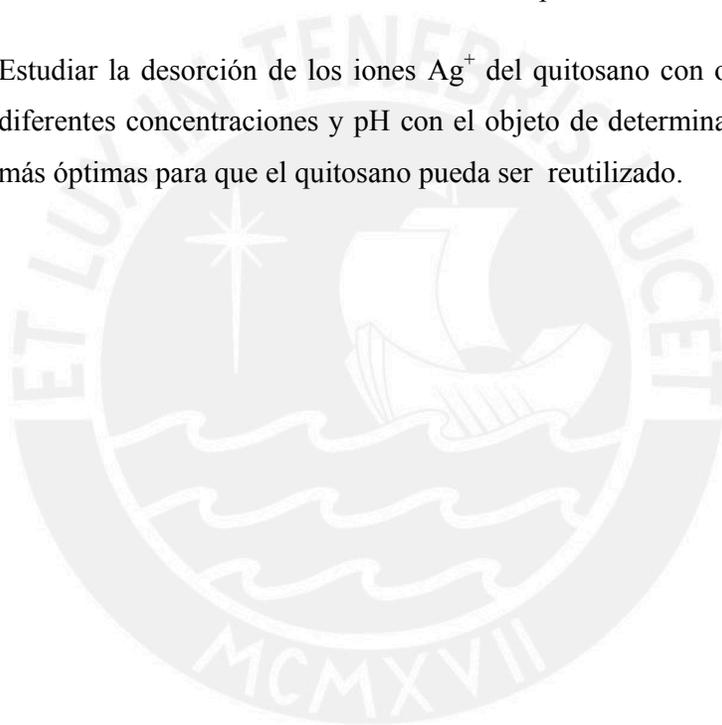
Figura 4.27 Microfotografía de SEM del quitosano desorbido con Na_2SO_3 0,1M, con ampliación de 320X

5. CONCLUSIONES

- Se caracterizaron los biosorbentes quitina, quitina calcárea y quitosano eficientemente mediante espectroscopías FT-IR, $^1\text{H-RMN}$ y SEM.
- Los biosorbentes presentan su mayor capacidad de retención de Ag^+ a pH comprendidos entre 4 y 8. El quitosano es el que presenta un 99 % de adsorción, seguido por la quitina calcárea (80%) y la quitina (30%).
- Se determinó que el tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción es de 120 minutos para los tres biosorbentes, lo que indica que el tiempo de adsorción de los iones Ag^+ es moderada.
- La cinética de adsorción de iones Ag^+ para los tres biosorbentes estudiados sigue un mecanismo de pseudo-segundo orden.
- El aumento de la temperatura hasta 30 °C de la solución y la reducción del tamaño de partícula de los biosorbentes en el rango 0,15-0,25 mm favorecen la capacidad de adsorción de Ag^+ .
- Los resultados experimentales del proceso de biosorción tienen una buena correlación con el modelo de Freundlich, por lo que se puede establecer que el proceso de biosorción se da en sitios energéticamente heterogéneos.
- Los iones Ag^+ pueden ser removidos del quitosano en forma eficiente con solución sulfito de sodio 0,1M.
- El quitosano desorbido con sulfito de sodio mostró mayor capacidad de recuperación (20,22mg/g) en tanto que, el quitosano desorbido con ácido sulfúrico (8,23mg/g)

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda estudiar la biosorción de Ag^+ en sistemas continuos mediante columnas de lecho fijo y establecer las condiciones óptimas de funcionamiento de la columna. Desarrollar modelos matemáticos que permitan predecir la respuesta del sistema ante diferentes condiciones de operación.
- Estudiar la adsorción en un efluente real que contenga iones Ag^+ además de otros iones metálicos en sistemas discontinuos y continuos, con objeto de analizar la influencia de otros iones sobre el proceso.
- Estudiar la desorción de los iones Ag^+ del quitosano con otras soluciones a diferentes concentraciones y pH con el objeto de determinar las condiciones más óptimas para que el quitosano pueda ser reutilizado.



BIBLIOGRAFIA

1. Bas, A.D.; Yazici, E.Y.; Devec, H. (2012). Recovery of silver from X-ray film processing effluents by hydrogen peroxide treatment. *Hydrometallurgy*, 121-124, 22-27.
2. Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes Recurso agua. <http://cdam.minam.gob.pe/publielectro/calidad%20ambiental/normasrecursoagua.pdf>. Fecha de consulta: Setiembre 2011
3. Pethkar, A.V; Paknikar, K.M. (2003). Thiosulphate biodegradation-silver biosorption process for the treatment of photofilm processing wastewater. *Process Biochem.*, 38, 855–860.
4. Hutchins, S.R.; Davidson, M.S.; Brierley, J.A.; Brierly, C.L. (1986). Microorganism in reclamation of metals. *Annual Review of Microbiology*, 40, 311-336.
5. Chong, K. H.; Volesky, B. (1996). Metal biosorption in a ternary system. *Biotechnology and Bioengineering*, 49, 629-638.
6. Water treatment solutions. <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Ag.htm>. Fecha de consulta: Setiembre 2010.
7. Wade, JR. (1993). *Química orgánica* (2^{da} ed.). Prentice-Hall Hispanoamericana. México.
8. Sociedad Nacional de Minería Petróleo y Energía. <http://www.snmpe.org.pe/pdfs/Informe-Quincenal/Mineria/Informe-Quincenal-Mineria-La-plata.pdf>. Fecha de consulta: Octubre 2011.
9. ATSDR http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs146.html. Fecha de consulta: Junio 2011.
10. Los compuestos de plata y la salud. <http://132.248.9.1:8991/hevila/Altepepaktli/2007/vol3/no5/5.pdf>. Fecha de consulta: Noviembre 2011.
11. Wood, C.M.; Playle, R.C.; Hogstrand, C. (1999). Physiology and modeling of mechanisms of silver uptake and toxicity in fish. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18(1), 71- 83.
12. Hook, S. E.; Fisher, N. S. (2001). Sublethal Effects of Silver in Zooplankton: Importance of Exposure Pathways and Implications for Toxicity Testing. *Environ. Toxicol. Chem.* 20 (3), 568-574.

13. Erickson, R. J.; Brooke L. T.; Kahl, M.D.; Venter, P. V.; Hai-tin, S. L.; Markee, T. P.; Speahar, R. L. (1998). Effects of Laboratory Test Conditions on the Toxicity of Silver to Aquatic Organisms, *Environ. Toxicol. Chem.*, 17 (4), 57-578.
14. McGeer, J. C.; Playle, R. C.; Wood, C. M.; Galver, A.(2000). Physiologically Based Biotic Ligand Model for Predicting the Acute Toxicity of Waterborne Silver to Rainbow Trout in Freshwaters, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4100-4207.
15. Warila, J.; Batterman, S.; Passmo, D.R.; Reader, A. (2001). Probabilistic Model for Silver Bioaccumulation in Aquatic Systems and Assessment of Human Health Risks. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20(2), 432-441.
16. Hogstrand, C.; Galvez, F.; Wood, C.M. (1996). Toxicity, silver accumulation y metallothionein induction in freshwater rainbow trout during exposure to different silver salts. *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (7), 1102-1108.
17. Williams, C.J.; Aderhold, D.; Edyvean, R.G.J. (1988). Comparison between biosorbents for removal of metal ions from aqueous solutions. *Water Research*, 32 (1), 216-224
18. Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59, 203-216.
19. Zhang, Y.; Banks, C.(2006). Comparison of the properties of polyurethane immobilized sphagnum moss, seaweed, sunflower waste and maize for the biosorption of Cu, Pb, Zn and Ni in continuous flow packed columns. *Water Research*, 40 (4), 788-798.
20. Gavrilesco, M.; (2004). Removal of heavy metals from the environmental by biosorption. *Engineering in Life Sciences*, 4 (3), 219 -232.
21. Lodeiro, P.; Barriada, J.; Herrero, L.; Vicente, R.(2006). The marine microalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Pollution*, 142 (2), 264-273.
22. Lee, M.Y.; Hong, K K.J.; Kajiuchi, T.; Yang, J.W.(2004). Detremination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79 (12), 1388-1394.
23. Esposito, A.; Pagnanelli, F.; Lodi, A.; Solisip, C.; Veglio, F.; (2001). Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometallurgy*, 60 (2), 129-141.

24. Tarley, C.R.T.; Arruda, M.A.Z.(2004).Biosorption of metals using rice milling by products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, 54 (7), 987-995.
25. Lankford, P.W.(1992). Toxicity reduction in industrial effluents. New York, USA.
26. Bennett, A. (2005). Membranes in industry: facilitating reuse of wastewater. *Filtration and Separation*, 42 (8), 28-30.
27. Glater, J.; Hong, S.K.; Elimelech, M. (1994). The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination*, 95 (3), 325-345.
28. Choi, H.; Zhang, K.; Dionysiou, D.D; Oerther, D.B.; Sorial, G.A.(2005).Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 45 (1), 68-78.
29. Volesky, B.; Holan, Z.R. (1995). Biosorption of heavy-metals. *Biotechnology Progress*, 11 (3), 235-250.
30. Chen, G.H.(2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38 (1), 11-41.
31. Soune, A.; Ghate, R. (2004).Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, 167 (15),55-63
32. Atkinson, B.W.; Bux, F.; Kasan, H.C.(1998).Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents, *Water SA*, 24 (2),151-164.
33. Treybal, RE; *Mass Transfer Operations* (3^{ra} ed.) McGraw-Hill, New Cork, USA(1979):Traducción en Operaciones de transferencia de masa, McGraw-Hill, México (1980)
34. Quintelas, C.; Tavares, T. (2001). Removal of chromium (VI) and cadmium (II) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon, *Biotechnology Letters*, 23 (16), 1349-1353.
35. Okeola F.O. And Odebunmi E.O. (2010) Freundlich and Langmuir Isotherms Parameters for Adsorption of Methylene Blue by Activated Carbon Derived from Agrowastes. *Advances in Natural and Applied Sciences*, 4(3), 281-288
36. Giles, C.H. and Smith, D.(1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (3), 755-765.

37. Delgadillo, G. (2011). Preparación-caracterización de carbones activados a partir de pepas de nispero de palo (*Mespilus communi*) y su aplicación como material adsorbente de fenol. Tesis de Maestría de la Pontificia Universidad Católica del Perú. Lima.
38. Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos. <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3673/1/31244-2.pdf>. Fecha de consulta: junio 2011.
39. Zouboulis, A.I; Tousou, E.G; Matis, K.A.; Hancock, I.C. (1999). Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Biosorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74 (5), 429-436.
40. Davis, T.A.; Volesky, B.; Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37 (18), 4311-4330.
41. Gravrilescu, M.(2004). Removal of heavy metals from the environment by biosorption. *Engineering in Life Sciences*, 4(3), 219-232.
42. Veglio, F.; Beolchini, F.; Gasbarro, A.; Lara, S.; Corain, B.; Toro L. (1997). *Hydrometallurgy*, 44, 317-320.
43. Volesky B.; Holan Z.R. (1995). *Biotechnology Progress*, 11, 235-252
44. Varsha Thomas, Murali Mohan Yallapu, B. Sreedhar and S. K. Bajpai.(2009). Fabrication, Characterization of Chitosan/Nanosilver Film and Its Potential Antibacterial Application. *Journal of Biomaterials Science* 20, 2129–2144
45. Martins, R.J.E.; Pardo, R.; Boaventura, R.A.R.(2004). Cadmium (II) and Zinc (II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: effect of temperature, pH and water hardness, *Water Research*, 38 (3), 693-699.
46. Ajmal, M.; Rao, R.A.K.; Anwar, S.; Ahmad, J.; Ahmad, R. (2003). Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater, *Bioresource Technology*, 86 (2), 147-149.
47. Glasstone, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H. (1941). *The Theory of Rate processes*, McGraw Hill, New York, USA.
48. Weppen, P.; Horburg, A. (1995). Calorimetric studies on interactions of divalent cations and microorganisms or microbial envelopes, *Thermochimica Acta*, 269, 393-404.
49. Schiewer, S.; Volesky, B. (1995). Modelling of the proton-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science and Technology*, 29 (12), 3049-3058.

50. Giles, C.H.; Hassan, A.S.A. (1958). Adsorption at organic surfaces. V. A study of the adsorption of dyes and other organic solutes by cellulose and chitin, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 74 (12), 846-857.
51. Aldor, I.; Fourest, E.; Volesky, B. (1985). Desorption of cadmium from algal biosorbent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73, 516-522.
52. Villaescusa, I.; Fiol, N.; Martinez, M.; Miralles, N.; Poch, J.; Serrarlos, J. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes, *Water Research*, 38 (4), 992-1002.
53. Veglio, F.; Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption. *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.
54. Prabu, K.; Natarajan, E. (2012). Isolation and FTIR spectroscopy characterization of chitin from local sources. *Advances in Applied Science Research*, 3 (2), 1870-1875.
55. Pastor, A. (2004). *Quitina y Quitosano: Obtención, caracterización y aplicaciones*. Fondo editorial PUCP. Lima-Perú.
56. Pillai, C.K.S.; Willi Paul; Chandra, P. (2009). Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, 34, 641-678.
57. Acosta, N.; Jiménez, C.; Boran, V.; Heras, A. (1993). Extraction and characterization of chitin from crustaceans. *Biomass and Bioenergy*, 5, 145-153.
58. Percot, A.; Viton, C.; Domard, A. (2003). Optimization of chitin extraction from shrimp shells. *Biomacromolecules*, 4, 12-18.
59. Pelletier, A.; Lemire, I.; Sygusch, J.; Chornet, E.; Overend, R. P. (1990). Chitin/Chitosan transformation by thermo-mechano-chemical treatment including characterization by enzymatic depolymerization. *Biotechnology and Bioengineering*, 36 (3), 310-315.
60. Hackman, R.H. (1954). Studies on chitin. *Australian Journal of Biological Sciences*, 7, 168-177.
61. Tolaimate, A.; Desbrieres, J.; Rhazi, M.; Alagui, A. (2003). Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer*, 44, 7939-7952.
62. Muzzarelli R.A.A., (1973). *Natural Chelating Polymers*, Pergamon Press, New York.

63. Sorlier, P.; Denuzière, A.; Viton, C.; Domard, A. (2001). Relation between the degree of acetylation and the electrostatic properties of chitin and chitosan. *Biomacromolecules*, 2, 765-772.
64. Bough, W. A.; Salter, W.L.; Wu, A.C.M.; Perkins, B. E. (1978). Influence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan products *Biotechnology and Bioengineering*, 20 (12),1931-1943.
65. Escorcía, D.; Hernández, D.; Sánchez, M. (2009). Diseño y montaje de una planta piloto para la extracción de quitina y proteínas. *Nexo*, 22 (2), 45-55.
66. Majeti N.V, (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, 46, 1-27.
67. Lavertu, M.; Rodrigues, A.;Buschmann, MD; Gupta, A.(2003). A validated ¹H-NMR method for the determination of degree of decacetylation of chitosan. *J. of pharmaceutical and Biomedical Analysis* 32 (6), 1149-1158.
68. Domszy, J. G.; Robert, G.A.F.(1985).Evaluation of Infrared Spectroscopic Techniques for Analyzing chitosan, *Macrol Chem.*, 186, 1671-1677.
69. Baxter, A.; Dillon, M.; Taylor, K.D.A.; Roberts,G.A.F.(1992). Improved method for IR Determination of Degree of N-acetylation of Chitosan. *J. Biol. Macromol.*, 14, 166-169.
70. Fernandez, E; Novoa, R; Quiñoa, E.; Riguera, R. (2007). Optimal routine conditions for the detrmination of the degree of acetylation of chitosan by ¹H-NMR carbohydrate polymers, 61, 155-161.
71. Chang, K.L. (1997). Heterogeneous N-deacetylation of chitin in alkaline solution. *Carbohydrate research*, 303, 327-332.
72. Brugnerotto, J.; Lizardi, J.; Goycoolea, F.M.; Argües-Monal, W.; Desbrieres, J.; Rinaudo, M. (2001). An Infrared Investigation in Relation with Chitin and Chitosan Characterization, *Polymer*, 42, 3569-3580
73. Wang, W.; Bo, S.; Li, S.; Qin, W. (1991).Determination of the Mark Houwink equation for chitosans with differents degree of deacetylation. *Int. J. of Biol. Macromol*, 13, 281-285.
74. Roberts, G.A.; Domszy, J.G. (1982). Determination of the viscosimetryc constants for chitosan. *Int. j. of Biol. Macromol*, 4, 374-377.
75. Maza, M. (2007). Estudio de la caracterización de quitosano y su aplicación como biosorbente de cadmio en aguas. Tesis de licenciatura en química. Universidad Nacional de Ingeniería. Perú.

76. ASTM. (2003). Standard guide for characterization and testing of chitosan salts as starting materials intended for use in biomedical and tissue-engineered medical product applications. 1-8.
77. ASTM E 258-67 (1987). Standard test method for total nitrogen inorganic material by modified kjeldahl method. American Society for testing and Materials, Philadelphia. 311-313.
78. Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y.; Mckay, G. (2001). Removal of lead(II) from efluentes by sorption on peat using second-order kinetics, Separation Science and Technology, 36 (2), 241-261.
79. Baxter, A.; Dillon. M.; Taylor, K.D.A.; Roberts, G.A.F. (1992) Improved method for IR determination of Degree of N-acetylation of Chitosan. J. Biol. Macromol., 14, 166-169
80. Miya, M.; Iwamoto, R.; Yoshikawa, S.; Mima, S. (1983). Highly deacetylated chitosan and its properties. J. of Appl. Polym. Sci , 28, 1909-1917.
81. Yetis, U.; Dolek, A.; Dilek, F.B.; Ozcengiz, G.(2000).The removal of Pb (II) by Phanerochaete chrysosporium. Water research, 34 (16), 4090-4100.
82. Saeed, A.; Iqbal, M.; Waheed Katar, M.(2005). Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). Journal of Hazardous Materials, 117(1), 65-73.
83. Machado, R.; Carvalho, J.R.; Correia, M.J.N. (2002). Removal of trivalent chromium (III) from solution by biosorption in cork powder. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77(12), 1340-1346.
84. Aksu, Z.; (2001). Equilibrium and kinetic modeling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. Separation and Purification Technology, 21 (3), 285-294.
85. Lee, C.K; Low, K.S.; Kek, K.L.; (1995). Removal of chromium from aqueous solution. Bioresource Technology, 54 (2), 183-189.
86. Navarro, E.; Ramos, P.; Maldonado, J.; (2006). Adsorción de metales por polímeros. Revista Iberoamericana de Polímeros, 7 (2), 113-126.
87. Johanna R. Evans; William G. Davids; Jean D. MacRae; Aria Amirbahman; (2002) Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. Water Research, 36, 3219–3226.

88. Igwe, J.C; Abia A.A.; (2007). Studies on the Effects of Temperature and Particle Size on Bioremediation of As (III) from Aqueous Solution Using Modified and Unmodified Coconut Fiber. *Global Journal of Environmental Research*, 1 (1), 22-26.
89. Feng-Chin, W.; Bing-Lan, L.; Keng-Tung, W.; Ru-Ling, T.; (2010). A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 162, 21-27.



ANEXOS



ANEXO 1: DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE NITRÓGENO.

El análisis elemental de nitrógeno se determinó por el método Kjeldahl [77].

El procedimiento consiste en:

1. Digestión de la muestra:
 - Pesar un gramo de muestra seca y envolverla en un papel de filtro, luego colocarlo en un balón Kjeldahl de 750 mL
 - Agregar 15 g de K_2SO_4 ; 1,2 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y 25 mL de H_2SO_4 concentrado, agitar despacio para mezclar el contenido.
 - Sostener el balón en forma inclinada (45°) sobre un soporte con aro.
 - Calentar el balón con un mechero Fischer, primero con la llama moderada hasta que deje de formar espuma, luego aumentar la llama para que la mezcla hierva uniformemente.
 - Digestar hasta que el líquido adquiera un color verde esmeralda, mantener el líquido en ebullición aproximadamente 1h, evitando el sobre calentamiento durante la digestión, ya que significaría pérdida de H_2SO_4 y una baja recuperación de nitrógeno, el calentamiento es adecuado si el ácido en ebullición condensa alrededor de la mitad del cuello del balón.
 - Dejar enfriar.
2. Destilación del amoniaco
 - En un matraz de 500 mL colocar 25 mL de HCl 0,25 M, 100 mL de agua destilada y 4 gotas de indicador mixto (2 g. de rojo de metilo y 1 g de azul de metileno en 1 L de etanol al 96% v/v).
 - Por otro lado, añadir al balón de digestión Kjeldahl 100 mL de agua para disolver completamente los sulfatos y transferir este contenido a un balón de destilación de 1 L.

- En el balón de 1L añadir 200 mL de agua destilada y trozos de porcelana, luego añadir lentamente 100 mL de NaOH al 33% en peso de modo que las fases no se mezclen. Inmediatamente conectar el balón al equipo de destilación.
- Destilar aproximadamente 150 mL de solución (hasta pH neutro)
- Retirar el matraz de 500 mL al final de la destilación, de modo que la salida del condensador quede por encima del nivel del destilado para evitar que el flujo regrese.



Figura 1: Equipo para la determinación del contenido de nitrógeno

3. Titulación

- Titular el exceso de HCl contenido en el matraz de 500 mL con una solución de NaOH 0,25 M, hasta el cambio de color de violeta a verde del indicador mixto (2 g. de rojo de metilo y 1 g de azul de metileno en 1 L de etanol al 96% v/v).
4. Realizar una determinación en blanco usando 1 g de sacarosa.

Cálculo del porcentaje de nitrógeno:

$$\% \text{ Nitrógeno} = 100 \times PM \times \left(\frac{A1}{W1} - \frac{A2}{W2} \right)$$

Donde:

$$A1 = V_{\text{HCl}} \times M1_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \times M2_{\text{NaOH}}$$

$$A2 = V2_{\text{HCl}} \times M1_{\text{HCl}} - V2_{\text{NaOH}} \times M2_{\text{NaOH}}$$

$V1_{\text{HCl}}$ = volumen de la solución de HCl empleado, en la recolección del amoniaco destilado, para la muestra

$V1_{\text{NaOH}}$ = volumen de la solución de NaOH empleado en la neutralización de la solución del HCl (muestra)

$V2_{\text{HCl}}$ = volumen de la solución de HCl empleado, en la recolección del amoniaco destilado, para el blanco

$V2_{\text{NaOH}}$ = volumen de la solución de NaOH empleado en la neutralización de la solución del HCl (blanco)

$M1_{\text{HCl}}$ = molaridad del HCl

$M2_{\text{NaOH}}$ = molaridad de la solución de NaOH

$W1$ = masa en gramos de la muestra

$W2$ = masa en gramos del blanco

PM = 0,014 miliequivalente de nitrógeno

ANEXO 2

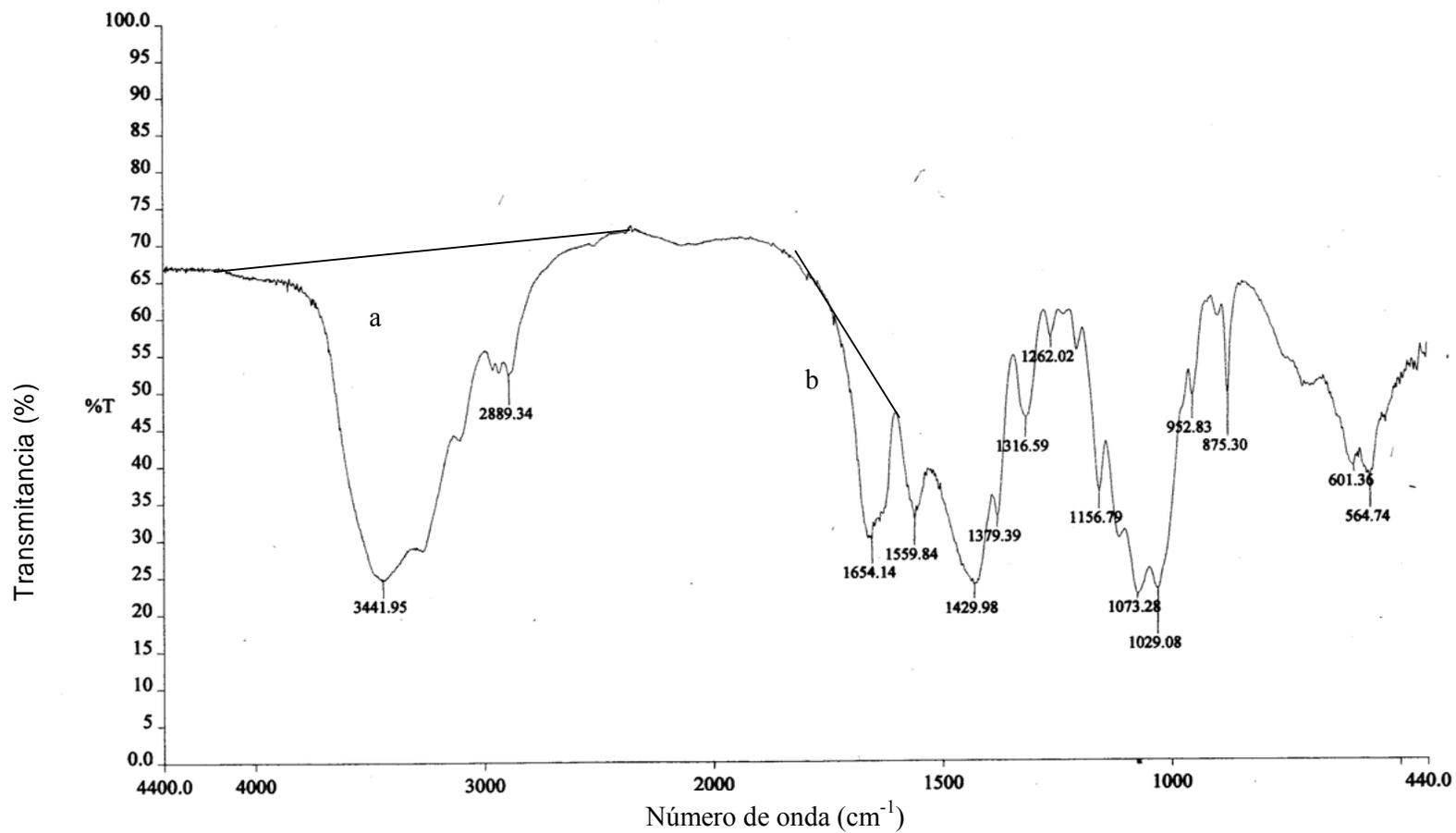


Figura 2. Espectro FT-IR para la determinación del GA de la quitina calcárea

ANEXO 3.

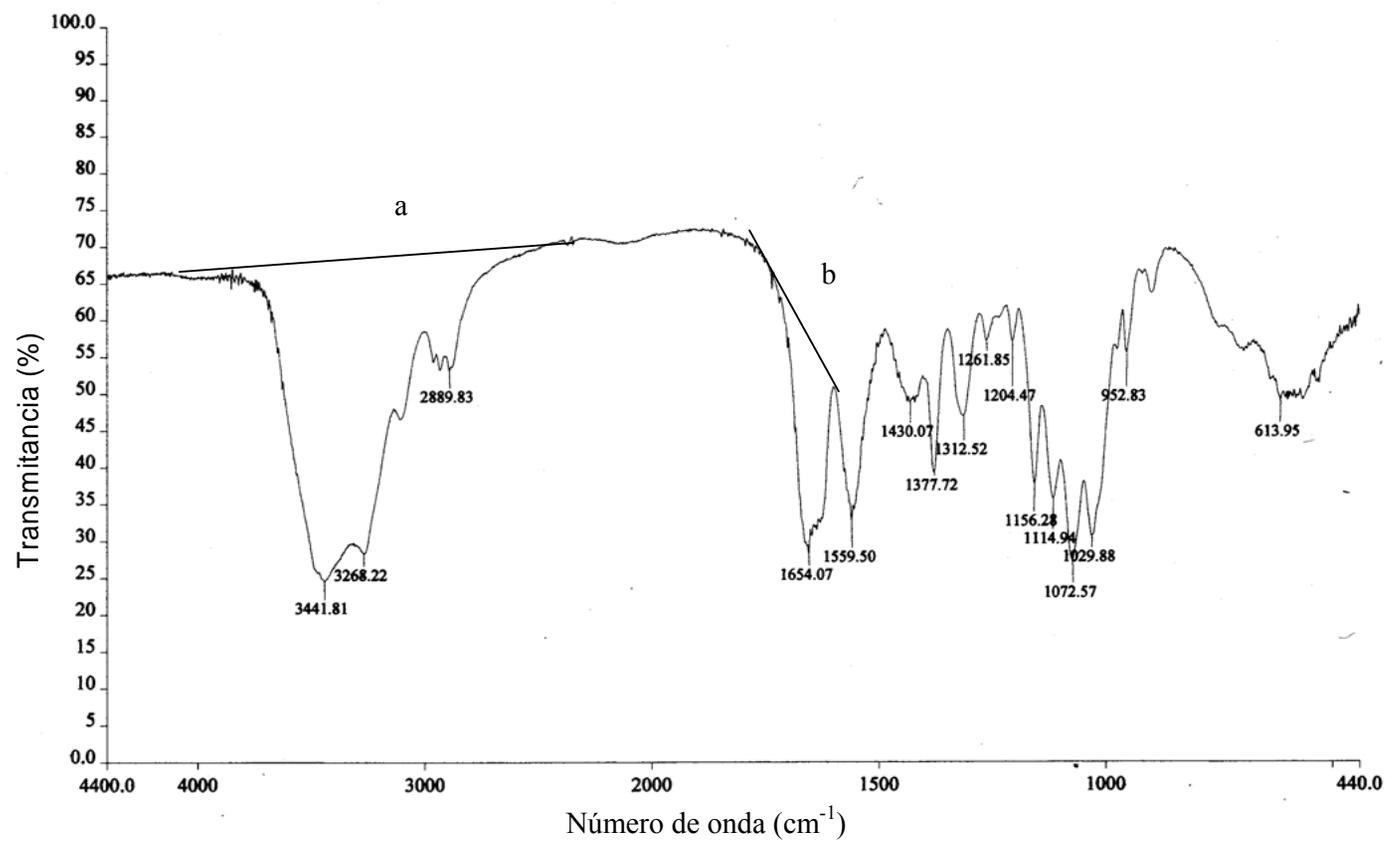


Figura 3. Espectro FT-IR para la determinación del GA de la quitina

ANEXO 4

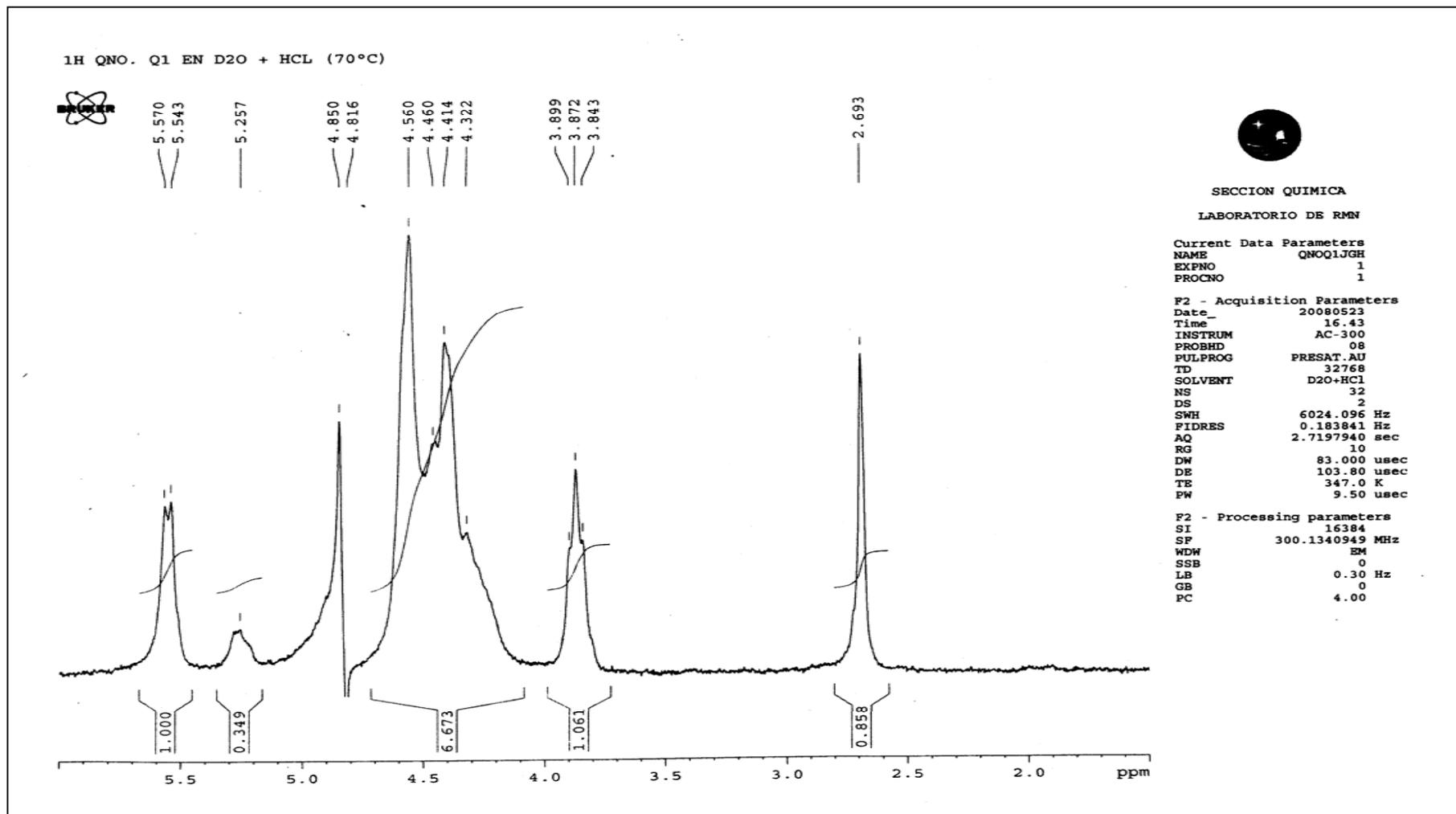


Figura 4. Espectro ^1H -RMN para la determinación del GA del quitosano

ANEXO 5

El modelo Redlich-Peterson[89] presenta las características de las isothermas de Langmuir y Freundlich empleando 3 parámetros. El modelo tiene una dependencia lineal entre la concentración del adsorbato en el equilibrio (C_e) y la función exponencial $(\alpha.C_e)^\beta$.

$$q_e = \frac{K_{RP}.C_e}{1 + (\alpha.C_e)^\beta}$$

La ecuación linealizada de este modelo se representa por:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{\alpha^\beta}{K_{RP}} * C_e^\beta$$

donde, q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio ($mg.L^{-1}$), C_e es la concentración de soluto presente en la solución en el equilibrio ($mg.L^{-1}$); K_{RP} , α y β son los parámetros de Redlich-Peterson. El valor de β varía entre 0 y 1 y determina el grado de heterogeneidad de la superficie siendo más homogéneo al acercarse al 1. De esta manera, la constante β puede caracterizar una isoterma: si β es cercano a 1, la isoterma preferida sería la de Langmuir, mientras que, si β es cercano a 0, la isoterma se aproxima a la de Freundlich.

Tabla 5.1. Parámetros del modelo de Redlich-Peterson obtenidos de la adsorción del ión plata con quitosano, quitina calcárea y quitina, para la mejor condición de tamaño de partícula (malla 60-80) y en soluciones a temperatura de 20°C.

Malla (60-80)*	Parámetros del modelo de Redlich-Peterson		
	β	K_{RP}	R^2
quitosano	0,3	2,461	0,971
quitina calcárea	0,36	1,096	0,954
quitina	0,48	0,836	0,984

* malla 60-80 = 0,25-0,18mm

Tabla 5.2. Parámetros del modelo Redlich-Peterson obtenidos de la adsorción del ión plata con quitosano, quitina calcárea y quitina, para la mejor condición de temperatura de solución (30 °C) y considerando un tamaño de partícula que da la malla 60-80.

Malla (60-80)*	Parámetros del modelo de Redlich-Peterson		
	β	K_{RP}	R^2
quitosano	0,4	4,906	0,976
quitina calcárea	0,32	1,053	0,960
quitina	0,3	0,80	0,929

* malla 60-80 = 0,25-0,18m}



