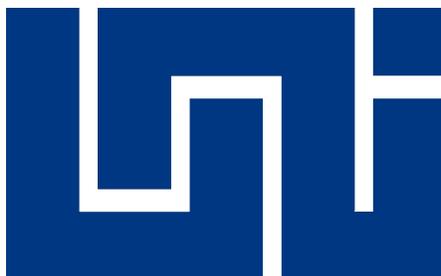


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**Estudio Comparativo de la Aplicación de Quitosano
Modificado con Cobre y con Cinc, para la Adsorción de
Cromo Hexavalente en el Tratamiento de Aguas
Residuales de Tenerías**

Trabajo de Diploma presentado por:

Br. Maryan Liseth Romero Sevilla

Br. Salvador Manuel Sánchez Cuadra

Para optar al Título de:

IINGENIERO QUIMICO

Tutor:

MPhil. Martha Benavente Silva

Managua, Nicaragua, marzo 2018

DEDICATORIA

Le dedico este trabajo de tesis de grado:

A Dios, el ser supremo, creador del universo, el cual ha sido mi ayuda, y me ha brindado la oportunidad de culminar exitosamente mi carrera.

A mis padres Margarita del Carmen Sevilla y Oscar Danilo Romero Silva por su amoroso apoyo durante este proceso de formación integral.

A mi hermana Scarleth Yahoska Romero Sevilla por sus buenos consejos de ánimos y paciencia.

A mi tutora MPhil. Martha Benavente por haberme guiado y apoyado para culminar esta investigación de tesis.

A todas las personas que Dios me ha permitido conocer en estos instantes de mi vida y que han sido de mucha bendición; Lic. Rolando Pérez, Lic. María Isabel Martínez, Denis Gómez, Lic. Heydi Rivas, Olivia Guido, Oscar Turcios, Ing. Manuel García Gonzales, gracias a sus consejos y fuerzas positivas que me animaron a seguir en mi carrera profesional.

A Medardo Medina (1994-2016), Que en Paz descanse, maravillosa persona que contagio en mí, un espíritu de superación y que agradezco a Dios, haberlo presentado en mi vida.

Maryan Liseth Romero Sevilla

Dedico este trabajo a Dios y María Santísima por darme fuerza y salud. A mis padres Julio Sánchez Cerda y Martha Cuadra Varela (q.e.p.d), porque sin ellos nada en mi vida hubiese sido posible. Gracias a sus consejos, valores, enseñanzas y primordialmente amor. Por estar siempre presente en las buenas y en las malas para darme todo y hasta más de lo que he necesitado.

A mis profesores y mi tutor académico MPhil.Martha Benavente. Por ser grandes profesionales en el campo de la educación, valoro muchísimo todo lo que lograron transmitirme con acertada metodología todo lo que se refiere a la teoría, practica y valores. Para mi formación como persona y futuro profesional.

Agradezco de manera especial el apoyo de mi novia Ana Dominga Méndez, una persona muy valiosa ya que me brindo animo en los momentos de mayores retos en la carrera, así mismo agradezco la ayuda y consejos brindados por mi buen amigo Juan José López.

A todos mis amigos que compartieron conmigo a lo largo de estos años de la carrera, como: Especialmente, a Henry Robleto Domínguez, Manuel Omar García, Bayardo Rojas y a doña Marlene por sus valiosos consejos y su apoyo en todo momento.

También agradezco al personal vespertino de la biblioteca Esman Marín por su dedicación y apoyo, especialmente a la eficiente ayuda de la Bibliotecaria conocida cariñosamente como doña Aurorita.

A todas aquellas personas que desinteresadamente y sin pedir honor alguno, sea con consejo, alimentación, transporte proporcionados por las amables señoras de los comedores.

Salvador Manuel Sánchez Cuadra

AGRADECIMIENTO

Infinitamente a Dios porque él nos dio la vida, él es la luz que alumbra nuestro camino y nos guía por el camino del bien.

A nuestros familiares, padres, hermanos, por haber sido un gran apoyo en nuestra formación profesional.

Al cuerpo docente de la Facultad de Ingeniería Química por haber sido una excelente guía educativa, durante el transcurso de nuestra carrera de ingeniería química.

A nuestra tutora MPhil. Martha Benavente, por su paciencia y por habernos compartido sus conocimientos y experiencia en el desarrollo de la investigación.

A toda nuestra gratitud por haber logrado este éxito.

OPINIÓN DEL CATEDRÁTICO GUÍA

El trabajo de diploma “Estudio Comparativo de la Aplicación de Quitosano Modificado con Cobre y con Cinc, para la Adsorción de Cromo Hexavalente en el Tratamiento de Aguas Residuales de Tenerías”, desarrollado por la Br. Maryan Liseth Romero Sevilla y el Br. Salvador Manuel Sánchez Cuadra, fue desarrollado dentro del marco de los proyectos estudiantiles I+D+i con base en las necesidades y demandas de la sociedad.

Este estudio representa un gran avance en el aprovechamiento de desechos de la industria alimentaria para la obtención de productos y aplicación de estos productos en sistemas de tratamiento de aguas para mejorar la calidad ambiental de los cuerpos de agua y la calidad de vida de los seres humanos.

El problema de la escasez de agua y la contaminación de este recurso por vías antropogénicas ha conducido a investigar la capacidad de adsorción del quitosano, un biomaterial proveniente de desechos industriales pesqueros, para su aplicación en la remoción de metales pesados de aguas residuales de tenerías.

Este trabajo de investigación representa una importante contribución ya que permitió obtener información acerca de quitosano modificado con cobre y con cinc, y la influencia de algunos parámetros tales como el pH y la dosificación del adsorbente en la capacidad máxima de adsorción de un adsorbente.

Durante la realización de este trabajo e interpretación de los resultados experimentales, la Br. Maryan Liseth Romero Sevilla y el Br. Salvador Manuel Sánchez Cuadra demostraron poseer los suficientes conocimientos en ingeniería química, iniciativa, destreza e independencia para cumplir con el objetivo planteado.

Con la presentación de este trabajo la Br. Maryan Liseth Romero Sevilla y el Br. Salvador Manuel Sánchez Cuadra han demostrado ser meritorios del título de Ingeniero Químico, por cuanto solicito al honorable jurado les concedan el grado de aprobado.

MPhil. Martha Benavente Silva

RESUMEN

Este estudio tuvo como objetivo comparar la capacidad de adsorción de cromo VI en quitosano modificado con cobre (Quitosano–Cu) y en quitosano modificado con cinc (Quitosano–Zn), y su aplicación en las aguas residuales de tenería. El trabajo abarcó el estudio del pH, la dosificación del adsorbente modificado y el equilibrio de adsorción de Cr VI en ambos adsorbentes.

Para el desarrollo del trabajo, el quitosano obtenido a nivel de laboratorio fue primeramente modificado empleando soluciones de cobre y soluciones de cinc de 100 mg/L. Posteriormente, se determinó el pH de la máxima capacidad de adsorción de cromo VI en los dos adsorbentes modificados, en un rango de 3 a 6. El estudio del equilibrio de adsorción se llevó a cabo utilizando soluciones de Cr VI, en un rango de concentración de 1,0 mg/L a 750,0 mg/L. las cuales fueron puestas en contacto con dos diferentes masas (5 g y 2 g) de los adsorbentes modificados por un período de 2 h y a una velocidad de agitación de 600 rpm.

Los resultados de la obtención del material adsorbente muestran que se tuvo un rendimiento del 27 % de quitosano, con un grado de desacetilación del 43,13 %. La comparación de los espectros infrarrojos del quitosano sin modificar, del quitosano modificado y del quitosano modificado usado para la adsorción de cromo indican que hubo variaciones estructurales debido a las interacciones del Cu y quitosano, y las interacciones de formación del complejo Quitosano-Zn; así como también, debido a la interacción del anión dicromato con el quelato (enlace amina-metal-dicromato) por un mecanismo enteramente electrostático.

Los resultados del estudio del efecto del pH muestran que la adsorción de cromo VI en los dos bioadsorbentes modificados depende fuertemente del pH de la solución, donde el mayor porcentaje de remoción de cromo VI se alcanzó a pH 3. Por su parte, la evaluación de los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr VI aplicando los modelos de Langmuir y Freundlich muestra que en todos los casos hubo un mejor ajuste de los datos al modelo de Freundlich y que la capacidad máxima de adsorción de Cr VI en Quitosano–Cu fue de: 8,8 mg/g (5 g) y 19,6 mg/g (2 g); mientras que Quitosano–Zn fue de: 8,34 mg/g (5 g) y 11.34 mg/g (2 g). Los resultados obtenidos en la aplicación de los adsorbentes modificados para la adsorción de cromo VI en aguas residuales de tenería, muestran que con el Quitosano-Zn, el porcentaje de remoción fue del 12 % y con el Quitosano-Cu fue de un 98 %. Lo cual indica que el adsorbente Quitosano modificado con Cu, es más efectivo en la remoción de Cr VI de aguas residuales de tenería.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
DEDICATORIA.....	1
AGRADECIMIENTO.....	3
OPINIÓN DEL CATEDRÁTICO GUÍA.....	4
RESUMEN	5
TABLA DE CONTENIDO	6
ÍNDICE DE TABLAS	9
ÍNDICE DE FIGURAS	10
1. INTRODUCCIÓN.....	12
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo General	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3. MARCO TEÓRICO	16
3.1 Realidad de los recursos hídricos en nicaragua.....	16
3.2 Aguas Residuales	17
3.2.1 Definición	17
3.2.2 Característica de los efluentes industriales.....	17
3.2.3 Aguas residuales de la industria de tenería	17
3.2.4 Impactos de la actividad de tenería al medio ambiente	21
3.3 Regulaciones ambientales de aguas Residuales en tenerías de nicaragua	23
3.4 Generalidades del cromo	24
3.4.1 Fuentes	24
3.4.2 Usos industriales.....	26
3.4.3 Efectos del cromo en la salud	26
3.4.4 Impacto del cromo en los ecosistemas	28
3.4.5 Reacciones y mecanismos del cromo en sistemas acuosos	30
3.4.6 Métodos convencionales para remover cromo VI en las aguas.....	31
3.5 Quitosano.....	33
3.5.1 Biopolímeros	33

3.5.2	Quitina y sus fuentes de obtención	34
3.5.3	Estructura de la quitina	37
3.5.4	Modificación estructural de la quitina, y obtención del quitosano.....	38
3.5.5	Propiedades fisicoquímicas del quitosano	40
3.5.6	Aplicaciones en el tratamiento de contaminantes	47
3.6	Adsorción	47
3.6.1	Tipos de adsorción.....	49
3.6.2	Parámetros que influyen en el proceso de adsorción	50
3.7	Isotermas de adsorción	51
3.7.2	Isoterma de Langmuir	53
4.	METODOLOGÍA	55
4.1	Materiales.....	55
4.1.1	Quitina	55
4.1.2	Solución de Cr (VI).....	55
4.1.3	Muestras de aguas residuales	55
4.2	Reactivos Químicos	56
4.2.1	Reactivos utilizados para la obtención del quitosano.....	56
4.2.2	Reactivos utilizados para la obtención del quitosano modificado	56
4.2.3	Reactivos utilizados para el ajuste del pH de la solución binaria	56
4.2.4	Reactivos para la obtención de la curva de calibración de Cr VI	56
4.3	Materiales y Equipos de Laboratorio	56
4.4	Método	56
4.4.2	Caracterización del quitosano.....	57
4.4.3	Modificación del quitosano.....	58
4.4.4	Obtención de curva de calibración para la determinación de Cr VI	58
4.4.5	Determinación de pH óptimo para la adsorción de Cr (VI) en los complejos Quitosano–Cu y Quitosano–Zn.....	60
4.4.6	Determinación de las isotermas de adsorción de Cr VI en Quitosano-Cu y Quitosano-Zn	61
4.4.7	Aplicación del quitosano modificado a muestras reales	62
4.5	Diseño experimental para la determinación de las isotermas de adsorción.	63

5.	Discusión y Resultados.....	66
5.1	Obtención del Quitosano.....	66
5.1.1	Determinación del grado de desacetilación del quitosano.	66
5.2	Caracterización estructural del quitosano modificado con Cu y Zn.....	67
5.2.1	Análisis de los espectros infrarrojos en el quitosano antes y después de ser modificado con Cu (II).....	68
5.2.2	Análisis de los espectros infrarrojos en el quitosano antes y después de ser modificado con Zn (II)	70
5.2.3	Adsorción del Cromo VI en el quitosano modificado.....	71
5.3	Influencia del pH en la adsorción de Cr VI	73
5.4	Efecto de la dosis del quitosano modificado en la adsorción de cromo VI...	76
5.5	Determinación de las isothermas de adsorción de Cr VI en quitosano- Cu y Quitosano- Zn.	77
5.6	Adsorción de cromo hexavalente con Quitosano-Cu y Quitosano-Zn, aplicado a agua residual de una industria tenera.	80
6.	CONCLUSIONES	82
7.	RECOMENDACIONES.....	84
8.	Nomenclatura	85
9.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
10.	ANEXOS	94

ÍNDICE DE TABLAS

No.	Descripción	Página
1	Contenidos aproximados de contaminantes en las aguas residuales de la Industria de curtiembre.	20
2	Rangos y límites permisibles de aguas residuales provenientes de la industria de curtido y acabado de pieles en Nicaragua	24
3	Comparación de estándares de calidad para descarga de efluentes en aguas superficiales para la industria del cuero y acabado de pieles.	24
4	Propiedades fisicoquímicas del cromo.	25
5	Compuestos de cromo según su estado de oxidación.	25
6	Contenido de quitina en diferentes organismos.	35
7	Ácidos y bases de Lewis, clasificación de algunos iones metálicos y ligandos.	43
8	Parámetros utilizados para la caracterización del quitosano.	58
9	Variables a considerar para el estudio del pH óptimo.	60
10	Modelos de las isothermas por el equilibrio de adsorción de Cr VI en Quitosano–Cu y Quitosano–Zn.	62
11	Caracterización de la muestra del agua residual del estudio.	62
12	Variable y sus niveles del Diseño Experimental.	64
13	Matriz experimental para determinar las isothermas de adsorción para la remoción de Cr VI en el adsorbente Quitosano-Cu.	64
14	Matriz experimental para determinar las isothermas de adsorción para la remoción de Cr VI en el adsorbente Quitosano-Zn.	65
15	Parámetros de la isoterma de Freundlich y Langmuir para la adsorción de Cr VI en el Quitosano Cu y Quitosano Zn.	80
16	Análisis Fisicoquímicos del agua residual de una Cooperativa de empresas de tenerías en la ciudad de León.	81

ÍNDICE DE FIGURAS

No.	Descripción	Página
1	Proceso de producción del cuero.	19
2	Ciclo del cromo en el medio ambiente.	30
3	Biopolímeros de origen vegetal y animal. (a) Biopolímero celulosa, pared celular de plantas, (b) Biopolímero Quitina, exoesqueleto del camarón	34
4	Estructura química del Alginato.	34
5	Distribución de la quitina en la matriz de crustáceos.	35
6	(a) Estructura de la quitina (b) Unidad repetitiva de la quitina.	38
7	Desacetilación química de la quitina para la obtención de quitosano.	39
8	Unidades repetitivas Quitina (izquierda) y Quitosano (derecha). La quitina está compuesta principalmente por unidades GlcNAc (x); el quitosano está compuesto predominantemente por la unidad GlcN (y).	40
9	Estructura de a) quitosano y b) quitina.	41
10	La posible configuración de complejos iones metálicos-quitosano ocurre a través de solo grupos aminos, solo grupos hidroxilos o combinación de estos grupos.	45
11	Modelos de coordinación de complejo Cu (II)-quitosano: (a) modelo Pendant (b) modelo Bridge.	46
12	Formación de quelato ion Cu-quitosano.	46
13	Formación de quelato ion Zn-quitosano. Fuente: elaboración propia.	46
14	Diferentes procesos de sorción Fuente.	48
15	Representación esquemática de los procesos de adsorción (Appelo and.	48
16	Estructura de: (A) Quitina, (B) Quitosano en condiciones de pH bajo y (C) Quitosano en condiciones de pH alto.	50
17	Isotermas de adsorción más comunes (a) Lineal, (b) Langmuir, (c) Freundlich.	52
18	Esquema del proceso de obtención de quitosano a partir de quitina.	57
19	Soluciones de Cromo VI de 0,1 a 1,0 mg/L para la curva de calibración.	59
20	Espectro infrarrojo del quitosano producido a nivel de laboratorio.	66
21	Espectro IR del Quitosano sin modificar.	68

22	(a) Espectro IR del adsorbente modificado Quitosano–Cu y (b) Espectro IR del adsorbente modificado Quitosano–Zn.	69
23	(a) Representación del complejo Quitosano-Cu y (b) Representación del complejo Quitosano-Zn.	70
24	Espectro FTIR del Complejo Quitosano-Cu después de adsorber Cr VI en forma de anión dicromato.	71
25	(a) Representación de la interacción del complejo Quitosano-Cu con el anión dicromato y (b) Representación de la interacción del complejo Quitosano-Zn con el anión dicromato.	72
26	Espectro FTIR del Quitosano-Zn después de adsorber el anión dicromato.	72
27	Remoción de Cr VI en función del pH por el material adsorbente modificado Quitosano–Cu (Quit-Cu) y Quitosano–Zn (Quit-Zn).	74
28	Diagrama de especiación del cromo en dependencia del pH.	75
29	Influencia de la masa de bioadsorbentes en el porcentaje de remoción de cromo VI con (a) Quitosano-Zn y (b) Quitosano-Cu.	76
30	Aplicación de las ecuaciones linealizadas de Freundlich y Langmuir a los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr VI en Quitosano–Zn, a diferentes masas de adsorbente.	78
31	Ajuste de los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr VI en Quitosano–Zn, a los modelos de Freundlich y Langmuir.	78
32	Aplicación de las ecuaciones linealizadas de Freundlich y Langmuir a los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr VI en Quitosano–Cu, a diferentes masas de adsorbente	79
33	Ajuste de los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr VI en Quitosano–Zn, a los modelos de Freundlich y Langmuir.	79

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe una gran preocupación por los altos índices de contaminación del agua, sobre todo por la presencia de metales pesados, tales como: cromo, níquel, cobre, cadmio, mercurio, plomo, entre otros. Estos metales, unos más tóxicos que otros son muy comunes en las aguas residuales de muchas industrias, las cuales son depositadas sin ningún tratamiento en los cuerpos de aguas naturales (ríos, lagos y lagunas).

El cromo se encuentra en las aguas residuales industriales y en corrientes naturales en sus dos estados de oxidación estables: cromo (III) y cromo VI. El cromo (III) es relativamente inofensivo e inmóvil, pero en soluciones acuosas sufre un proceso de óxido-reducción y pasa a cromo VI, el cual, se mueve fácilmente a través de suelos y el agua, afectando así, a la flora y fauna presentes en dichos ecosistemas; además el cromo VI es un agente oxidante fuerte capaz de absorberse a través de la piel y es muy tóxico (Garcés y Coavas, 2012).

La industria curtiembre, es una de las principales fuentes que genera contaminación por cromo. Las sales de cromo trivalente, como $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, se han utilizado en esta actividad para evitar la biodegradación de las moléculas de colágeno, constituyentes del cuero. Por lo general, las pieles, previamente condicionadas, son remojadas en una solución cuya concentración es de alrededor de 20 g de Cr^{3+}/L ; la solución al final del proceso aún contiene una cantidad apreciable de cromo (~4000 mg/L) (López, 2011). Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), la máxima concentración de contaminantes de cromo para el consumo en el agua es de 0,05 ppm (OMS, 2003), observándose que muchas industrias no cumplen con estos parámetros.

En Nicaragua, la mayor parte del sector de tenerías elabora sus productos a través de procesos totalmente artesanales, estos no cuentan con un adecuado programa de tratamientos de sus efluentes, los cuales contienen una gran cantidad de contaminantes, entre ellos el cromo VI. Esto origina una gran preocupación ya que si las aguas residuales que contienen cromo VI se filtran llegando a los mantos acuíferos, pueden tener un impacto negativo en los cuerpos de aguas y pozos aledaños a las tenerías.

El impacto que ha generado este metal ha conllevado al desarrollo de diferentes métodos para el tratamiento de efluentes contaminados con cromo, entre los cuales están: precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana (Cañizares, 2000; Selvi, 2001; Higuera, 2005; Higuera et ál., 2000; Dubey-Krishna et al., 2006, citados en Garces y Coavas,

2012). El mayor inconveniente de estos tratamientos son los elevados costos y la formación de lodos en el caso de las membranas.

Una alternativa para la eliminación de los iones metálicos es la biosorción, usando materiales biológicos como adsorbentes. Para la adsorción de metales se ha investigado el quitosano, el cual muestra una gran eficiencia de remoción de cromo VI (Garcés y Coavas, 2012). Este es un poli electrólito catiónico que cuenta con las bondades de ser inocuo para la salud humana y es biodegradable (Benavente, 2010).

Para mejorar las propiedades de adsorción en los bioadsorbente se han realizado diversas investigaciones. Kunin et al. (1984) indican que estos materiales han sido utilizados en su forma natural o modificada vía tratamientos físicos y/o químicos con el fin de aumentar su capacidad para adsorber metales pesados.

En un estudio realizado por Castro et al. (2013) se comparó la efectividad de adsorción del quitosano sin modificar y el quitosano modificado con cobre para la adsorción de cromo VI. Los resultados fueron satisfactorios con el quitosano modificado con cobre, ya que la capacidad de adsorción fue de 94,33 %; mientras que la del quitosano sin modificar fue de 54,17 %.

En la investigación de Garcés y Coavas (2012) se realizó un estudio comparativo de la adsorción de cromo VI, con la cáscara de naranja y la cáscara de naranja modificada con quitosano. Los resultados no fueron satisfactorios ya que con la cáscara de naranja presentó una mayor capacidad de adsorción (66,8 %) en comparación con la cáscara de naranja modificada con quitosano (61,24 %). Pero no solo la modificación influye en la capacidad de adsorción sino la concentración del ion en solución, el pH y el tamaño de la partícula.

Esta investigación consistió en un estudio comparativo de la capacidad de adsorción del quitosano modificado químicamente con Cu y con Zn para la remoción de cromo VI. En el estudio se puso en contacto la biomasa modificada con soluciones de cromo VI, con el fin de determinar los factores que afectan la adsorción de este ion metálico, tales como: masa de adsorbente (Quitosano-Metal), concentración de cromo VI en la solución y el pH.

Para determinar la capacidad de adsorción se analizaron las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich y se determinó el mejor ajuste de los datos experimentales a los modelos descritos. Los modelos de isothermas de adsorción permiten estimar el grado de purificación que puede ser alcanzado, la cantidad de adsorbente requerido, y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del producto (Tejada,

Villabona y Garcés, 2014). Con la realización de esta investigación se pretendió optimizar el uso del quitosano modificada con el objetivo de remover de cromo VI de las aguas procedentes de tenerías.

Los datos obtenidos en este estudio ayudarán en futuras investigaciones a la comunidad académica, así como los distintos ministerios estatales u organismos no gubernamentales enfocados a la temática de protección del medio ambiente. Por ejemplo, mediante la implementación del quitosano modificado como material adsorbente en una torre empacada, en las etapas del proceso de la industria tenera, para la remoción de Cromo hexavalente o incluirse el tratamiento en la remediación de cuerpos de aguas naturales, contaminadas con cromo hexavalente.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Realizar un estudio comparativo de la aplicación de quitosano modificado con cobre y con cinc para la adsorción de cromo hexavalente, en el tratamiento de aguas residuales de tenerías.

2.2 Objetivos Específicos

- Obtener quitosano a nivel de laboratorio a partir del exoesqueleto del camarón.
- Determinar el pH óptimo de adsorción de cromo hexavalente en el quitosano modificado con cinc y quitosano, modificado con cobre.
- Aplicar las isotermas de Langmuir y Freundlich en la adsorción de cromo hexavalente en el quitosano modificado con cobre y quitosano modificado con cinc, para determinar el mecanismo de adsorción y la capacidad de adsorción del bioadsorbente modificado.
- Aplicar el quitosano modificado con cobre y el quitosano modificado con cinc para determinar la eficiencia de remoción de cromo hexavalente de las aguas residuales de tenerías.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Realidad de los recursos hídricos en nicaragua

Nicaragua es un país privilegiado en cuanto a recursos hídricos, con sus 129 494 kilómetros cuadrados de territorio es el país más grande de Centroamérica. Casi un 15 % de su superficie la constituyen lagos, lagunas y ríos (Empresa Nicaragüense de Acueductos y Alcantarillado [ENACAL], 2006). Vammen et al. (2012) afirma que: *“El recurso agua disponible es de 38 668 metros cúbicos por cápita por año (m³/cápita/año), lo que posiciona al país por encima del promedio de Centroamérica”*.

El país cuenta con el lago más grande del continente y un total de 21 cuencas hidrográficas, distribuidas en dos grandes vertientes, la vertiente del Océano Pacífico (12 183,57 Km²) y la del Océano Atlántico (117 420,23 Km²). El Lago Xolotlán y el Lago Cocibolca están considerados entre los recursos hídricos de mayor importancia de Nicaragua por ser factores claves de desarrollo. Hacia el Atlántico drenan 51 ríos, cuatro descargan al lago Xolotlán y 12 al lago Cocibolca (Vammen et al., 2012). Es por ello por lo que la descarga de aguas residuales sin tratar pone en peligro la supervivencia de los ecosistemas acuáticos y la vida de las comunidades que hace uso de estos recursos.

Según Autor Anónimo (2016), citando a Arguello en (Los recursos hídricos de Nicaragua), manifiesta que: *“Es de considerable valor destacar que en Nicaragua 215 ciudades están consideradas como áreas urbanas (Arguello, 2008), de las cuales solamente 27 brindan tratamiento a su aguas residuales, el resto descarga sus aguas directamente a los ríos es por ello que la contaminación de los recursos hídricos superficiales ha tenido un gran impacto en la calidad del agua de muchas de estas cuencas debido a la actividad industrial y Semi-industrial que se efectúa en los centros urbanos próximos a las distintas fuentes hídricas. Esta es una de las causas por la cual Nicaragua tiene escasez de agua”*.

Uno de los factores de mayor impacto en el ambiente son las aguas residuales procedentes de las tenerías. Muchas fuentes hídricas están siendo sistemáticamente deterioradas por ellas, un ejemplo lo constituye el Río Chiquito en León, el cual ha presentado altos niveles de contaminación por cromo hexavalente, debido a las tenerías que vierten sus aguas no tratadas a este río (Recursos hídricos en Nicaragua una visión estratégica, 2012). Katherine Vammen et al.(2012), cita a Altamirano y UNICEF, indicando que: la contaminación por metales es un problema de mucha relevancia el cual afecta la calidad de los recursos hídricos.

3.2 Aguas Residuales

3.2.1 Definición

El agua residual es la mezcla de residuos líquidos y sólidos originados en los hogares centros comerciales, parques industriales e instituciones públicas, junto con cualquier agua que pueda penetrar en el sistema de alcantarillado, ya sea proveniente de infiltraciones del suelo, agua de escorrentías o aguas procedentes de la red de aguas pluviales.

Según Pardo (2013), las aguas residuales se caracterizan por contener contaminantes que requieren ser removidos de ellas antes de ser descargados a los cuerpos de agua que serán su lugar de disposición final. Estos contaminantes son de naturaleza física, química y biológica.

Dentro de estos grupos de contaminantes, están los metales pesados que, debido a su naturaleza tóxica, causan impactos negativos al ser descargados sobre el ecosistema receptor.

3.2.2 Característica de los efluentes industriales

Los efluentes industriales se caracterizan por ser altamente contaminantes, algunos de ellos poseen bajos niveles de nutrientes, así como pH bajos o altos, también pueden contener sustancias tóxicas (Pardo, 2013).

3.2.3 Aguas residuales de la industria de tenería

Esta industria procesa las pieles de animales, generalmente bovinos, para transformarlas por medio de agentes químicos, en un producto conocido como cuero, inalterable e imputrescible con el tiempo. Los vertidos de estos procesos se originan cuando se realizan las operaciones propias del proceso productivo, tales como el curado, descarnado, lavado, remojo, eliminación de pelo, maceración, piquelado, desengrasado, curtido con cromo, raspado, impregnación con grasa y teñido (Pardo, 2013).

El proceso de elaboración de cueros se inicia cuando en las tenerías se reciben las pieles de los animales, ya sea en sangre o preservadas con sal. Se les retira las impurezas, estiércol, pelos y la capa más externa de la epidermis mediante el uso de gran cantidad de agua y reactivos químicos. Esta etapa se conoce como proceso de pelambre, que involucra los siguientes pasos (Pardo, 2013):

-
- **Curado:** actividad mediante la cual se logra la deshidratación de la piel, secándola con aire o sal, de manera que se detenga la degradación de las enzimas proteolíticas.
 - **Eliminación de pelos:** se realiza utilizando cal, con o sin sulfuro de sodio, esto hace que la piel sea más atractiva y facilita la eliminación de las impurezas proteínicas.
 - **Tratamiento con cal para separar la piel en dos capas:** una, la capa de grano más valioso y la otra, la capa inferior o del lado de la carne.
 - **Descarnado:** etapa en la que se eliminan los tejidos areolares (grasos) de la piel por medios mecánicos. En este paso se retiran las uñas, colas y orejas del animal.
 - **Desencalado:** las pieles son llevadas a pH de 8 unidades para neutralizar la mayoría de las sustancias presentes en las pieles utilizando enzimas del páncreas. La materia seca de la piel es en casi su totalidad proteína, de la que el 85 % aproximadamente es colágeno. La piel igualmente posee cantidades menores de lípidos, albúminas, globulina e hidratos de carbono. Hasta este momento del proceso, las proteínas de la piel están parcialmente hidrolizadas y las impurezas, grasas y pelos han sido removidos. Posteriormente las pieles son colocadas en unos tambores rotatorios donde la dermis es impregnada con sales de cromo (III), este proceso es conocido como curtido.

Para preparar el colágeno de la piel en este proceso se realizan los siguientes pasos:

- **Macerado:** prepara la piel para el curtido reduciendo el pH del medio, peptizando las fibras y eliminando los productos de degradación de las proteínas.
- **Piquelado:** consiste en tratar la piel con sal y ácido sulfúrico para impedir la precipitación de las sales de cromo (III) en las fibras de la piel.
- **Neutralizado y lavado:** Elimina la acidez del cuero curtido para permitir una adecuada penetración a los recurtientes y colorantes en los cortes. Además, elimina impurezas y grasa natural impidiendo la formación de jabones metálicos.
- **Recurtido:** Modifica la estructura fibrosa del cuero, mediante la adición de los recurtientes. Esto permite mejorar la calidad del cuero. Para obtener el producto

final se realiza el proceso conocido como teñido, donde se colorea el cuero utilizando, generalmente, colorantes básicos (anilinas).

Durante el proceso de recurtido se llevan a cabo los siguientes pasos:

- **Decoloración:** en este paso se emplea carbonato de sodio diluido y ácido sulfúrico para proporcionarle a la piel un color más claro y uniforme antes del teñido.
- **Relleno:** consiste en incorporar aceites y grasas a las pieles curtidas para hacer que sean más blancas, plegables y resistentes al desgarre.

El proceso de curtido de cueros forma parte del sistema de producción de la agroindustria. Este se ha catalogado como altamente contaminante debido a que involucra materia prima proveniente de los desechos de los mataderos industriales que posteriormente es sometida a una serie de procesos de transformación química, donde la adición de sales de sodio y de cromo (III), ácidos, solventes y agentes alcalinos, entre otros, contribuyen a generar abundante cantidad de agua residual con características muy complejas (Pardo, 2013). Un esquema del proceso de producción del cuero se ilustra en la Figura 1.

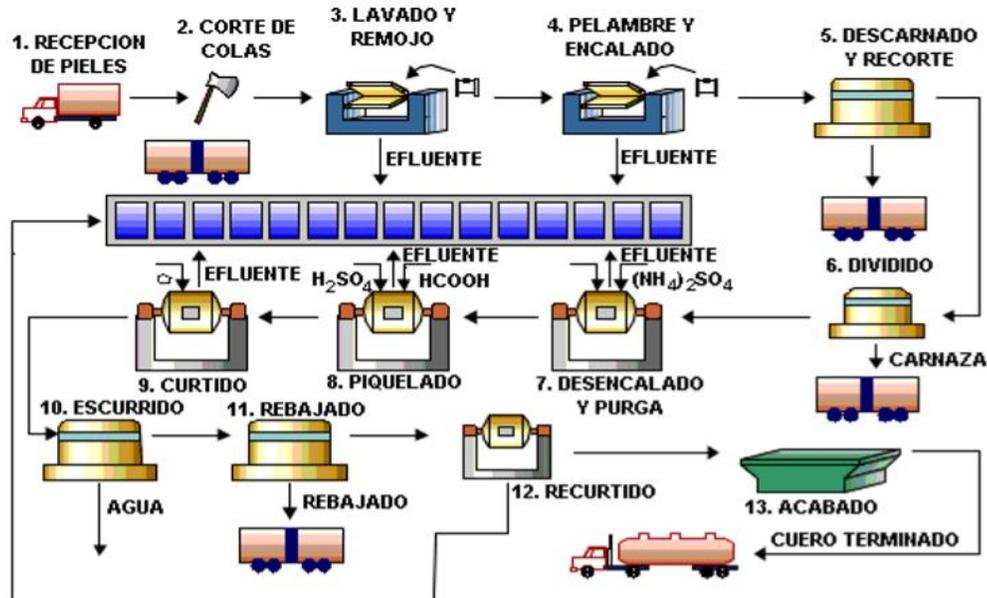


Figura 1. Proceso de producción del cuero. Pardo, A. C. (2013).

Estos efluentes están generalmente caracterizados por presentar baja biodegradabilidad, alto contenido de sólidos suspendidos y materia orgánica (especialmente durante el pelambre), elevado contenido de nitrógeno, pero bajos

niveles de fósforo. La DQO de un agua residual de una tenería oscila 1500 mg/L y 35000 mg/L. Esta materia orgánica es de naturaleza particulada, adicionalmente, estos efluentes son muy cambiantes dependiendo del origen y la naturaleza de las pieles (Pardo, 2013).

A la salida del proceso, entre las sustancias que contienen las aguas residuales de una curtiembre se encuentran cloruros, sulfatos alifáticos, condensados de ácido acrílico, polifenoles, ácidos grasos, tintas, proteínas, carbohidratos solubles y sulfuros de sodio (Muruganarhan y Raju, 2004).

A su vez se caracteriza por tener elevadas concentraciones de nitrógeno total Kjeldahl (NTK) que varían en el rango de 300 mg/L y 3000 mg/L. Es importante destacar que los efluentes de las tenerías se caracterizan por su alto contenido de sólidos suspendidos que oscilan entre 1000 mg/L - 6100 mg/L. Otros de los contaminantes propios de este tipo de efluente son los sulfuros y cloruros que pueden variar entre 120 mg/L y 1200 mg/L y entre 2000 mg/L y 21000 mg/L, respectivamente (Pardo, 2013).

Masselli et al. (Como se citó en Nemerow & Dasgupta, 1991) afirman que por cada kg de piel recibida se producen 8 litros de vertidos con contenido de DBO, dureza, sulfuro, cromo y fangos. También indican que, por cada 1000 kg de pieles húmedas y saladas, hay una carga de DBO de 76 kg, de la cual: 52 % se vierte con los residuos de apelarbrar, 20 % en los líquidos de remojo y 13 % en los residuos de descalcificado y macerado.

Las proteínas y otros materiales extraídos de las pieles se estima que producen de un 50 % a un 70 % de carga de DBO y los productos empleados en el proceso de un 30 % a 50 %. Los contenidos aproximados de los residuos de una curtiembre se describen en la siguiente tabla (Masselli et al. (Como se citó en Nemerow & Dasgupta, 1991)).

Tabla 1. Contenidos aproximados de contaminantes en las aguas residuales de la industria de curtiembre.

Parámetros	Concentración (mg/l)
Sólidos totales	6 000 – 8 000
NaCl	3 000
DBO	900
Dureza total	1 600
Sulfuros	120
Proteínas	100
Cromo	30 – 50

Fuente: Nemerow & Dasgupta, 1991

3.2.4 Impactos de la actividad de tenería al medio ambiente

Este tipo de industria constituye un sector altamente contaminante para el medio ambiente, ya que, en los procesos, se generan desechos orgánicos y químicos, que no reciben un tratamiento adecuado.

Según estudios realizados por Mi Pequeña y Mediana Empresa [MIPYME] para el sector de las tenerías, señalan que los vertidos producto de esta actividad tienen una alta incidencia sobre la calidad de los cuerpos receptores, debido a altos valores de sólidos suspendidos, aumento de la DBO, grasas y concentraciones de cromo VI, el cual es un elemento altamente tóxico. Los impactos producidos en un cuerpo de agua se pueden enumerar como reducción de los niveles de oxígeno, variaciones en el pH, alteración del equilibrio microbiológico, cambio de color, aumento de nutrientes, generación de sales disueltas y turbidez.

Dentro de los desechos se encuentran los residuos provenientes de la operación de desencarnado y pelambre (carnaza, pelos, grasa) y los residuos de efluentes con sales de cromo trivalente, en el curtido (Centro de Producción más Limpia [CPML], 2008).

Las grandes fluctuaciones en la naturaleza provenientes de los residuos de las curtidurías, debidas a descargas intermitentes, hacen que sean difíciles de tratar, especialmente en combinación con las aguas residuales urbanas. Los impactos producidos por la actividad tenera se presentan a continuación (Raisman J.S y Gonzales A.M, 2002).

3.2.4.1 Contaminación del recurso hídrico

En el caso de las aguas subterráneas, su contaminación es más problemática y persistente porque su autodepuración es lenta debido a que no presenta corrientes que le confieran una adecuada aireación. Esto se agrava cuando es la única fuente de abastecimiento de agua para una población. Los efluentes no tratados de las curtiembres ocasionan salinidad en las aguas subterráneas debido a la alta concentración de cloruros.

Una evaluación sobre el potencial de contaminación de cuerpos de agua causada por efluentes de curtiembre en función de sus características principales muestra lo siguiente:

-
- **DBO y DQO:** Son los parámetros utilizados para medir la materia orgánica presente en el efluente. Cuando se presenta concentraciones altas de DBO y DQO en los ríos puede ocurrir desoxigenación de este.
 - **El pH:** Es un parámetro de importancia que indica la intensidad de la acidez o alcalinidad del efluente. Generalmente los efluentes de las curtiembres presentan variaciones entre 2,5 y 12,0. Las variaciones de pH afectan considerablemente la vida acuática de las corrientes receptoras.
 - **Sulfuro:** Presenta riesgo de formación de gas sulfhídrico, el que en baja concentración genera olor desagradable y en alta concentración puede ser muy tóxico.
 - **Amonio:** Es tóxico para los peces. Es un nutriente que puede causar proliferación de plantas acuáticas.
 - **Nitrógeno-Kjeldahl:** Es el total de nitrógeno orgánico y del amoniacal. Su presencia en altas concentraciones puede provocar el crecimiento acelerado de plantas acuáticas.
 - **Nitratos:** Su presencia en altas concentraciones en agua potable es riesgosa para la salud.
 - **Fosfato:** No es tóxico, pero estimula el crecimiento de plantas acuáticas y algas.
 - **Cromo:** Metal pesado persistente que puede causar problemas a la salud humana en altas concentraciones.
 - **Color:** Proveniente de los taninos y tintes, perjudica la actividad fotosintética de las plantas acuáticas y provoca su muerte.
 - **Sólidos sedimentables:** Ocasionan la formación de bancos de lodos que producen olores desagradables.
 - **Contaminación de flora y fauna:** es provocado por la generación de desechos sólidos peligrosos. En el caso de los residuos de cromo estos tienen un impacto negativo, ya que no solamente se introduce al cuerpo receptor hídrico sino también al subsuelo y elementos asociados al agua (riego de alimentos, pesca, uso potable).

3.2.4.2 Contaminación del aire

Las "virutas de cromo" expuestas a altas temperaturas durante la incineración, emanan gases que se expanden por el aire contaminándolo con cromo hexavalente, la forma más tóxica de este metal. La descomposición de la materia orgánica, así como la emisión de sulfuro de las aguas residuales causan el característico mal olor de una curtiembre.

Las emisiones de sulfuro provenientes del pelambre y de las aguas residuales, las emisiones de amoníaco y vapores de solventes que provienen del desencalado y de la etapa de acabado, así como las carnazas y grasas del descarnado, generan malos olores al medio ambiente.

3.2.4.3 Contaminación humana

Algunos residuos dentro de la industria son nocivos para la salud, tal es el caso de aquellos que contienen sulfuro, potenciales formadores de gas sulfhídrico que pueden provocar desmayos y accidentes fatales durante la limpieza de canaletas y tanques recolectores de efluentes. Los gases o vapores de solventes de la etapa de acabado son también peligrosos para la salud si son inhalados por largos periodos de tiempo.

3.3 Regulaciones ambientales de aguas Residuales en tenerías de nicaragua

El decreto No 21-2017, del 26 de noviembre de 2017, "Disposiciones para el vertido de aguas residuales", en su arto. 47 fija los valores máximos permisibles de los vertidos líquidos generados por la industria de curtidos y acabados de pieles que se descargan en las redes de alcantarillado y cuerpos receptores.

En la Tabla 2 se muestran estos parámetros. Mientras en la Tabla 3 se comparan los estándares de calidad permisibles que presentan las aguas residuales provenientes de tenerías en distintos países.

Tabla 2. Rangos y límites permisibles de aguas residuales provenientes de la industria de curtido y acabado de pieles en Nicaragua.

Parámetro	Rangos y límites máximos permisibles Promedio Diario (mg/L)
pH	6 – 9
Sólidos suspendidos totales	180
Sólidos sedimentables	5
DBO5	200
DQO	400
Cromo total	0,5
Cromo hexavalente	0,1
Sulfuros	0,2
Fenoles	0,5
Grasas y Aceites	30

Fuente: Gaceta. Diario oficial.26-695.N°229. Artículo 47 por decreto N°. 21-2017.

Tabla 3. Comparación de estándares de calidad para descarga de efluentes en aguas superficiales para la industria del cuero y acabado de pieles.

País	DBO mg/L	DQO mg/L	Cr total mg/L	Sólidos suspendidos mg/L
Nicaragua	120	250	5	150
Dinamarca	15	-	0,2	30
Francia	40-200	-	1	30-100
Venezuela	40	160	2	40
Perú	1000	-	2	8,5

Fuente: CEPIS, 1995. Citado en Marena (2004).

Los grandes volúmenes de efluentes con alto grado de contaminación que se producen en las tenerías deben ser tratados adecuadamente antes de ser dispuestos para prevenir daños al ambiente, por sus altas descargas de cromo.

3.4 Generalidades del cromo

3.4.1 Fuentes

El cromo es un metal perteneciente a la primera serie de los metales de transición, cuyo Peso Molecular es 51,996 g/mol y Número Atómico 24. De los elementos de la corteza terrestre ocupa el sexto lugar en abundancia, presentándose

como óxido (Cr_2O_3), o combinado con hierro y oxígeno en el mineral cromita o ferro cromita (cromato ferroso, FeCr_2O_4), derivado del cromo (III) (Albert, 2017).

En condiciones naturales el cromo es casi siempre trivalente, se encuentra espontáneamente en el agua, rocas, polvo y gases volcánicos. Así también, hay trazas de cromo VI en el ambiente, las cuales provienen de emisiones. Algunas de las propiedades fisicoquímicas del cromo se muestran en la Tabla 3.4.

El cromo se puede encontrar en distintos estados de oxidación (Tabla 3.5), siendo los más comunes la forma trivalente (Cr^{+3}) y la forma hexavalente (Cr^{+6}). El estado de oxidación hexavalente es una forma proveniente de procesos industriales o artesanales, tales como la fabricación de productos químicos, pinturas para electrodeposición y curtido de cuero en tenerías las que utilizan sales de cromo en algunas etapas de su proceso (Chávez, 2010).

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas del cromo.

Propiedades	Valor
Punto de fusión [$^{\circ}\text{C}$]	1907
Punto de ebullición [$^{\circ}\text{C}$]	2671
Presión de vapor [Pa]	990 a 1857 $^{\circ}\text{C}$
Densidad [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	7,19 a 28 $^{\circ}\text{C}$
Entalpía de fusión [$\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]	16,9
Potencial de oxidación [V]	-0,74
Entalpía de vaporización [$\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]	344,3
Entropía [J/K]	23,62

Fuente: http://www.Chemistryreference.com/pditable/q_elements.asp?language=es&Symbol=Cr

Tabla 5. Compuestos de cromo según su estado de oxidación.

Compuesto	Fórmula	Estado de oxidación
Oxido cromoso	CrO	2+
Hidróxido cromoso	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	2+
Oxido crómico	Cr_2O_3	3+
Hidróxido crómico	$\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{xH}_2\text{O}$	3+
Cromitas	$(\text{Cr}_2\text{O}_4)^{2-}$	3+
Anhídrido crómico	CrO_3	6+
Cromatos	$(\text{CrO}_4)^{2-}$ y $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$	6+

Fuente: Téllez et al (2004)

El uso de estas sales genera un gran impacto en el ambiente debido a los efluentes líquidos con un alto contenido de este metal. Si son vertidos sin un tratamiento adecuado el cromo VI ocasiona deterioro de los suelos y ecosistemas acuáticos por su elevada toxicidad.

Cuberos et al., (2009) aseguran que el cromo tiene una doble relación en el organismo. En su forma trivalente (Cr^{+3}), es un oligoelemento presente en el organismo, indispensable para procesos bioquímicos y fisiológicos necesarios para la vida, específicamente tiene acciones en el metabolismo de la glucosa, colesterol y ácidos grasos; es necesario para tener un buen estado de salud ya que ayuda al cuerpo a utilizar el azúcar, la grasa y las proteínas, debido a que desempeña un papel muy importante en diferentes reacciones enzimáticas. Mientras, el cromo hexavalente es un contaminante del medio ambiente, por ser altamente tóxico y mutagénico para distintas formas de vida.

3.4.2 Usos industriales

Los compuestos de cromo, principalmente las formas de cromo III y cromo VI, producidas por la industria se usan ampliamente para cromado de metales, conservación de la madera, y en algunos componentes de equipos electrónicos, placas de circuitos y tubos de rayos catódicos.

En la industria metalúrgica, el cromo es componente esencial de los aceros inoxidables y de otras aleaciones metálicas. La cromita es usada como aislante en los hornos industriales de alta temperatura para refinación de metales.

La fabricación de pigmentos para maquilas es otra actividad que aporta cromo VI a los cuerpos receptores. Moreno (2003) indica que una de las aplicaciones importantes del cromo son las tenerías en la que se utiliza como catalizador (en forma de dicromato potásico), siendo una gran fuente de contaminación de los cuerpos receptores especialmente en las regiones de mayor presencia de este tipo de industrias.

3.4.3 Efectos del cromo en la salud

En la etapa del curtido se hace uso de elevadas cantidades de sales de cromo (Cr) debido a la gran cantidad de curtiente que no se fija en las pieles. El cromo no utilizado durante el proceso es desechado en los efluentes, donde puede encontrarse en forma hexavalente (como iones cromato CrO_4^{2-} o iones dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) o como trivalente Cr^{3+} , este último es más estable y 1000 veces menos tóxico que el Cr^{6+} .

En la mayoría de los casos, el nivel de Cr total que se encuentra en los cuerpos de agua es bajo (10 µg/L). El Cr³⁺ se encuentra en la forma insoluble de Trihidróxido de Cromo [Cr(OH)₃], y el Cr⁶⁺ es soluble predominando la forma de ion cromato [CrO₄²⁻] y a pH ácidos, solo existe el ion dicromato [Cr₂O₇²⁻]. Sin embargo, cuando se vierten los efluentes de las tenerías a los ríos, las aguas alcanzan concentraciones superiores a los 25 µg/L (Chávez, 2010).

La toxicidad del cromo se debe a los derivados de cromo VI, fundamentalmente los cromatos. El dicromato sódico es el utilizado en el curtido de pieles, porque forma un compuesto insoluble con las proteínas del cuero” (Albert, 2017), estos son considerados carcinógenos del grupo I por la Internacional Agency for Research on Cancer (IARC).

Los distintos compuestos formados por el Cr⁶⁺, son absorbidos por vía digestiva, respiratoria y cutánea, penetrando con mucha facilidad los eritrocitos que se combinan con la fracción globinica de la hemoglobina, la ingesta produce un cuadro gastrointestinal en forma de vómito, dolor abdominal, diarreas y hemorragia intestinal y con el tiempo puede ocasionar insuficiencia renal crónica por el daño ocasionado en los glomérulos y túbulos. (Chávez, 2010).

Las principales vías de absorción del cromo y sus compuestos en el organismo son la ingesta y el contacto dérmico. Una exposición muy prolongada a las fuentes de agua que contiene una gran presencia de Cromo en la forma de (Cr⁶⁺) y debido a su carácter corrosivo provoca la irritación de los tejidos expuestos y puede incluso producir necrosis en concentraciones las cuales generan úlceras no dolorosas que se manifiestan en el dorso de las manos y de los dedos. También puede ocasionar dermatitis alérgicas o asma y perforaciones del tabique nasal, induce alteraciones de cromátidas hermanas, aberraciones cromosómicas y reacciones cruzadas en la cadena de ADN (Cuberos et al., 2009).

3.4.3.1 Efectos no cancerígenos

Entre los efectos no cancerígenos se mencionan, efectos en la piel y la mucosa, el cromo VI ejerce una acción corrosiva sobre la piel produciendo úlceras las que pueden penetrar a tejidos subcutáneos, pudiendo alcanzar el hueso subyacente. En el sistema inmunológico el cromo se considera como xenobiótico que posee actividad inmunotóxica, la exposición baja del orden de 0,01 mg/L, causan efectos inmunosupresores, mientras que a dosis altas del orden de 5 mg/L produce inmunoestimulación (Téllez, Rox y Gaitán, 2004).

3.4.3.2 Efectos genotóxicos

Está muy documentado que la mayoría de los compuestos hexavalentes son mutagénicos en las células eucariotas y procariotas. El cromo hexavalente puede disminuir la replicación y fidelidad de la DNA polimerasa, fijándose directamente a los grupos tioles a lo largo de la enzima produciendo un daño oxidativo que la llevan a una inhibición. (Téllez et al., 2004)

3.4.3.3 Efectos cancerígenos

Según la Agencia Internacional Para la Investigación sobre el cáncer (IARC, 2008) citado en Téllez et al (2004), parece ser que el mecanismo de muerte celular inducida por el cromo hexavalente en donde la célula muere por daño en el núcleo, se observa fragmentación y marginación de la cromatina, condensación citoplasmática con conservación de la membrana celular y los organelos citoplasmáticos, incluye daño en la síntesis del DNA.

El cromo hexavalente es inductor de alteración de cromátides hermanas, aberraciones cromosómicas, formación de sitios alcalisensibles y reacciones cruzadas dentro de la cadena de DNA, en seres humanos y animales expuestos a cromo VI en el agua potable se ha observado un aumento de tumores estomacales (IARC, 2008 citado en Téllez et al (2004)).

3.4.4 Impacto del cromo en los ecosistemas

El impacto negativo que ocasionan los vertidos sin ningún tratamiento de los efluentes de aguas residuales de la actividad tenera en Nicaragua, ocasionan un enorme daño ambiental a los distintos cuerpos receptores que se localizan cerca de los centros urbanos en los que se realiza esta actividad, alterando de manera significativa los ecosistemas acuáticos. La concentración de cromo en aguas naturales no contaminadas generalmente es menor de 10 mg/L (Flores, 2016).

Este metal es desafortunadamente extraño para los seres vivos presentes en los ecosistemas acuáticos y la exposición periódica a elevadas concentraciones de este metal ocasiona efectos tóxicos de diferente intensidad y trascendencia, incluyendo la muerte a los organismos que viven en estos ecosistemas.

Chávez (2010) afirma que el Cr^{6+} se encuentra principal en forma soluble y es suficiente estable como para ser transportado por el agua. Sin embargo, éste finalmente se convierte en Cr^{3+} mediante la reducción de especies tales como

sustancias orgánicas. Sin embargo, niveles elevados de Cr^{6+} pueden sobrepasar la capacidad reductora del ambiente y puede así persistir como un contaminante colocando en peligro la biodiversidad de las especies presentes en los mismos.

Por lo general, esa forma trivalente no migra de manera significativa, sino que se precipita rápidamente y se adsorbe en partículas en suspensión y sedimentos del fondo. Se ha comprobado que se acumulan en muchas especies acuáticas, especialmente en peces que se alimentan del fondo, como el bagre (*Ictalurus nebulosus*), en los bivalvos, como la ostra (*Crassostrea virginica*), el mejillón azul (*Mytilus edulis*) y la almeja de caparazón blanco (Chávez, 2010).

Dentro de los distintos compuestos de cromo que afectan mayormente los ecosistemas se encuentran los cromatos y dicromatos que corresponden a la valencia +6. Diversos estudios han evidenciado que el Cr^{6+} crea aberraciones cromosómicas en células de vegetales cultivados, alteraciones de propiedades físico-químicas de ácidos nucleicos y nucleótidos, alteración de la repetición del DNA induciendo mutaciones en bacterias (Córdoba, 2001 citado en Téllez et al (2004)).

Algunos de los riesgos más señalados se refieren a la capacidad de los agentes curtientes para estabilizar el colágeno, que es precisamente la base del curtido, abre la posibilidad de que esos mismos agentes puedan interactuar con la estructura de doble hélice del ADN. Todas las formas de cromo, incluyendo cromo III, causan cáncer a roedores, por lo que se consideran probables cancerígenos para seres humanos (Pardo, 2013).

Diversos estudios realizados en animales demuestran que la ingesta de cromo VI, principalmente afecta el estómago e intestino delgado, produciendo tumores del estómago, los intestinos y el pulmón y también ocasiona daños en la sangre (anemia). En animales de laboratorio expuestos al cromo VI ha ocasionado daño de los espermatozoides y del sistema reproductivo del macho (Pardo, 2013).

El cromo en la biota acuática ocasiona efectos muy graves, a concentraciones mayores de 5 mg/L se reportan efectos letales en muchas especies y a concentraciones de 0,01 y 2 mg/L se observan diversos efectos subletales entre los que se pueden señalar alteraciones en la morfología de ciertas algas, disminución en el crecimiento y en la reproducción de algunos invertebrados, en los peces se ha reportado disminución del crecimiento, alteración en el metabolismo y trastornos de la reproducción con disminución en la respuesta inmune (Flores, 2016)

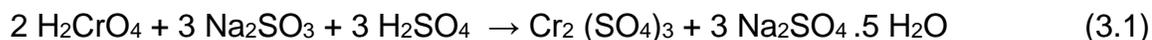
3.4.6 Métodos convencionales para remover cromo VI en las aguas

En las aguas residuales, el Cr VI, se encuentra en solución como CrO_4^{2-} (Cotton y Wilkinson, 1980). Las técnicas utilizadas para remover cromo han sido por reducción, por precipitación química, y por intercambio iónico (Cervantes et al., (2001); como se cita en Acosta et al.). El proceso más utilizado es la adición de un agente reductor que convierta el Cr VI a Cr III y posteriormente se le precipita con soluciones básicas a $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Campos et al., 1995; como se cita en Acosta et al.). Las técnicas más comunes se describen a continuación (Gonzales & Gutiérrez, 2014).

3.4.6.1 Reducción de cromo

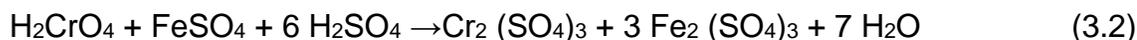
Según Suri (como se citó en González y Gutiérrez, 2014), el Cr VI proviene del ácido crómico y discromico, y sus sales se llaman cromatos o dicromatos respectivamente. Uno de los métodos tradicionales es la reducción del Cr VI a Cr III utilizando agentes reductores en medio ácido. Se han usado numerosos tipos de agentes reductores como las sales ferrosas, los electrodos de hierro, peróxido de hidrogeno, dióxido de azufre, bisulfito de sodio y metabisulfito de sodio.

- a. Si se aplica bisulfito de sodio la reacción es la siguiente



En la práctica para neutralizar 1 kg de cromatos se requieren de 8 litros de bisulfito de sodio al 40%.

- b. En el caso que se emplee sulfato ferroso, la reacción es la siguiente:



- c. Una alternativa es usar el gas dióxido de azufre para provocar la misma reacción:



3.4.6.2 Osmosis inversa

Su principio de operación es la difusión de un solvente a través de una membrana semipermeable (generalmente acetato de celulosa) desde una solución de menor concentración a una de mayor concentración.

La presión osmótica en los sistemas de osmosis inversa llega a ser muy grande (400 – 800 Psi) en comparación con otros procesos de membrana debido a la concentración de sales existentes en la alimentación de la membrana, sin embargo, el resto se descarga junto con las sales rechazadas.

El funcionamiento de este sistema es afectado negativamente por la presencia de turbiedad, hierro, manganeso y sílice, de ahí que requiere de un extenso tratamiento previo para remover las partículas y los componentes disueltos.

Los costos de operación son muy elevados ya que requiere el continuo cambio de membranas (el costo de las membranas puede representar más del 50% del costo del equipo) y grandes consumos de energía eléctrica. Por lo tanto, su empleo es muy limitado. (Barrera, 2003; citado en González y Gutiérrez, 2014).

3.4.6.3 Tratamiento electroquímico

El tratamiento electroquímico para remover cromo VI, se presenta como un proceso alternativo; este proceso consiste en la reducción del Cr VI a Cr III, que lleva a cabo el ion ferroso (Fe II) liberado por el desgaste del ánodo al paso de una corriente a través de electrodos de acero al carbón.

Cenkin (como se citó en González y Gutiérrez, 2014) indica que la reacción que ocurre en la solución durante el proceso es la siguiente:



También es posible que en el cátodo exista una reducción parcial de Cr VI. Durante el proceso se forman sales que pasivan los electrodos en los sistemas estáticos, es decir sin agitación de líquido o sin movimiento de los electrodos se presentan problemas de poca homogeneidad y de pasivación, que incrementan los consumos de energía hasta en un 50 %.

Según estudios realizados por Martínez et al. (como se citó en González y Gutiérrez, 2014) se mostró que con electrodos rotatorios es posible reducir los consumos de energía y los tiempos de tratamiento, así como mantener un sistema homogéneo.

3.4.6.4 Resinas de intercambio iónico

Es un proceso fisicoquímico mediante el cual un ion de la fase sólida es intercambiado por un ion de la corriente de agua alimentada. La fase sólida es típicamente una resina sintética preferencial que se ha elegido para fijar la especie contaminante por adsorción.

Para lograr este intercambio de iones, la corriente de agua se pasa a contracorriente continuamente a través de un lecho formado por los granos de la resina de intercambio iónico hasta que la resina se agota. El agotamiento ocurre cuando todos los sitios entre los granos de la resina se han llenado por los iones del contaminante (Marginada de Godos, 2004; citado en González y Gutiérrez, 2014)

Los factores importantes que se deben tener en cuenta en la aplicación de este método de remoción de Cr VI son: pH, competencia entre los iones, el tipo de resina y la concentración de cromo en el efluente.

Como inconveniente de la operación se presenta que los niveles de pH a la entrada del proceso de recuperación generalmente están fuera de un intervalo de operación aceptable; las corrientes ácidas y alcalinas cuando se mezclan dan como resultado una precipitación de metales que ensucian las resinas empleadas; en los sistemas de agua de reuso, la contaminación de enjuagues es un problema y, son necesarias de 3 a 4 horas de regeneración.

3.5 Quitosano

3.5.1 Biopolímeros

Los biopolímeros son especies químicas de alto peso molecular, gran tamaño y escritura predominantemente alargada que forman parte de las paredes celulares de animales y vegetales, así como de exoesqueletos (esqueleto exterior) de invertebrados y endoesqueletos (esqueleto interior) de vertebrados. Entre los biopolímeros de origen vegetal está la celulosa (figura 3.a), el biopolímero más abundante en la naturaleza, su unidad monomérica es la glucosa (Pardo, 2013).

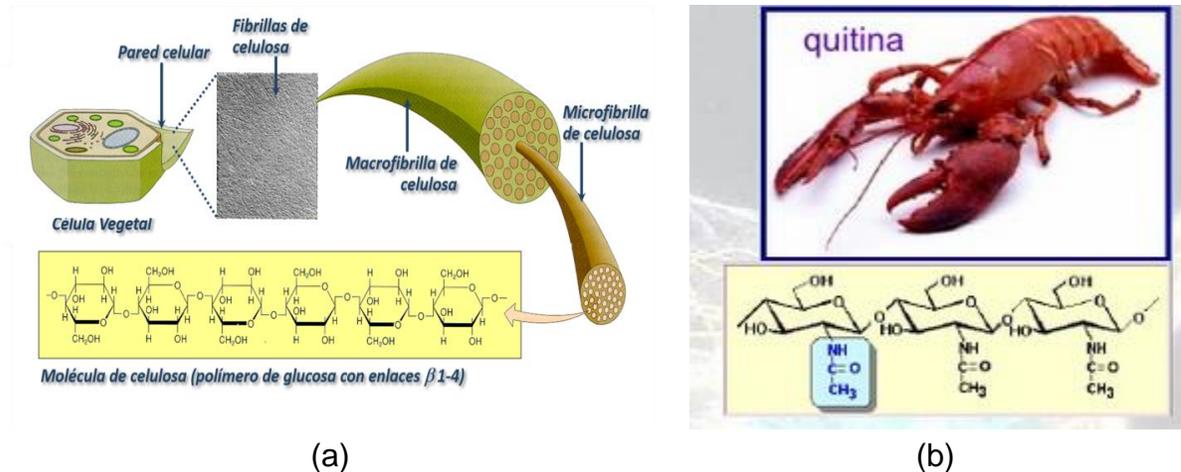


Figura 3. Biopolímeros de origen vegetal y animal. (a) Biopolímero celulosa, pared celular de plantas, (b) Biopolímero Quitina, exoesqueleto del camarón.

El endoesqueleto de invertebrados contiene en promedio 20 % de quitina, segundo biopolímero más abundante después de la celulosa, cuyo nombre sistemático es $\beta(1-4)$ - 2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa (figura 3.b).

En las algas los principales bioadsorbente son los alginatos, formados de cadenas que incluyen al ácido manurónico y glucurónico como monómeros (figura 4). En los vertebrados, las células óseas contienen principalmente el biopolímero colágeno formado de los aminoácidos glicina junto a las llamadas prolinas.

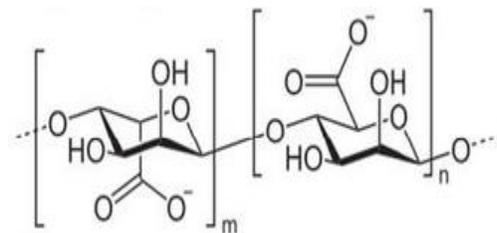


Figura 4. Estructura química del Alginato.

3.5.2 Quitina y sus fuentes de obtención

La quitina es uno de los polisacáridos más abundantes en la naturaleza, es el principal componente de los exoesqueletos de crustáceos, se encuentra también presente en las paredes celulares de ciertos hongos y en algas (Villa, 2015).

Los exoesqueletos de camarón contienen una alta concentración de quitina, la proporción de esta, con respecto al peso seco total del cuerpo, es más alta en los crustáceos que en otros animales, por eso se le considera la principal fuente para su

obtención (Villa, 2015). La estructura polimérica de la cutícula de todos los artrópodos (Arácnidos, insectos y crustáceos) y los cefalópodos (moluscos) la constituye una matriz de quitina, proteína y sales minerales que le confieren la estructura de soporte la cual se muestra en la Figura 5.

A pesar de la amplia distribución de la quitina en la naturaleza (Tabla 6), La principal fuente comercial la constituyen desechos de crustáceos de la industria pesquera, las fuentes principales son los caparazones de jaiba, camarón y langosta.

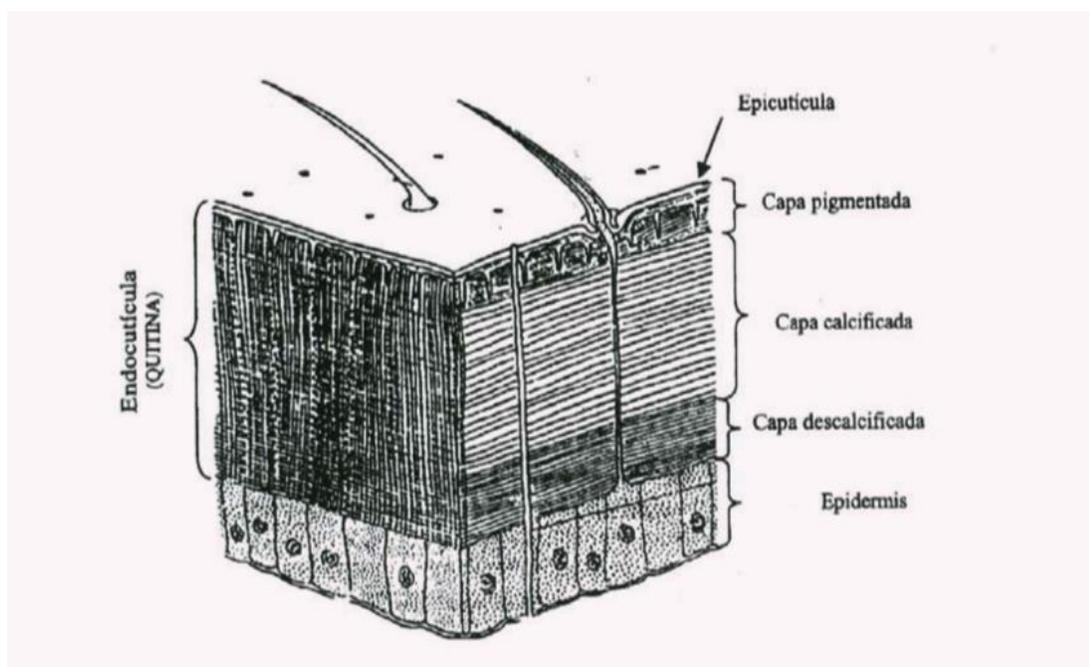


Figura 5. Distribución de la quitina en la matriz de crustáceos. Pastor e Higuera. (2004).

Tabla 6. Contenido de quitina en diferentes organismos.

Fuente	Contenido quitina (%)	Referencia
Crustáceos		
Cangrejo (cáncer)	72,1 ^c	Tharnathan y kittur, 2003
Cangrejo(<i>Carcinus</i>)	64,2 ^b	Tharanthan y kittur, 2003
Cangrejo rey(<i>paralithodes</i>)	35,0 ^b	Tharanthan y kittur, 2003
Cangrejo azul (<i>Callinectes</i>)	14,0 ^a	Wu y col., 2004

Fuente	Contenido quitina (%)	Referencia
<i>Cangrejo(Sylla Cerrata)</i>	23,0 ^b	Oudor- Odote y col., 2005
<i>Camarón(Crangon)</i>	69,1 ^c	Tharanathan y kittur, 2003
<i>Camarón de Alaska</i>	28,0 ^d	Tharanathan y kittur, 2003
<i>Camarón (penaeus spp)</i>	13,1-23,2 ^b	Cira y Col., 2002
<i>Langosta (Nephrops)</i>	69,8 ^c	Tharanathan y kittur, 2003
<i>Langosta(Homarus)</i>	60-75 ^c	Tharanathan y kittur, 2003
<i>Langosta (panilirus ornatus)</i>	15,71 ^b	Oudor- Odote y col., 2005
<i>Gamba</i>	67,9-97,0 ^c	Beaney y Col., 2005
<i>Gamba (panaeus monodon)</i>	22,18 ^b	Chandumpai y Col.,2004
<i>Gamba(panaeus indicus)</i>	28,0 ^b	Oudor- Odote y col., 2005
<u>Moluscos</u>		
<i>Concha desproteinizada de krill</i>	40,2	Tharanathan y kittur, 2003
<i>Concha de Ostra (Ostrea edulis)</i>	3,6	Tharanathan y kittur, 2003
<i>Concha de almeja</i>	6,1	Tharanathan y kittur, 2003
<i>Pluma de calamar</i>	41,0	Tharanathan y kittur, 2003
<i>Pluma de calamar (L. lessoniana)</i>	36,06 ^b	Chandumpai y col., 2004
<i>Pluma de calamar (L. formosana)</i>	36,55 ^b	Chandumpai y col.,2004
<u>Hongos</u>		
<i>Aspergillus niger</i>	42,0 ^a	Tharanathan y kittur, 2003
	24,01 ^f	Wu y col., 2005
<i>Penicillium notatum</i>	18,5e	Tharanathan y kittur, 2003
<i>p.Chrysogenum</i>	20,1 ^a	Tharanathan y kittur, 2003

<i>Agaricus bisporus</i> (champiñón blanco común)	27 ^b	Wu y col., 2004
<i>Saccharomyces cerevissae</i>	2,9 ^a	Tharanathan y kittur, 2003
	44,5	Tharnathan y kittur, 2003
<i>Mucor rouxii</i>	13,25 ^f	Wu y col., 2005
<i>Lactarius vellereus</i> (champiñón)	19,0	Tharanathan y kittur, 2003
<u>Insectos</u>		
<i>Cucaracha (peripleneta americana)</i>	2,0 ^d	Tharanathan y kittur, 2003
<i>Cucaracha (Bletella sp)</i>	18,4 ^c	Tharanathan y kittur, 2003
<i>Escarabajo(Coleoptera)</i>	27-35 ^c	Tharanathan y kittur, 2003
<i>Mosca (Díptera)</i>	54,8 ^c	Tharanathan y kittur, 2003
<i>Mariposa Sulfurada común (Colias philodice)</i>	64,0 ^c	Tharanathan y kittur, 2003
<i>Mosca azul larva (caliphora erythrocephala)</i>	12,0 ^b	Oudor- Odote y col., 2005
<i>Gusano de cera(Galleria melonella)</i>	33,7 ^c	Tharanathan y kittur, 2003

Nota: a. Peso cuerpo húmedo; b. peso cuerpo seco; c, peso cutícula orgánica. Peso total cutícula húmeda; e. peso seco de pared celular. peso micelio seco. Martínez, A. (2009).

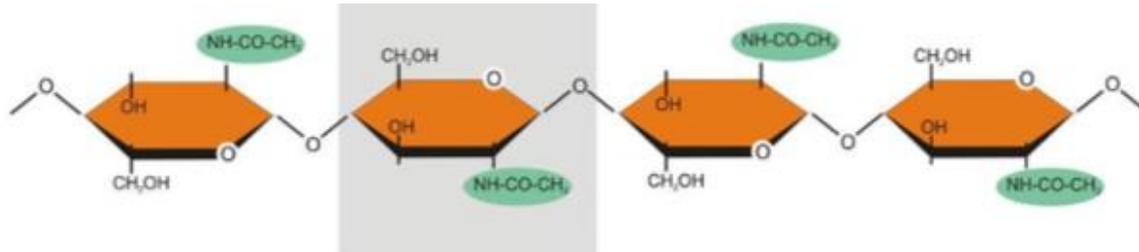
3.5.3 Estructura de la quitina

La quitina es un homopolisacárido lineal de N-acetilglucosamina (GlcNAc) y D-glucosamina (GlcN) con enlaces β -1-4. La presencia de grupos acetilo en la posición C2 produce puentes de hidrógeno Tridimensionales (figura 6), lo que genera una morfología de tipo apilado, cristalinidad alta y solubilidad baja en la quitina (Villa, 2015).

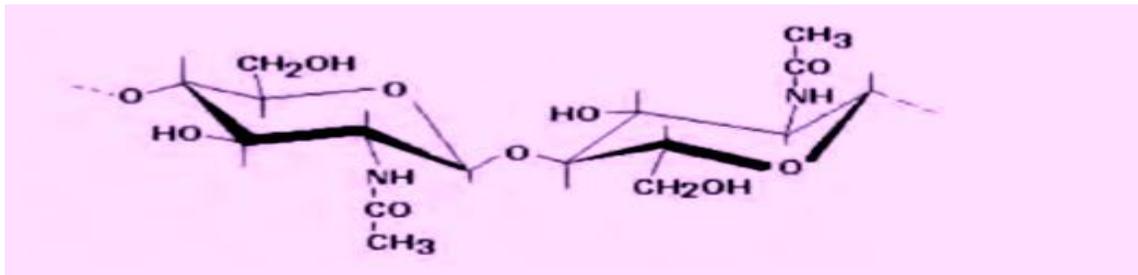
Los polímeros de quitina forman microfibrillas, también conocidas como cristalitos, de 3 nm de diámetro, estabilizados por enlaces de hidrogeno formados entre el grupo amino y carbonilo (Villa, 2015).

3.5.4 Modificación estructural de la quitina, y obtención del quitosano

La quitina en estado puro, presenta una cristalinidad alta debido a su estructura y los puentes de hidrógeno que unen sus cadenas, lo que representa un reto cuando se busca realizar un proceso enzimático ya sea desacetilación o bien hidrólisis, por lo que se busca conseguir una estructura abierta y amorfa para mejorar el acceso de la enzima al sustrato, aumentando la superficie de contacto, esto se puede lograr realizando modificaciones estructurales a la quitina lo cual aumenta su solubilidad (Beaney et al., 2007).



(a) Estructura de la quitina.



(b) Unidad repetitiva de la quitina

Figura 6. (a) Estructura de la quitina. Seidl et al. (2008). (b) Unidad repetitiva de la quitina. Díaz et al. (2013).

Muchos estudios han revelado que los tratamientos químicos alteran las propiedades estructurales de la quitina debido al hinchamiento de la partícula, disociación de los puentes de hidrógeno y reacomodo de las cadenas poliméricas.

Villa (2015), afirma que la quitina, por vías enzimáticas o químicas, puede convertirse en su derivado, el quitosano, el cual es recomendable como sustituyente de los

polímeros sintéticos, debido a su nula toxicidad, siendo la desacetilación termoalcalina del polímero el método más utilizado

Durante la desacetilación, parte de los enlaces N-acetilo se rompen y forman unidades de GlcN que tienen grupos amino libres, los cuales aumentan la solubilidad del polímero en medios acuosos (Weska et al., 2007). Los procesos de desacetilación se clasifican en dos tipos:

- **Heterogénea:** se emplean temperaturas y concentraciones de álcali altas y se caracteriza por que la reacción tiene lugar en las zonas amorfas del polímero. Durante este proceso ocurre una degradación de la cadena principal, generándose un considerable descenso de la masa molecular (Hayes et al., 2008).
- **Homogénea:** se ha realizado con el fin de disminuir los efectos adversos de la desacetilación heterogénea y se persigue obtener un producto con una distribución más regular de los grupos acetamido residuales, es decir, obtener compuestos que puedan retener su estructura y con masas moleculares elevadas, cercanos a los del polímero inicial, pero que sean muy solubles en agua o soluciones acuosas y que este proceso sea regulable por factores como el tiempo y temperatura, permitiendo la obtención de productos con proporciones de desacetilación variables de manera controlada (Kurita, 2001).

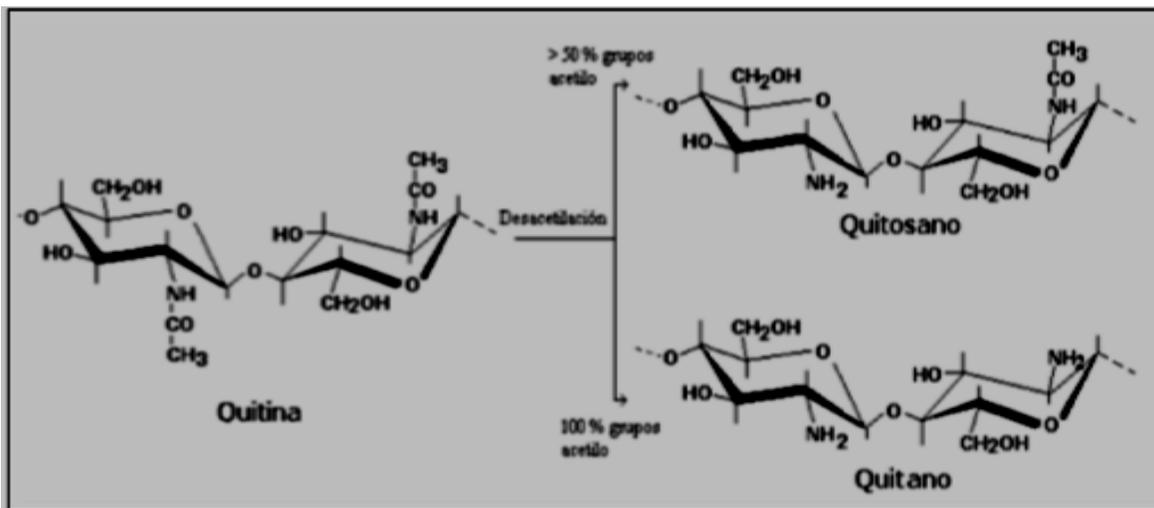


Figura 7. Desacetilación química de la quitina para la obtención de quitosano. Rosas. (2006).

La total desacetilación de la quitina produce un material soluble en medio ácido conocido como quitano; sin embargo, cuando la desacetilación (DD) es incompleta del 60 % se crea una mezcla de cadenas que tienen distintas proporciones de unidades

β -(1-4)-2-acetamido-2-desoxi-D- glucosa y β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa, cuya relación depende de las condiciones de reacción y genera materiales de distintas propiedades denominados quitosanos (figura 7) (Díaz et al., 2013).

El quitosano fue descubierto en 1859, desde esta fecha se han realizado múltiples estudios con este polisacárido catiónico natural, el cual se obtiene por la N-deacetilación de la quitina. La quitina y el quitosano pueden representarse a través de una única estructura, mostrada en la siguiente figura. Esta estructura corresponde a la serie de copolímeros de glucosamina y N-acetilglucosamina β (1 \rightarrow 4) enlazadas (Pardo, 2013; López, 2012).

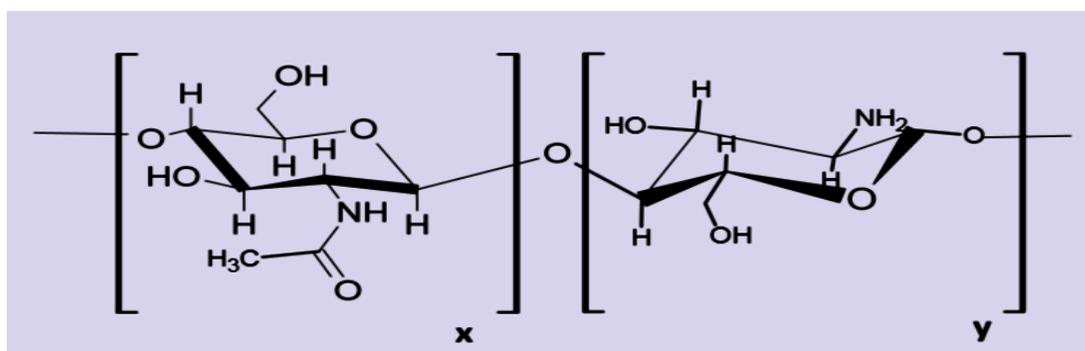


Figura 8. Unidades repetitivas Quitina (izquierda) y Quitosano (derecha). La quitina está compuesta principalmente por unidades GlcNAc (x); el quitosano está compuesto predominantemente por la unidad GlcN (y). Pardo, A. (2013).

3.5.5 Propiedades fisicoquímicas del quitosano

Si considera la estructura química del quitosano representada en la figura 9, es posible observar la presencia de átomos y grupos funcionales que permiten todas las interacciones conocidas en la química. La presencia de grupos amino en la estructura de la molécula de quitosano, convierte a este polímero en un polielectrolito catiónico natural, la presencia de los grupos amino e hidroxilo, permite su modificación química fácilmente (Krajewska, 2001).

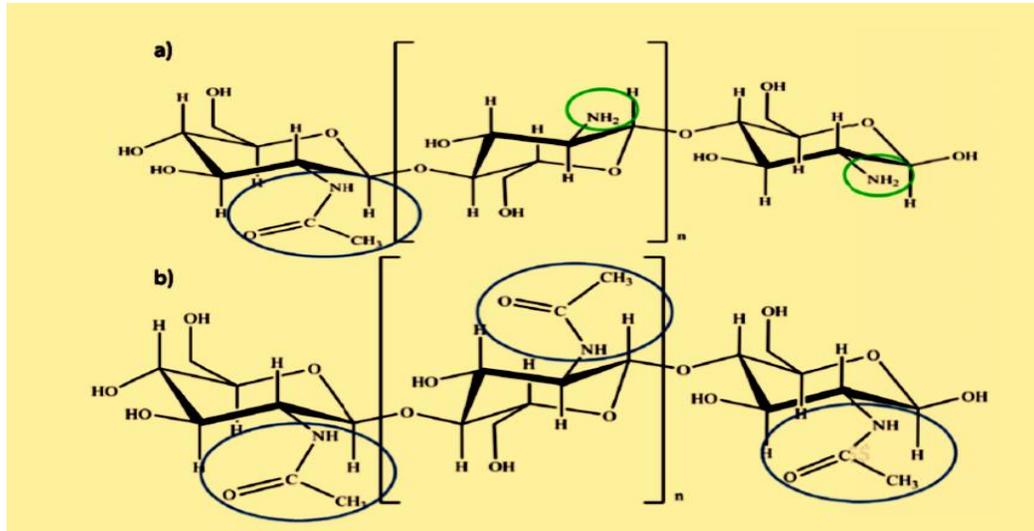


Figura 9. Estructura de a) quitosano y b) quitina. López, M. (2012).

La naturaleza de estas interacciones depende particularmente de dos parámetros: el grado de acetilación y el grado de ionización de las funciones ionizables, por ejemplo, las funciones alcohol y la función amina.

Tanto la quitina como el quitosano están formadas por cadenas lineales de monómeros de glucopirinosas unidas por enlaces β -(1-4). La diferencia estructural entre la quitina y el quitosano poli [β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopirinoso], y la estructura de la quitina poli [β -(1-4)-2-acetato-2-desoxi-D-glucopirinoso], radica en el carbono número 2, en donde la quitina posee un grupo acetamida, mientras que en el quitosano ese grupo es desacetilado resultando en un grupo amina (Luviano, 2001).

3.5.5.1 Puentes de hidrógeno

Las funciones alcohol, amina, amida y éter presentes en la estructura del quitosano pueden estar involucradas en la formación de puentes de hidrógeno con varios sustratos o con enlaces inter y/o intramoleculares.

El sustrato más importante involucrado en la formación de este tipo de interacción es el agua, la cual participa en la formación de enlaces de hidrógeno responsables de la solubilidad del quitosano en agua. Sin embargo, siempre se encuentra presente la competencia entre interacciones inter e intramoleculares. Esta competencia es regulada por el balance entre las interacciones de atracción y repulsión. Así, el grado de ionización y el de acetilación (DA) pueden jugar un papel importante.

Cuando el DA y el grado de ionización son cercanos a cero, la posibilidad de los enlaces de hidrógeno debe ser mínima, sin embargo, siempre es posible observar la

formación de agregados. La agregación es un proceso cinético comparable con la cristalización. Cuando el grado de ionización decrece, las interacciones repulsivas también decrecen, favoreciendo así la formación de puentes de hidrógeno y permitiendo la precipitación (Pardo, 2013).

3.5.5.2 Interacciones hidrofóbicas y de Van der Waals

Vachoud et al. (Como se citó en Pardo, 2013) expresa que este tipo de interacciones son usualmente utilizadas para interpretar algunos resultados especialmente en el caso de polímeros anfífilos como los biopolímeros. Así, si consideramos la estructura del quitosano, los grupos -CH, -NH₂, -CH₂ y -CH₃ son hidrofóbicos.

La conformación del quitosano en solución es relativamente tensa y la rigidez aumenta con el DA. Como consecuencia, la protonación de los grupos amino y el aumento del DA, temperatura y constante dieléctrica contribuyen a influenciar enlaces de hidrógeno y estas interacciones.

Así, cuando se aumenta la temperatura del quitosano, se contribuye a la disminución de su solubilidad por el rompimiento de los puentes de hidrógeno con el agua y aumentan las interacciones mencionadas anteriormente. Este comportamiento se ve enfatizado cuando la constante dieléctrica del medio disminuye por la adición de un solvente de menor constante dieléctrica, como un alcohol.

3.5.5.3 Interacciones electrostáticas

Pardo (2013) expresa que las interacciones electrostáticas se deben a la forma amonio de los residuos de glucosamina y así a la densidad de carga de la cadena polimérica. Esta propiedad se ilustra en la ecuación de Katchalsky.

$$pKa = pH + \frac{\log(1-\alpha)}{\alpha} = pK_0 - \frac{\varepsilon\Delta\Psi(\alpha)}{KT} \quad (3.5)$$

El carácter polielectrolítico del quitosano es ilustrado por el segundo término en la parte derecha de la ecuación, que depende especialmente de la densidad de carga de la cadena polimérica (Pardo, 2013).

3.5.5.4 Complejos polielectrolítico

Otro caso de interacciones electrostáticas donde el quitosano puede verse involucrado corresponde a la formación de complejos polielectrolíticos (PEC) con poli aniones. Los polímeros poli catiónicos son particularmente raros en la naturaleza y el quitosano es una herramienta interesante para este tipo de interacciones. La formación de un PEC depende esencialmente de la densidad de carga de cada tipo de polímero y del pK_0 de los diferentes sitios iónicos (Pardo, 2013).

3.5.5.5 Formación de poli-complejos

Los complejos polielectrolitos son formados por la atracción electrostática de dos polielectrolitos con cargas opuestas como fuerza conductora del proceso (Velásquez, 2013). Mahaweero (2013) afirma que el quitosano, por su naturaleza policatiónica, tiene la habilidad de formar complejos metálicos a través de sus grupos funcionales reactivos como las aminas e hidroxilos, el ion metálico es considerado como un ácido de Lewis y el átomo ligando que coordina el metal central es una base de Lewis. En el quitosano los ligandos son los grupos reactivos. Los ligandos y metales se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Ácidos y bases de Lewis, clasificación de algunos iones metálicos y ligandos

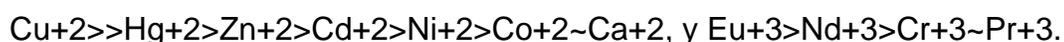
ion metalico	Ligando
Fuerte	
H ⁺ Mn ⁺ Cr ⁺ Na ⁺	H ₂ O CO ₃ ²⁻ NH ₃ OH ⁻
Al ³⁺ Co ³⁺ K ⁺ Ga ³⁺	NO ₃ ⁻ RNH ³ CH ₃ CO ₂ ⁻
Fe ³⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺ Tl ³⁺	ROH N ₂ H ₄ PO ₄ ³⁻ R ₂ O
	RO ⁻ ROPO ₃ ²⁻ (RO) ₂ PO ₂ ⁻ Cl ⁻
Limites	
Fe ²⁺ Ni ²⁺ Zn ²⁺ Co ²⁺ Cu ²⁺	NO ₂ ⁻ N ₂ SO ₃ ²⁻ Br ⁻ N ₃ ⁻
Debil	
Cu ⁺ Pt ²⁺ Pt ⁴⁺ Au ⁺	R ₂ S R ₃ P RS ⁻ CN ⁻ RSH RNC
Tl ⁺ Hg ²⁺ Cd ²⁺ Pb ²⁺	(RS) ₂ PO ₂ ⁻ (RO) ₂ P(O)S ⁻ SCN ⁻ CO H ⁻

Fuente: Mahaweero, 2013.

3.5.5.6 Modificación del quitosano con metales

Este biopolímero es considerado como un material de gran potencial con inmensas posibilidades de modificaciones estructurales. Puede formar complejos con ciertos iones metálicos ya que los grupos amino del adsorbente reaccionan con iones metálicos. Así también, los grupos hidroxilo (especialmente en la posición del C3) pueden contribuir a la adsorción (Guibal, 2007).

La adsorción y la quelación pueden considerarse como los mecanismos responsables de la formación de los complejos. La afinidad del quitosano de adsorber cationes presenta el siguiente orden (Rinaudo, 2006):



3.5.5.7 Quelación

La capacidad del quitosano, poli (β -1-4)-2-amino-2-deoxi-D- glucopiranososa para formar complejos con distintos iones metálicos está siendo de gran interés para los investigadores, este polímero se caracteriza por un elevado número de grupos aminos libres que son muy reactivos para la quelación de cationes metálicos. Además, presenta la habilidad de ligar metales como cobre, zinc, plomo, vanadio, hierro y cromo (Duarte et al., 2009; Silva, 2001).

Bell (como se citó en Mahaweero, 2013, p.8) estudió que los grupos nitrógenos en las aminas son el principal sitio vinculante por ser el donador de electrones, mientras el ion metálico es el aceptor. El mecanismo de combinación de estos grupos reactivos con iones puede depender del tipo de ion, pH o de otros factores como el tiempo de contacto.

Mahaweero (2013) refiere que la condición apropiada para que ocurra el orden de quelación, es que el ligando contenga al menos dos átomos donadores capaces de unir el ion metálico. Otra condición es que los grupos funcionales deben estar localizados en el ligando para formar un anillo, las posibles formas de quelación en el quitosano-ion metálico se muestran en la figura 10.

Según estudios de transporte realizados por Findon et al. (1993), los autores no fueron capaces de confirmar el mecanismo real de la adsorción de Cu por quitosano, pero consideran que es probable que el Cu se quela con los grupos NH_2 y NH de la cadena de quitosano.

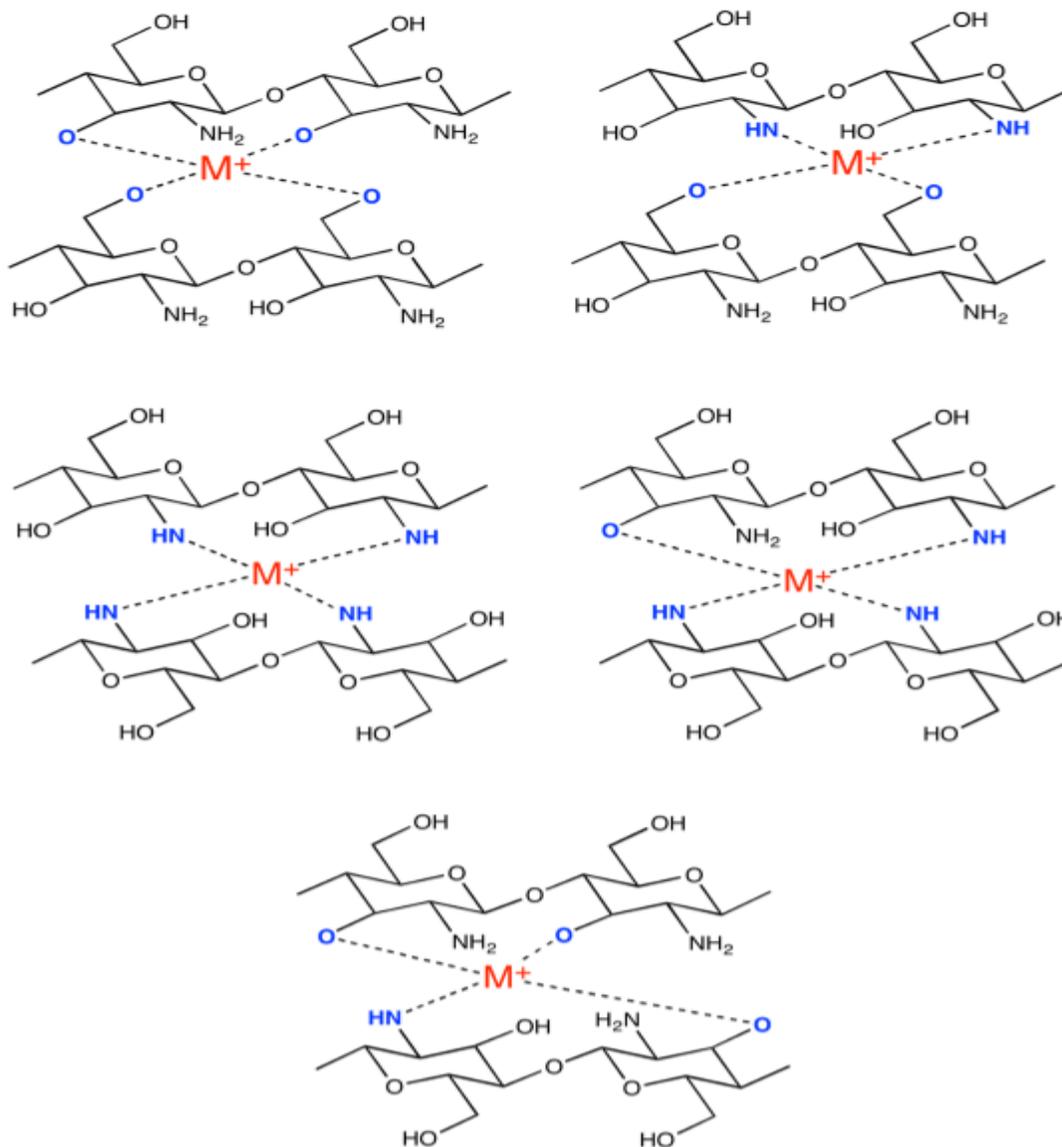


Figura 10. La posible configuración de complejos iones metálicos-quitosano ocurre a través de solo grupos aminos, solo grupos hidroxilos o combinación de estos grupos. Mahaweero, T. (2013).

Ogawa y Oka (Como se citó en Benavente, 2008) refieren que hay dos modelos de coordinación propuestos para los complejos metal-quitosano, basado en estudios de rayos X de complejos de quitosano con Cu (II). Estos autores propusieron el modelo “pendant” o colgante, en el que el ion metal esta enlazado a un grupo amino de la cadena del quitosano (figura 11.a). Domard (Como se citó en Benavente, 2008) sugirió que $[\text{CuNH}_2(\text{OH})]^\ominus$ es la única estructura cuando el complejo no está cargado y tiene dos OH^- y un NH_2 como ligandos, y el cuarto lugar puede ser ocupado por una molécula de H_2O u OH en C_3 . (p.12).

El modelo bridge o puente propuesto por Schilick (1985) sugiere que el ion metálico tal como el ion Cúprico, es coordinado con cuatro átomos de nitrógeno en una disposición intra e inter en la cadena de la quitosana, formando una estructura cuadrada y plana, (Figura 11.b).

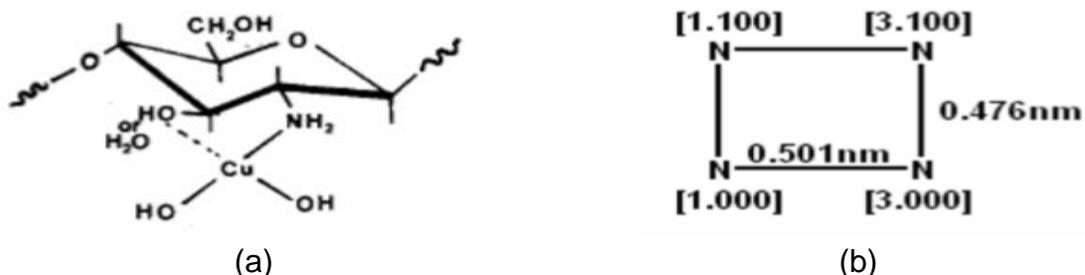


Figura 11. Modelos de coordinación de complejo Cu (II)-quitosano: (a) modelo Pendant (b) modelo Bridge. Schlick. (1985).

Para Kaminski y Modrzejewska (1997) es bien conocido que el quitosano forma quelatos con iones metálicos mediante la liberación de hidrógeno. Por lo tanto, la adsorción de un ion metálico en quitosano depende en gran medida del pH de la solución. La formación del quelato con iones de Cu se muestra en la figura 12. De la misma manera se modela el posible quelato ion Zn-quitosano (figura 13).



Figura 12. Formación de quelato ion Cu-quitosano. Kaminski y Modrzejewska. (1997).

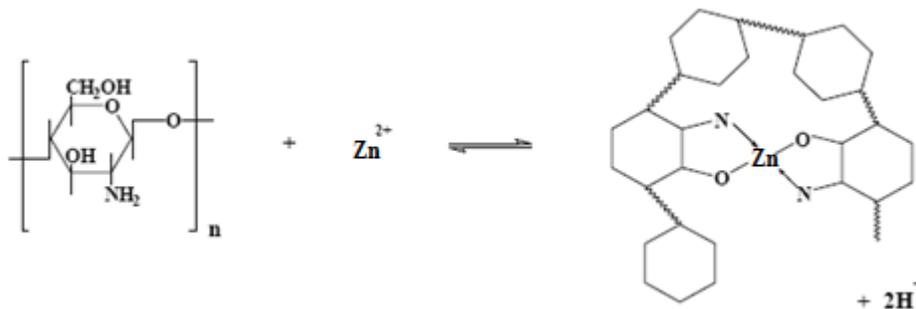


Figura 13. Formación de quelato ion Zn-quitosano.

3.5.6 Aplicaciones en el tratamiento de contaminantes

3.5.6.1 Adsorción de metales

Los iones de los metales pesados resultantes de los procesos químicos industriales de curtiembre son contaminantes y han generado preocupación ya que estos pueden ser adsorbidos por plantas y animales y así ser concentrados en los alimentos. Por ello es de mucho interés el estudio de la posible aplicación de polímeros naturales para su remoción. El quitosano es un biopolímero que tiene diversos usos, entre ellos, la remoción de metales pesados a partir de aguas residuales (Pájaro y Díaz, 2012).

La quitina y el quitosano poseen excelente habilidad de quelar iones de metales de transición, pero el quitosano parece poseer mejores propiedades quelantes que la quitina, y esto puede deberse a la presencia del grupo $-NH_2$ libres en el quitosano, que permiten su interacción con cationes, aniones y compuestos tanto orgánicos como inorgánicos (Pardo, 2013; Pájaro y Díaz).

El quitosano ha sido utilizado ampliamente en la remoción de metales trazas como: Pb(II), U(VI), Cr(VI), Cr(III), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Fe(II), Mn(II), Pt(IV), Ir(III), Pd(II) V(V) y V(IV) de las aguas residuales (Maron y prutton,1994).

Longhinotti et al. (como se citó en Pardo, 2013) afirma que Los grupos amino de la quitina y el quitosano son los sitios más efectivos para el enlace con los iones metálicos, formando complejos estables por coordinación. Los electrones del nitrógeno presentes en los grupos amino y N-acetilamino pueden establecer enlaces dativos con los iones de metales de transición. Algunos grupos hidroxilo en este biopolímero pueden funcionar como donadores.

Estos biopolímeros representan una alternativa interesante y atractiva como adsorbentes, debido a su estructura particular, características fisicoquímicas, estabilidad química, alta reactividad y excelente selectividad hacia compuestos aromáticos y metales, resultante de la presencia de grupos químicamente reactivos en su cadena polimérica (hidroxil, amino y acetamido) (Pardo, 2013).

3.6 Adsorción

La teoría sobre el fenómeno de adsorción fue desarrollada por Langmuir en 1916, quien consideraba que la superficie del adsorbente contiene un número fijo de

lugares de adsorción y cada lugar puede adsorber una sola molécula (Hinnés y Maddox, 1984).

La adsorción es el proceso mediante el cual líquidos, gases, materia suspendida, coloides, moléculas, átomos o iones disueltos son atraídos hacia la superficie de un material adsorbente mediante fuerzas intermoleculares de atracción, generalmente esto conlleva a la formación de enlaces donde se libera energía en forma de calor (figura 14). La adsorción se puede llevar a cabo en interfase Líquido-Gas, Sólido- Gas y Líquido – Sólido (Hines y Maddox, 1984).

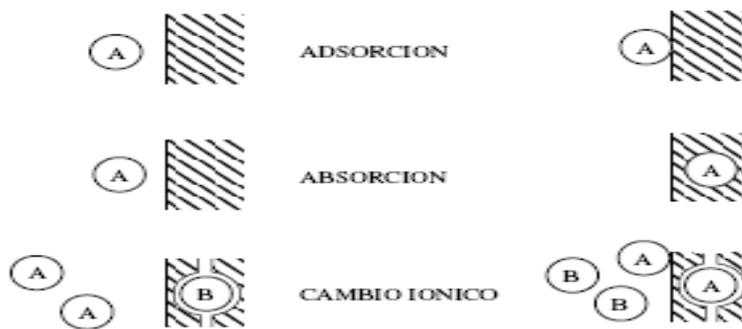


Figura 14. Diferentes procesos de sorcion. Appelo and Postma. (1993).

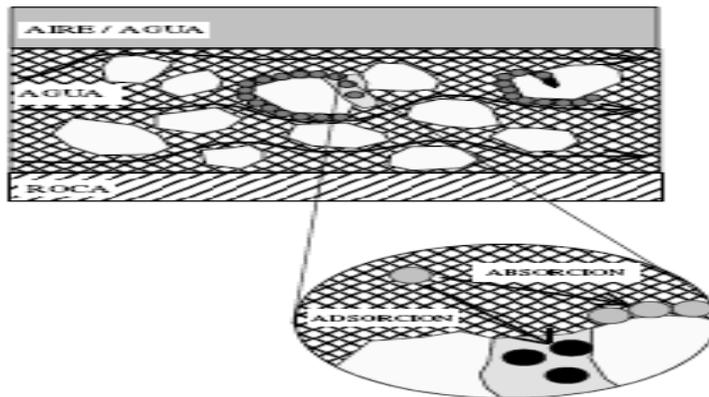


Figura 15. Representación esquemática de los procesos de adsorción. Appelo and Postma.(1993).

En los procesos de adsorción, al soluto retenido se le denomina adsorbato y el sólido sobre el que se retiene es el adsorbente o simplemente sorbente. Como adsorbentes se utilizan sólidos que presentan una gran superficie de contacto, y por lo general son porosos (figura 15). Uno de los más utilizados es el carbón activo, aunque existen

polímeros sintéticos que también se utilizan en adsorción y son los denominados tamices moleculares (Ibarz, A. 2005).

La adsorción se describe ya sea como adsorción física o química. La adsorción física es un proceso donde el calor que se libera es igual al de condensación. Se presenta cuando el adsorbato se adhiere a la superficie mediante fuerzas atractivas de van der Waals o de dispersión y coulombicas, en este tipo de adsorción suele acumularse capas múltiples de adsorbato sobre la superficie del adsorbente.

En la adsorción química se origina una compartición de electrones entre el adsorbente y el adsorbato que da como resultado un calor de reacción, a causa de esta compartición, la adsorción química se restringe a la formación de una monocapa en la superficie.

3.6.1 Tipos de adsorción

Dependiendo de qué tipos de fuerzas existan entre el soluto y el adsorbente, se pueden diferenciar tres tipos de adsorción (González, 2010):

3.6.1.1 Adsorción por intercambio

En este proceso el soluto y el adsorbente se atraen por fuerzas electrostáticas. Los iones del soluto se concentran en la superficie del sorbente, que se halla cargada eléctricamente con signo contrario a los iones del soluto. Si tenemos dos adsorbatos iónicos iguales en varios factores, pero uno con mayor carga que otro, el de mayor carga será adsorbido. Para adsorbatos con igual carga, el tamaño molecular es el que determina cuál será adsorbido.

3.6.1.2 Adsorción por fuerzas de Van der Waals

También llamada adsorción física o fisorción. En este tipo de adsorción, el adsorbato no está fijo en la superficie del adsorbente, sino que tiene movilidad en la interfase. Ejemplo de este tipo de adsorción es el de la mayoría de las sustancias orgánicas en agua con carbón activado. En este tipo el adsorbato conserva su naturaleza química.

3.6.1.3 Adsorción química

La adsorción de una especie química presente en la solución (adsorbato) por los constituyentes de la fase sólida del adsorbente ocurre debido a las interacciones

entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no solo de la composición sino también de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución.

3.6.2 Parámetros que influyen en el proceso de adsorción

Según Garces L. & Coavas S. (2012) El proceso de adsorción se ve influenciado por los parámetros siguientes:

3.6.2.1 El pH

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4 (Kuyucak y Volesky, 2008; citado en Garces L. y Coavas S.). De acuerdo con la Figura 3.16 existen dos vías de influencia del pH en la adsorción del metal.

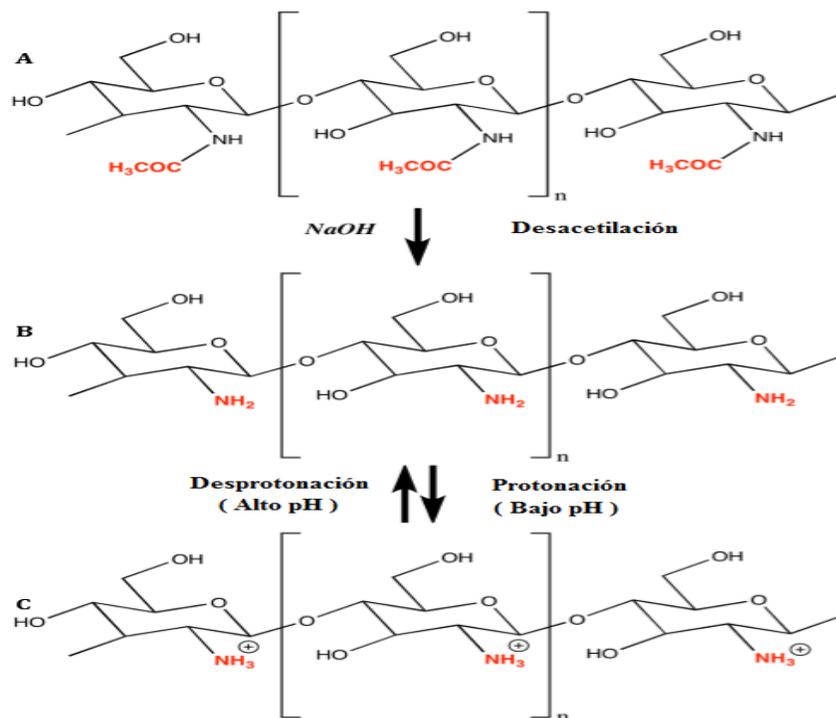


Figura 16. Estructura de: (A) Quitina, (B) Quitosano en condiciones de pH bajo y (C) Quitosano en condiciones de pH alto. Mahaweero. (2013).

-
- (a) El estado químico del sitio activo (aquel sitio de interacción entre el catión metálico y la superficie polar o cargada del adsorbente, en este caso los microporos del Quitosano) podría cambiar con el valor del pH. Cuando el grupo de unión del metal es débilmente ácido o básico, la disponibilidad del sitio libre depende del pH. El logaritmo de la constante de disociación del ácido conjugado (pKa) podría ser uno de los parámetros clave para la determinación del pH óptimo para ocupar los sitios activos.
- (b) La especiación (formación de nuevas especies) del metal en solución depende del pH, ya que los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a pH bajos, especialmente aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño.

3.6.2.2 Tiempo de equilibrio en la adsorción

Generalmente, la adsorción del metal pesado ha sido evaluada mediante la utilización de isothermas que describen el equilibrio del proceso. Los modelos de Langmuir y Freundlich han sido posiblemente los más utilizados para describir con éxito el equilibrio de adsorción; aunque ambos modelos son empíricos, las constantes del modelo de Langmuir son más fácilmente interpretables.

Para la adsorción de metales pesados, la retención aumenta inicialmente de una manera lineal con la concentración en el equilibrio; esta retención está limitada por el número de sitios activos y, por tanto, llega a alcanzarse una meseta, que no es más que aquel tiempo a partir del cual el adsorbente, por más que se mantenga en contacto con la solución, ya no produce más adsorción (Volesky B. 1990 citado en Garces y Coavas, 2012).

3.6.2.3 Masa de adsorbente en la adsorción

La cantidad de adsorbente es el factor que va a limitar hasta cierto punto la concentración de metal que se adsorbe, es decir a mayor cantidad de adsorbente, se obtiene una mayor adsorción, pero lo ideal es llegar a una relación de equilibrio, entre la cantidad de adsorbente y la concentración de metal, para un óptimo resultado de adsorción (Garces L. & Coavas S., 2012).

3.7 Isothermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la relación de dependencia, a una temperatura constante de la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente con respecto a la concentración del adsorbato en equilibrio.

En el proceso de adsorción de Cr VI en quitosano modificado con Cu y Zn, Las isotermas de adsorción se pueden describir al graficar los datos experimentales, donde el eje de las abscisas está dado por la concentración de Cr VI en equilibrio de la solución y el eje de las ordenadas está conformado por la concentración de Cr VI en equilibrio en la superficie del adsorbente.

Duarte et al. (1997) reporta que la adsorción es favorable, aun en soluciones diluidas, cuando cualquier isoterma de adsorción, es cóncava hacia las abscisas; de forma contraria, se dice que la adsorción es desfavorable cuando la isoterma es cóncava hacia el eje de las ordenadas.

Los modelos de adsorción clásicos como Langmuir y Freundlich son los más utilizados para describir el equilibrio entre los iones del metal adsorbidos en la biomasa (q_{eq}) y la concentración del metal remanente en la solución (C_{eq}) a una temperatura constante (Duarte et al., 2009).

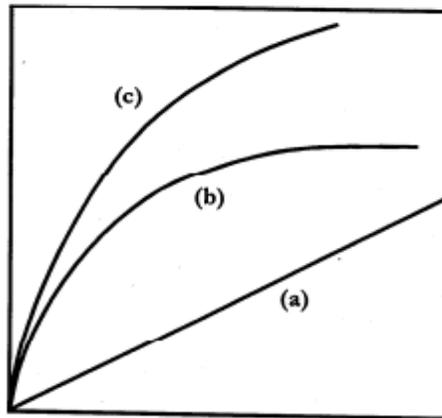


Figura 17. Isotermas de adsorción más comunes (a) Lineal, (b) Langmuir, (c) Freundlich. Tejada et al. (2014).

Las isotermas son parte esencial para modelar la adsorción y por lo tanto para el diseño, cálculo de eficiencias y costos de la adsorción (figura 17). Las isotermas permiten estimar el grado de purificación que puede ser alcanzado, la cantidad de adsorbente requerido, y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del producto (Tejada et al., 2014).

Los estudios de equilibrio de la adsorción, que corresponden a la transferencia de masa neta entre fases se emplean para determinar la distribución de un adsorbato entre la fase del fluido en el seno del sistema y la fase adsorbida sobre la superficie de un adsorbente sólido. La distribución de equilibrio por lo general se mide a temperatura constante.

3.7.1 Isoterma de Freundlich

Es una isoterma de adsorción, que consiste en una curva que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto. La isoterma de Freundlich se describe por medio de una ecuación exponencial empírica de la forma. (Gerente et al, 2007):

$$q_e = a_F (C_e)^{b_F} \quad (3.6)$$

Donde q_e es la captación de adsorbato por unidad de peso del adsorbente (mg soluto/g solido); C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato correspondiente a q_e ; a_F es una constante del sistema adsorbato – adsorbente y b_F es otra constante que se restringe a valores mayores que la unidad.

Se puede construir un modelo para los datos de adsorción de equilibrio, escribiendo la ecuación en forma logarítmica:

$$\log q_e = \log a_F + \frac{1}{b_F} \log C_e \quad (3.7)$$

Al graficar $\log q_e$ contra $\log C_e$, se obtiene una línea recta donde $1/b_F$ es la pendiente y la ordenada en el origen es igual a $\log(a_F)$.

3.7.2 Isoterma de Langmuir

Langmuir propuso un modelo el cual describe en forma cuantitativa, el volumen del gas adsorbido sobre una superficie abierta. Su modelo se caracteriza por una aproximación monótona hasta una capacidad de adsorción límite, que corresponde a la formación de una monocapa completa. Esta solamente se encuentra en sistemas en lo que el adsorbato se adsorbe en forma química.

Este modelo toma en cuenta las siguientes consideraciones (Hines y Maddox, 1984)

- a) Todos los sitios del solido tienen la misma actividad para la adsorción.
- b) No hay interacción entre las moléculas adsorbidas.
- c) Toda la adsorción se presenta por medio del mismo mecanismo y cada complejo del adsorbente tiene la misma estructura.
- d) El grado de adsorción, se restringe a una capa Mono molecular sobre la superficie.

La ecuación de Langmuir se expresa en términos del peso de adsorbato, sobre la superficie en función de la concentración del adsorbente. Esta se relaciona de la siguiente forma (Castro et al., 2013):

$$q_e = \frac{q_{e,max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3.8)$$

Donde $q_{e, \text{máx}}$ es la máxima capacidad de adsorción del metal (mg/g), y b es la constante de equilibrio de adsorción (L/mg), este parámetro representa una medida de la energía de adsorción. Los valores numéricos de $q_{e, \text{máx}}$ y b son obtenidos de la pendiente y el intercepto, respectivamente, de la forma lineal de la isoterma de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{e,max}} C_e + \frac{1}{q_{e,max} b} \quad (3.9)$$

4. METODOLOGÍA

La parte experimental de esta tesis se realizó en las instalaciones del laboratorio de Ingeniería Ambiental adjunto al Programa de investigación de la FIQ (PIIPA), de la Facultad de Ingeniería Química, UNI-RUSB.

En el desarrollo de la investigación se trabajaron con muestras de aguas residuales sintéticas preparadas simulando concentraciones reales de Cr^{+6} en una tenería reportadas en los estudios consultados. La recolección de la información útil para el desarrollo de los objetivos propuestos en este trabajo de grado constó de dos fuentes de investigación, una primaria: pruebas experimentales y análisis químicos; y una fuente secundaria: revista, artículos (Science Direct) y tesis de grado.

4.1 Materiales

4.1.1 Quitina

Para esta investigación se empleó quitina, proporcionada por las Ing. Nery Olivares Soza y Rosa Guevara Mendieta, como materia prima para la obtención del Quitosano. Posteriormente, este bioadsorbente fue modificado con los iones metálicos Cu^{2+} y Zn^{2+} para la producción de Quitosano–Cu y Quitosano–Zn, los cuales fueron utilizados como material adsorbente para la remoción de Cr VI.

4.1.2 Solución de Cr (VI)

Inicialmente se preparó una solución de 1000 mg/L de Cr VI. Para ello, se pesaron 1414 mg de dicromato de potasio y se disolvieron en un balón de 500 mL. Luego se llegó a la marca de aforo con agua desionizada. A partir de esta solución madre se prepararon las soluciones diluidas a las concentraciones de estudio de 1 mg/L a 750 mg/L en volúmenes de 50 mL.

4.1.3 Muestras de aguas residuales

El agua residual con contenido de cromo VI, fue proporcionada por una Cooperativa de empresas de tenerías en la ciudad de León. La muestra fue extraída de una pila de depósito del agua a la salida del proceso de curtido.

4.2 Reactivos Químicos

4.2.1 Reactivos utilizados para la obtención del quitosano

- Hidróxido de sodio (NaOH) al 50 %, grado comercial
- Agua desionizada

4.2.2 Reactivos utilizados para la obtención del quitosano modificado

- Solución de cobre (II) de 1000 mg/L
- Solución de cinc (II) de 1000 mg/L

4.2.3 Reactivos utilizados para el ajuste del pH de la solución binaria

- Hidróxido de sodio (NaOH) 0.01M
- Ácido clorhídrico (HCl) 1M

4.2.4 Reactivos para la obtención de la curva de calibración de Cr VI

- Acetona (C₃H₆O)
- Ácido fosfórico concentrado (H₃PO₄)
- Dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇).
- Reactivo 1-5 Difenilcarbazida (C₆H₅NHNHCONHNHC₆H₅)

4.3 Materiales y Equipos de Laboratorio

En la Tabla A.1.1 y A.1.2 del Apéndice se presenta la lista de materiales de laboratorio y lista de Equipos de laboratorio, respectivamente, que se utilizaron para llevar a cabo la parte experimental.

4.4 Método

A continuación se describe los procedimientos para la obtención y modificación de quitosano a nivel de laboratorio; la caracterización del quitosano (Grado de desacetilación, contenido de humedad, porcentaje de cenizas); la determinación de Cr VI por Espectrofotometría Ultravioleta-Visible; la determinación del pH óptimo de adsorción de Cr VI en el material adsorbente; los experimentos de adsorción de Cr VI para la determinación de las isotermas de adsorción; y por último, la aplicación del material adsorbente en muestras de aguas residuales de tenería.

4.4.1 Obtención de quitosano

La obtención de quitosano a partir de la quitina constó de cuatro etapas de acuerdo con el siguiente esquema de proceso:

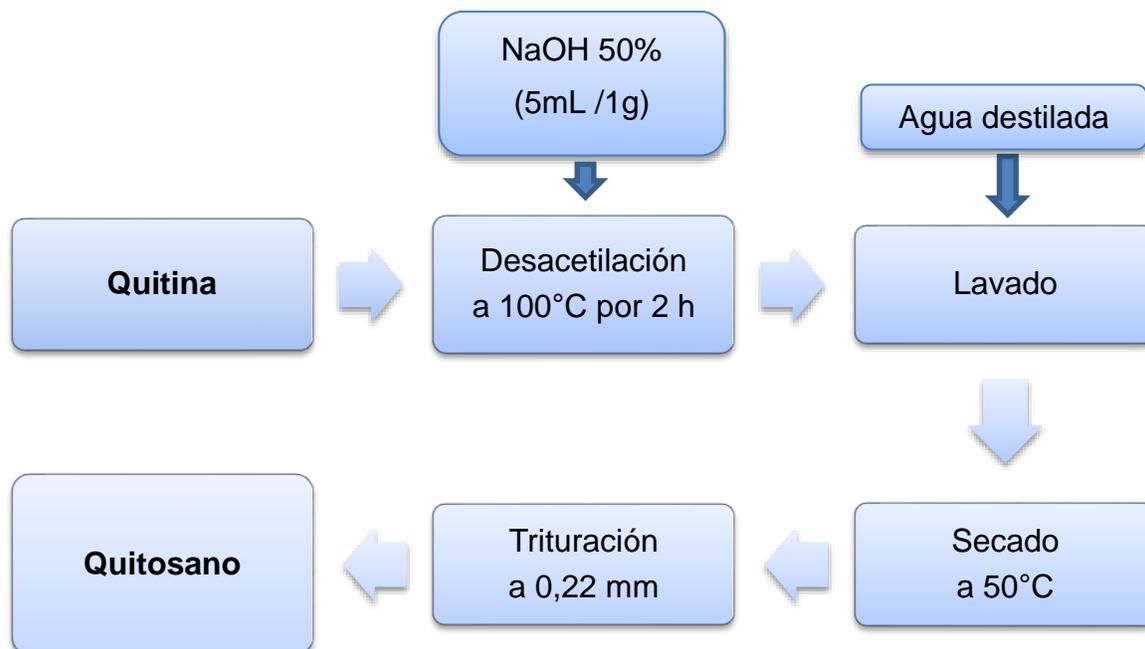


Figura 18. Esquema del proceso de obtención de quitosano a partir de quitina.

En la etapa de desacetilación, se agregaron 750 mL de Hidróxido de sodio (NaOH) al 50 % a 150 g de quitina contenida en un Beaker de 2000 mL. Posteriormente, la mezcla se introdujo al horno a una temperatura de 100 °C por 2 horas, Durante este periodo de tiempo se produce la reacción química de desacetilación y se obtiene el quitosano.

El producto se lavó con agua destilada hasta que la solución de lavado llegó a un pH de aproximadamente 7, el quitosano producido se filtró y secó en el horno a 50°C; luego se trituro y se tamizó, con el propósito de obtener quitosano con un tamaño de partícula de 0,22 mm.

4.4.2 Caracterización del quitosano

La caracterización del bioadsorbente consistió en la determinación del grado de desacetilación (GD), y la caracterización estructural de los espectros IR (Tabla 8).

Tabla 8. Parámetros utilizados para la caracterización del quitosano.

Parámetro	Método	Lugar
Grado de desacetilación	Espectroscopia infrarroja	Lab. Ambiental UNI
Caracterización Estructural	Espectroscopia infrarroja	Lab. Ambiental UNI

4.4.3 Modificación del quitosano

Los dos complejos de (Quitosano–Cu y Quitosano–Zn) se prepararon de la siguiente manera: Se puso en contacto 1L de solución del ion metálico (Cu o Zn) de 100 mg/L con 10 g de quitosano. La mezcla se agitó a 450 rpm en un agitador magnético, durante 2 h a temperatura ambiente (Benavente, 2008). Los dos productos fueron analizados por Espectroscopia Infrarroja.

4.4.4 Obtención de curva de calibración para la determinación de Cr VI

La concentración de cromo hexavalente se determinó por medio del método Estándar para el análisis colorimétrico (3500-cr) con 1-5 Difenilcarbazida, detallado en la Norma Mexicana NMX-AA-044-SCFI, (2014).

Este método se basa en una reacción química, donde el cromo hexavalente (Cr^{+6}) reacciona con la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido para dar un complejo color rojo violeta de composición desconocida que es determinado por Espectrofotometría Ultravioleta-Visible a 540 nm. La intensidad de color es directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente.

Para la construcción de la curva de calibración, en un intervalo de 0,1 mg/L a 1,0 mg/L, se llevó a cabo el siguiente procedimiento, establecido en la Norma Mexicana (2014):

- 1) Inicialmente, se preparó una disolución de referencia madre de cromo hexavalente con una concentración de masa de Cr^{+6} de 500 mg/L. Para ello, se disolvió 141,4 mg de dicromato de potasio con agua destilada, en un balón de 100 mL (1mL de esta disolución es equivalente a 500,0 μg de Cr^{+6}). Posteriormente, se preparó una solución patrón de 5 mg/L, diluyendo con agua destilada, 1mL de la disolución de referencia en un balón de 100 mL (1mL de esta disolución es equivalente a 5 μg de Cr^{+6}).

- 2) Luego se agregaron volúmenes de la disolución de referencia de trabajo de cromo hexavalente (5 mg/L) en un rango de 2 a 20 mL (2, 5, 10,15 y 20 mL) para lograr estándares en un rango de 10 a 100 μg de Cr VI, dentro de balones de 100 mL, diluyendo con agua destilada.
- 3) Cada muestra fue transferida a un matraz de Erlenmeyer de 250 mL y se le adicionaron 0,25 mL (5 gotas) de ácido fosfórico (H_3PO_4) para el desarrollo de color rosado. De acuerdo con el pH de la muestra, se añadió ácido sulfúrico 3 M ó 0.1 M para ajustar a un pH de $2,0 \pm 0,5$.
- 4) Posteriormente se preparó una disolución de Difencilcarbazida. Para ello, se pesó 250 mg de este reactivo y se disolvió en 50 mL de acetona. Luego, se agregó 2 mL de la disolución a cada muestra previamente preparada y se dejaron reposando de 5 min a 10 min hasta que la solución alcanzara por completo el color rosado intenso (figura 19).

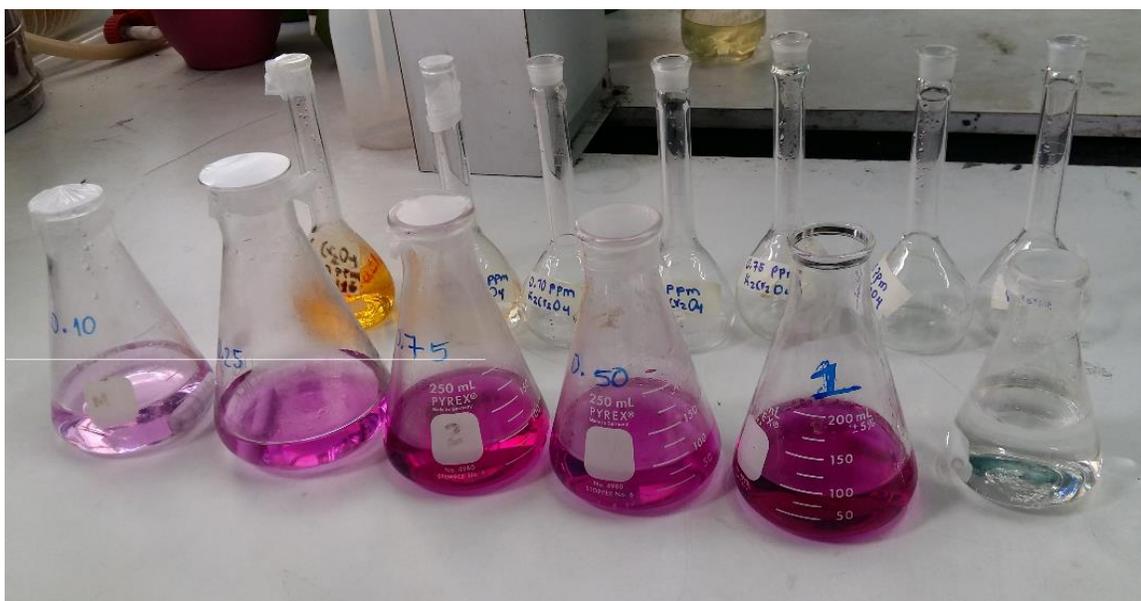


Figura 19. Soluciones de Cromo VI de 0,1 a 1,0 mg/L para la curva de calibración.

- 5) Para la calibración de la medición de la concentración de Cr VI en el Espectrofotómetro UV-V HACH – DR 5000, se fijó una longitud de onda de 540 nm y se ajustó con el blanco de reactivos a cero de absorbancia, utilizando una celda de 1 cm.
- 6) Posteriormente, se transfirió una alícuota de cada solución estándar, en orden de menor a mayor concentración, a la celda de absorción de 1 cm, midiéndose su absorbancia a 540 nm. Una vez obtenidos los datos se graficó la Absorbancia vs. los μg de Cr VI, para la construcción de la curva calibración.

4.4.5 Determinación de pH óptimo para la adsorción de Cr (VI) en los complejos Quitosano–Cu y Quitosano–Zn

El pH óptimo es aquel donde se presenta la mayor adsorción del ion metálico en el adsorbente en rango de pH establecido. Es un parámetro importante ya que el pH afecta la adsorción de metales pesados. El efecto del pH en la adsorción de Cr VI fue estudiado en un rango de 3, 4, 5, 6.

Los valores de pH bajo estudio fueron ajustados por la adición de Ácido Clorhídrico (HCl) 1 M e Hidróxido de sodio (NaOH) 0,01 M. El pH de las soluciones fue medido en un pH-metro Orión modelo 410 A. Para todos los experimentos, la concentración inicial de trabajo de Cr VI fue de 50 mg/L para un volumen de disolución de 50 mL. A cada solución se le agregó 2 g del material adsorbente (Quitosano–Cu o Quitosano–Zn). Posteriormente, la muestra se colocó en un agitador magnético a 450 rpm por 2 h a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

Al finalizar el proceso de adsorción, la muestra fue filtrada para separar el material adsorbente de la solución. La concentración del ion Cr VI en el filtrado fue determinada usando el Espectrofotómetro UV-V HACH DR 5000, a una longitud de onda de 540 nm. Cada ensayo se realizó por triplicado en idénticas condiciones. En la Tabla 9 se muestran las variables estudiadas para la determinación del pH óptimo de adsorción de Cr VI en el bioadsorbente.

Tabla 9. Variables a considerar para el estudio del pH óptimo.

Variable	Definición	Unidades
pH	3, 4, 5, 6	S/U
Masa de biosorbente	2,0	G
Concentración del ion Cr VI	50,0	mg/L
Tiempo de agitación	2	H
Temperatura	25±2	°C
Velocidad de agitación	450	Rpm

4.4.6 Determinación de las isothermas de adsorción de Cr VI en Quitosano-Cu y Quitosano-Zn

La determinación de las isothermas de adsorción se llevó a cabo al pH óptimo establecido en el acápite 6.5.4. Las variables a evaluar son la masa de biosorbente modificado (2 g y 5 g) y la concentración del metal Cr VI (1, 10, 20, 50, 100, 250, 500, 750 mg/L), manteniendo los siguientes parámetros constantes: temperatura (25 ± 2), tamaño de partícula (0,22 mm), tiempo de agitación (3 h), velocidad de agitación (450 rpm) y pH óptimo.

Los experimentos de adsorción se realizaron mediante procesos en discontinuo a temperatura ambiente. A las diferentes soluciones de concentraciones iniciales de Cr VI, se les ajustó el pH al pH óptimo de adsorción, agregando NaOH 0,01 M en el caso de que el pH de la solución estuviera por debajo del pH óptimo, o HCl 0,01M en el caso de que el pH de la solución estuviera por encima del pH óptimo.

Posteriormente, a las soluciones se les agregó el bioadsorbente modificado (2 g ó 5 g). Cada mezcla se colocó en un agitador magnético, durante un tiempo de 3 horas. Al finalizar el proceso, la mezcla fue filtrada y al se le determinó la concentración de Cr VI por Espectrofotometría Ultravioleta-Visible. Cada ensayo se realizó por duplicado a cada concentración y cada masa de bioadsorbente modificado.

Luego mediante un balance de masa, fue deducida la Capacidad de adsorción de cromo, q_e (mg/g), utilizando la siguiente ecuación (Nghah et al., 2005):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (4.1)$$

Donde C_o es la concentración inicial del ion metálico en la solución (mg/L), C_e es la concentración del ion metálico en el equilibrio (mg/L), V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente (g).

Los datos experimentales se evaluaron aplicando los modelos de las isothermas de Freundlich y Langmuir. Para ello, se realizaron las gráficas de **log q_e vs. log C_e** (Isooterma de Freundlich (4.2)) y **C_e/q_e vs. C_e** (Isooterma de Langmuir (4.3)). Así también, se aplicó el programa MATLAB para obtener los gráficos. En la Tabla 10 se detallan las ecuaciones de los modelos aplicados.

Tabla 10. Modelos de las isothermas por el equilibrio de adsorción de Cr (VI) en Quitosano–Cu y Quitosano–Zn.

Isoterma	Ecuación	Observaciones
Freundlich	$q_e = a_F C_{eq}^{b_F}$ (4.2)	q_e es la Capacidad de adsorción en el equilibrio y C_{eq} es la concentración del ion en el equilibrio. a_F y b_F son parámetros empíricos de Freundlich. b_F es usualmente <1 (Gerente et al., 2007).
Langmuir	$q_e = \frac{q_{e,max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$ (4.3)	$q_{e,max}$ es la Capacidad máxima de adsorción y b es la Constante de Langmuir (Gerente et al., 2007).

4.4.7 Aplicación del quitosano modificado a muestras reales

Las muestras de aguas residuales fueron recolectadas de forma individual, colocándolas en envases de polietileno de alta densidad y se almacenaron a una temperatura de 4°C hasta el momento de su procesamiento.

Estas muestras fueron caracterizadas antes de la aplicación del adsorbente. Los parámetros analizados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Caracterización de la muestra del agua residual del estudio.

Parámetro	Unidades
pH	S/U
Temperatura	°C
Conductividad	µs/cm
Potencial Redox	mV
Oxígeno Disuelto	mg/L
Cromo VI	mg/L

Para evitar la influencia de otros contaminantes presentes en el agua residual, durante los experimentos de adsorción, se realizó un pretratamiento a las muestras de aguas entre los cuales se incluye:

- (i) Filtración, para remover sólidos, pelo u otros elementos contaminantes, y
- (ii) Destrucción de la materia orgánica.

4.4.7.1 Destrucción de materia orgánicas en muestras de aguas residuales

Para la destrucción de la materia orgánica presente en la muestra, se mezclaron 25 mL de agua residual con 5 mL de una mezcla (50:50) de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) y ácido nítrico concentrado (HNO_3). La solución se calentó en una plancha de calentamiento a $120^\circ C$ hasta la aparición de vapores de SO_3 . Posteriormente, alícuotas de 5 mL de HNO_3 concentrado fueron adicionadas y la mezcla fue calentada hasta que la solución se puso clara y no se observó la aparición de vapores.

La solución se calentó hasta que quedo seca y se adicionó 15 mL de HNO_3 0,5 % v/v. Esta mezcla se calentó hasta disolver las sales solubles. Posteriormente, la solución fue transferida a un balón aforado de 50 mL y se llevó a la marca de aforamiento con una solución de 0,5 % v/v HNO_3 . A la muestra pre-tratada, se le determinó la concentración de Cr VI utilizando el método de la Difenilcarbazida descrito en el acápite 4.4.4 del procedimiento.

4.4.7.2 Determinación del porcentaje de remoción de Cr VI en muestras reales

Los experimentos de adsorción se realizaron mediante procesos en discontinuo a temperatura ambiente. El adsorbente se pesó y se introdujo en un beaker que contenía 100 mL de la muestra previamente tratada.

La mezcla se agitó por un tiempo de 2 horas en un agitador magnético. Al finalizar el proceso de adsorción, ésta se filtra y se le determina la concentración de cromo a la solución. El Porcentaje de Remoción (%R) se determinó aplicando la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (4.2)$$

Donde C_o es la concentración inicial de cromo VI y C_f es la concentración final de cromo VI.

4.5 Diseño experimental para la determinación de las isothermas de adsorción

El diseño experimental usado en la determinación de las isothermas de adsorción para la remoción de Cr VI en los adsorbentes Quitosano-Cu y Quitosano-Zn a pH óptimo, fue de tipo Multi-Factorial categórico, cuya designación es una estándar factorial, que consiste en la combinación de todos los niveles de los factores.

El diseño se estableció con el programa STATGRAPHIC plus, elaborado con un número de factor experimental igual a 2, número de respuesta igual a 1. El diseño experimental, muestra los análisis a efectuar usando dos replicas, obteniéndose un total de 32 corridas para cada Complejo (Quitosano-Cu y Quitosano-Zn).

En la Tabla 12 se muestran los valores de las variables con sus correspondientes niveles y en la Tabla 13 y 14 se detalla la matriz experimental con las distintas combinaciones de los niveles para cada variable o factor.

Tabla 12. Variable y sus niveles del Diseño Experimental.

Concentración inicial del metal mg/L	pH óptimo	Masa de los complejos de quitosano
1, 10, 20, 50, 100, 250, 500, 750	se obtuvo en el acápite 4.4.5	2 g y 5 g

Tabla 13. Matriz experimental para determinar las isotermas de adsorción para la remoción de Cr VI en el adsorbente Quitosano-Cu.

Nº	Masa	Concentración de Cr ⁺⁶	Nº	Masa	Concentración de Cr ⁺⁶
1	2	250	17	2	50
2	5	10	18	2	10
3	5	500	19	5	10
4	2	500	20	2	500
5	2	250	21	2	750
6	2	1	22	5	250
7	2	25	23	5	1
8	5	250	24	5	50
9	2	1	25	2	50
10	2	100	26	5	100
11	5	100	27	2	100
12	5	500	28	5	50
13	2	10	29	2	750
14	5	25	30	5	1
15	5	750	31	2	25
16	5	25	32	5	750

Tabla 14. Matriz experimental para determinar las isotermas de adsorción para la remoción de Cr VI en el adsorbente Quitosano-Zn.

Nº	Masa	Concentración de Cr ⁺⁶	Nº	Masa	Concentración de Cr ⁺⁶
1	2	250	17	2	50
2	5	10	18	2	10
3	5	500	19	5	10
4	2	500	20	2	500
5	2	250	21	2	750
6	2	1	22	5	250
7	2	25	23	5	1
8	5	250	24	5	50
9	2	1	25	2	50
10	2	100	26	5	100
11	5	100	27	2	100
12	5	500	28	5	50
13	2	10	29	2	750
14	5	25	30	5	1
15	5	750	31	2	25
16	5	25	32	5	750

En total se requirieron 64 experimentos, los cuales se trabajaron de acuerdo con el procedimiento del acápite 4.4.6.

5. Discusión y Resultados

5.1 Obtención del Quitosano

El resultado de la obtención de quitosano, producido a nivel de laboratorio por medio de la desacetilación básica de la quitina, muestra que el quitosano tuvo un rendimiento del 27 %.

5.1.1 Determinación del grado de desacetilación del quitosano.

Para la determinación del grado de desacetilación se hizo uso del Espectro IR del quitosano mostrado en la figura 20, generado por el Espectrofotómetro DR5000, HACH en un rango de frecuencia de 400 – 4000 cm^{-1} . Para la evaluación, se tomaron los valores de absorbancia registrados en los picos característicos del grupo hidroxilo y del grupo amino.

Según se observa en la figura 20, la banda de adsorción en la región de 3434 cm^{-1} es característico de la vibración de tensión del grupo O–H; mientras el pico agudo en la región de 1655 cm^{-1} , es debido a la vibración de flexión (estiramiento asimétrico) del grupo H–N–H.

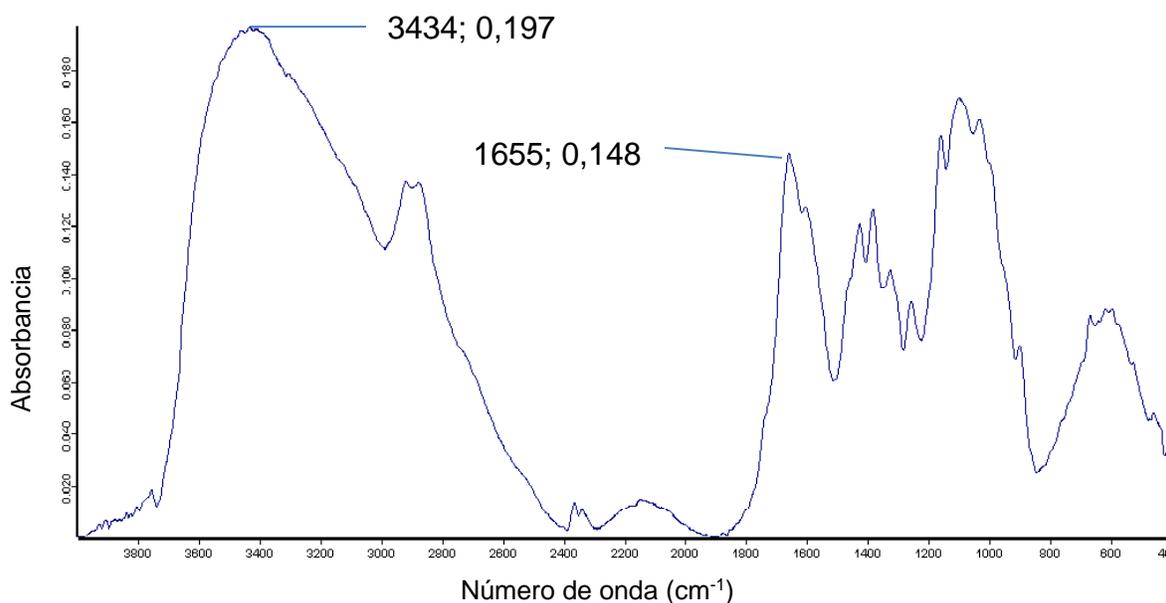


Figura 20. Espectro infrarrojo del quitosano producido a nivel de laboratorio.

El porcentaje de desacetilación se evaluó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Desacetilación} = 100 - \% \text{ N-acetil} \quad (5.1)$$

Donde:

$$\% \text{ N-acetil} = (A_{1655} / A_{3434}) (75,19) \quad (5.2)$$

Siendo A_{1655} y A_{3434} los valores de la absorbancia (A) a los números de onda de 1655 y 3434 cm^{-1} , respectivamente.

Luego de incluir los valores de absorbancia en la Ec.5.2, se obtiene:

$$\% \text{ N-acetil} = (0,148 / 0,197) (75,19) = 56,869 \% \quad (5.3)$$

$$\% \text{ Desacetilación} = 100 - 56,869 = 43,13 \% \quad (5.4)$$

El resultado indica que se obtuvo un bajo grado de desacetilación en comparación con los valores de un quitosano comercial, los cuales oscilan entre un 86-90%. No obstante, en estudios efectuados por Wan Ngah et al (2004) se reflejan valores de 55,94 % igualmente bajos con relación a los valores de quitosano comercial.

Este bajo grado de desacetilación pudo ser afectado por el tratamiento previo a que fue sometido el material de estudio, lo cual da origen a la obtención de quitosano con diversos grados de desacetilación. De acuerdo con Alpuche (2001), puede haber dos grados de desacetilación para el quitosano:

Quitosano de bajo grado de desacetilación, en el cual los grupos acetilo de la N-acetilglucosamina fueron parcialmente eliminados (35 %), quedando hasta un 65 % de las unidades como N-glucosamina.

Quitosano con alto grado de desacetilación, este quitosano tiene presente grandes cantidades de unidades N-glucosamina correspondiendo hasta a un 98 % de la cadena macromolecular y teniendo residuos acetilados como N-acetilglucosamina.

5.2 Caracterización estructural del quitosano modificado con Cu y Zn

Para determinar los grupos funcionales presentes en el quitosano modificado con iones Cu e iones Zn se procedió a obtener un espectro IR utilizando el equipo Alpha FTIR–Bruker. La técnica espectroscopia de infrarrojo puede ser aplicada efectivamente para la identificación de grupos funcionales; esto permite conocer de

manera general la estructura química del material de estudio, identificando con ello los estados de protonación de los grupos funcionales.

5.2.1 Análisis de los espectros infrarrojos en el quitosano antes y después de ser modificado con Cu (II)

El análisis del Espectro IR del quitosano mostrado en la figura 21 (basado en la Tabla A.2 del Apéndice) indica una banda ancha a 3500 cm^{-1} la cual es debida al estiramiento de O–H y N–H a 3434 cm^{-1} , las señales a 2919 cm^{-1} y 2878 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de alargamiento CH_2 del anillo pirinosa; la banda a 1655 cm^{-1} es debida a la vibración de tensión del enlace C=O con el grupo amina (banda de amina I) C=O–NH–R; las bandas a 1423 cm^{-1} y 1254 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del grupo OH y CH en el anillo; las señales a 1380 cm^{-1} y 1254 cm^{-1} se deben a los grupos metilo CH_3 , y a la vibración del grupo C–O, respectivamente; la banda a 1156 cm^{-1} se debe al enlace glucosídico (C–O–C), y el estiramiento de este enlace se observa entre $897 - 594\text{ cm}^{-1}$.

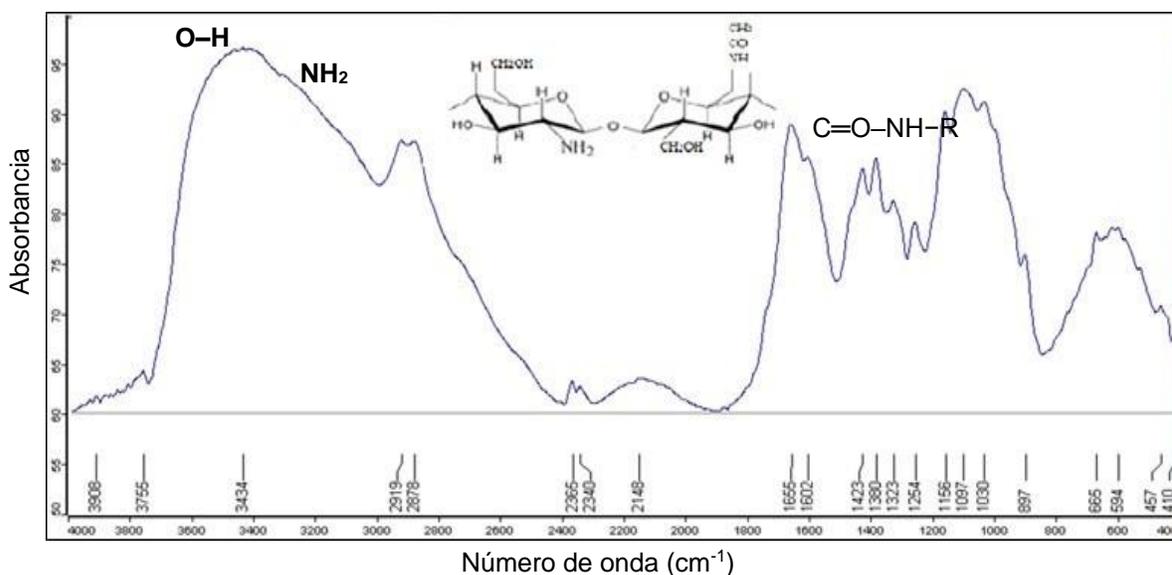
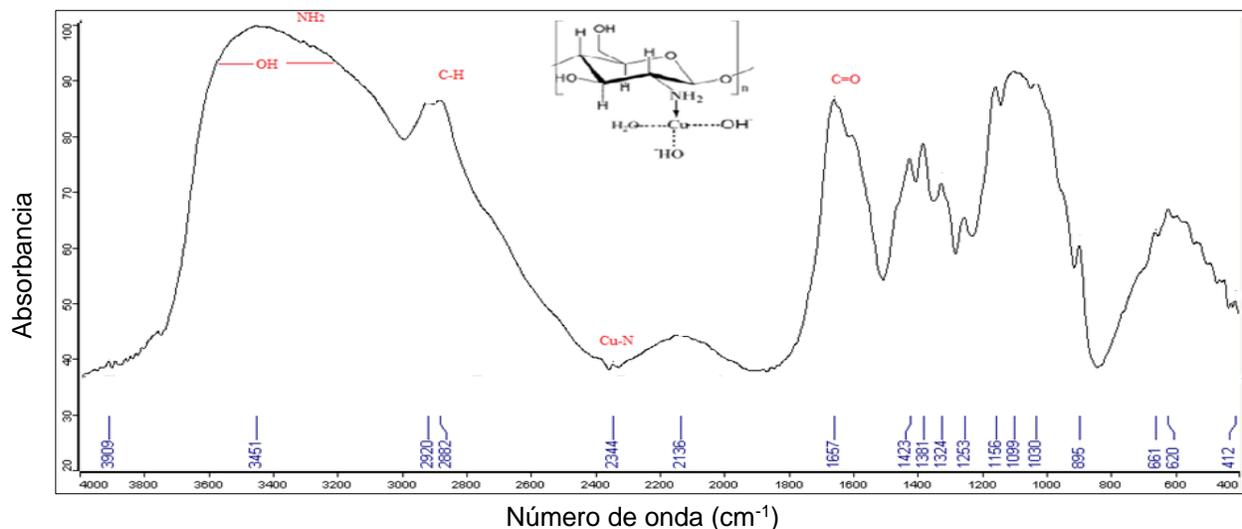
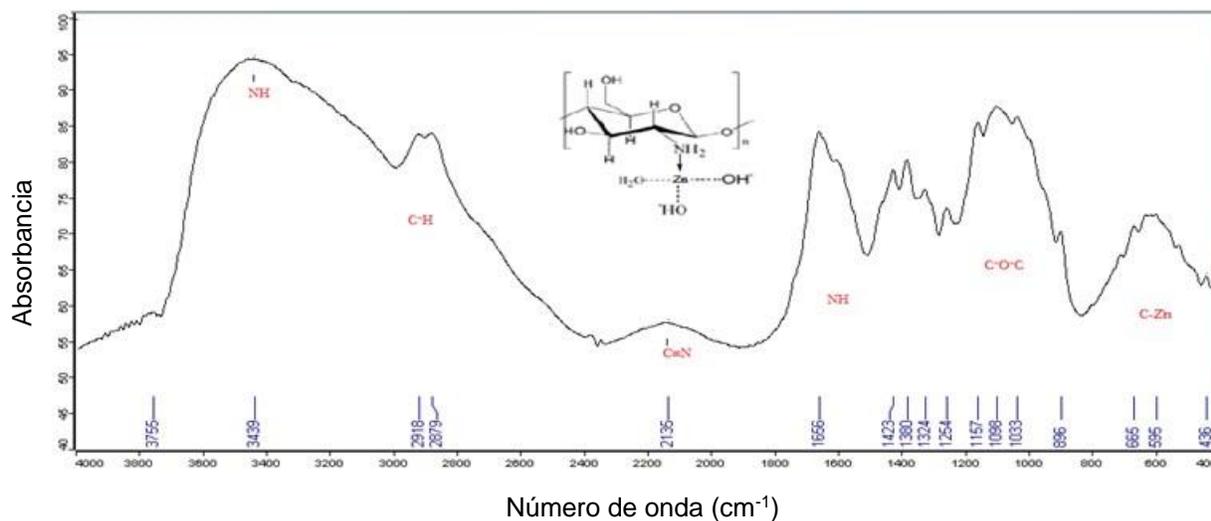


Figura 21. Espectro IR del Quitosano sin modificar.

En la figura 22 (a) se observa un cambio en la banda del quitosano al modificarse con el cobre, en la región de $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a los grupos funcionales –OH y –NH₂. La vibración de Tensión N–H del grupo amino, y la formación de puentes de hidrogeno en el grupo –OH, propios de la mezcla, indican la formación del complejo quitosano–Cu. En la región del $2200 - 2400\text{ cm}^{-1}$ se observa un pico muy débil en 2344 cm^{-1} , el cual puede ser debido a la interacción Cu–N (Miller y Wilkins, 1952).



(a)



(b)

Figura 22. (a) Espectro IR del adsorbente modificado Quitosano-Cu y (b) Espectro IR del adsorbente modificado Quitosano-Zn.

El espectro muestra la participación de los grupos funcionales -NH, -OH en el acomplejamiento, estos grupos funcionales sufrieron modificaciones ante la presencia del Cu²⁺, esto se explica por la capacidad del biopolímero de captar iones metálicos, ya que el nitrógeno del grupo amino tiene un par de electrones aislado y el átomo del grupo hidroxilo tiene dos pares de electrones solitarios que pueden unirse al ion metálico formando con ello el complejo entre el polímero y el ion metálico. Rhazi et al (2002) propuso el complejo quitosano-Cu, por el mecanismo de quelación, el cual puede observarse en la representación de la figura 23. (a).

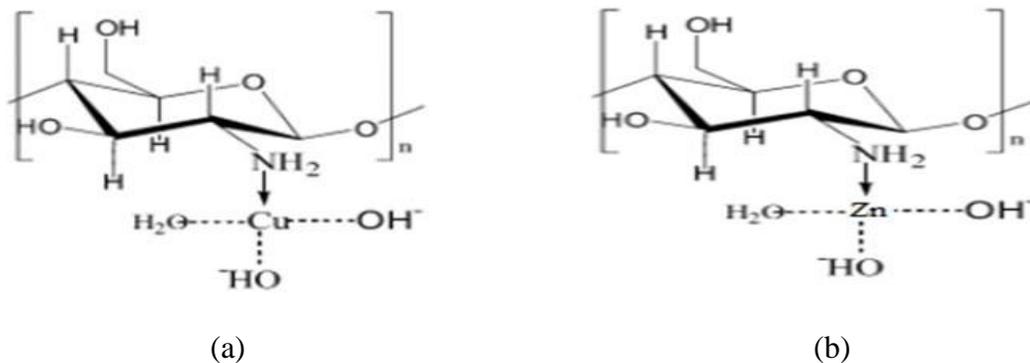


Figura 23. (a) Representación del complejo Quitosano-Cu. Rhazi et al. (2002) y (b) Representación del complejo Quitosano-Zn.

5.2.2 Análisis de los espectros infrarrojos en el quitosano antes y después de ser modificado con Zn (II)

La figura 22 (b) muestra el espectro del complejo quitosano-Zn. En ella se observa un ligero desplazamiento en la banda de 3439 cm^{-1} , estas bandas están asociadas al grupo funcional N–H dándose origen a una vibración de tensión debido a la saturación del material con el Zn (II), y las bandas que se encuentran a 2918 y 2879 cm^{-1} disminuyeron ligeramente, relacionándose estas a una vibración de tensión del grupo C–H, presente en la estructura del biopolímero. Las bandas –NH y –OH son responsables de la formación de complejos con iones metálicos, las bandas C–H no participan en la formación del complejo; sin embargo, su disminución se puede atribuir a una ecualización de la intensidad como se concluyó en un estudio efectuado por Modrzejewska et al (2009).

En la gráfica también se observa una ligera modificación de la banda situada en la región de $1640 - 1500\text{ cm}^{-1}$, pudiendo asociarse está a vibraciones de deformación del grupo amino N–H, los desplazamientos observados sugieren que este grupo estuvo involucrado en la formación del complejo con Zn(II), concordando esta observación con resultados obtenidos en estudio efectuado por Tang et al. (2001). De igual forma, las bandas correspondientes a 1097 y 1033 cm^{-1} asignadas a vibraciones de tensión de los enlaces C–O–C sufrieron desplazamiento, esto como consecuencia de la formación del complejo entre los grupos aminos e hidroxilo con el catión en solución, este mecanismo coincide con estudio efectuado por Wang et al. (2000).

Las bandas de 665 y 436 cm^{-1} , se atribuyen a la vibración de los enlaces Carbono – Metal, debido a que estos picos aparecen después que se realiza el acomplejamiento

con el ion metálico, también este resultado es observado en un estudio realizado por Coates (2000).

Lo anterior plantea similitudes entre las interacciones del Cu y quitosano, y las interacciones de formación del complejo Quitosano-Zn, dando origen a la estructura teórica propuesta en la figura 23 (b); concordando con modelos propuestos por Wang (2004) quien señala la posibilidad que el ion metálico se enlaza a dos o más grupos amino y a los grupos hidroxilos de una o más cadenas de quitosano, formando una especie de puente en base a los cambios encontrados en los grupos funcionales del espectro IR de estudio.

5.2.3 Adsorción del Cromo VI en el quitosano modificado

En solución acuosa, el cromo VI puede existir en forma de anión estable cromato o dicromato, en dependencia del pH (Milovanovic, 2011). El mecanismo de adsorción del oxianión presente en la solución de estudio y el quitosano modificado con Cu^{2+} , puede ocurrir por el enlace del anión dicromato con el grupo amino (NH_3^+), presente en el quitosano por una interacción electrostática, como se muestra en la siguiente ecuación (Castro et al., 2013):



Dentro de la estructura del complejo, los sitios modificados con Cu, por el proceso de quelación, maximizan la atracción electrostática entre el dicromato y el metal (Cu^{2+}) enlazado a los grupos aminos (Castro et al., 2013).

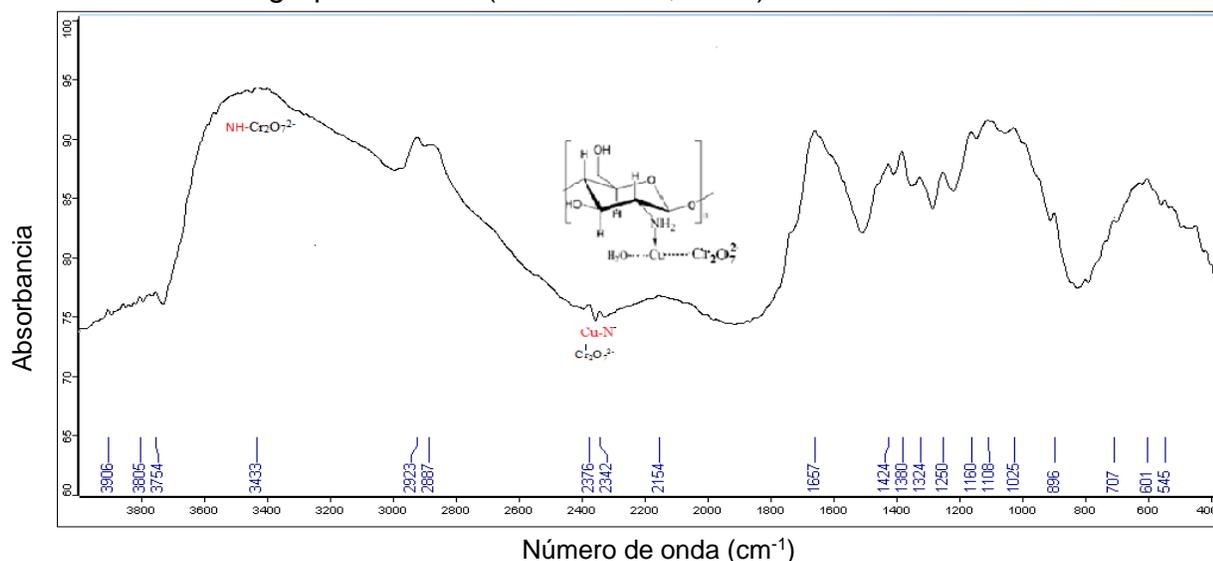


Figura 24. Espectro FTIR del Complejo Quitosano-Cu después de adsorber Cr (VI) en forma de anión dicromato.

El espectro IR, que se muestra en la figura 24, se muestra un cambio de intensidad en la banda de absorción de 2000 – 2400 cm^{-1} , observándose un pequeño pico de adsorción de 2342 cm^{-1} , lo que puede indicar una interacción entre el Cu^{2+} y el anión dicromato. Así también, se observa una vibración de tensión a 3433 cm^{-1} atribuible a la interacción de anión dicromato con el grupo funcional NH_3^+ (amina II).

Castro et al. (2013), propuso la interacción de adsorción entre el complejo Quitosano-Cu y el anión dicromato representada en la figura 25. (a).

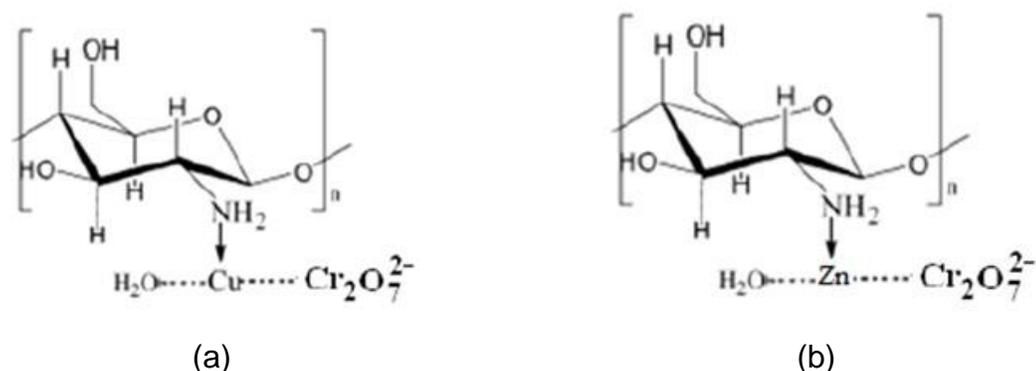


Figura 25. (a) Representación de la interacción del complejo Quitosano-Cu con el anión dicromato. Castro et al. de (2013) y (b) Representación de la interacción del complejo Quitosano-Zn con el anión dicromato.

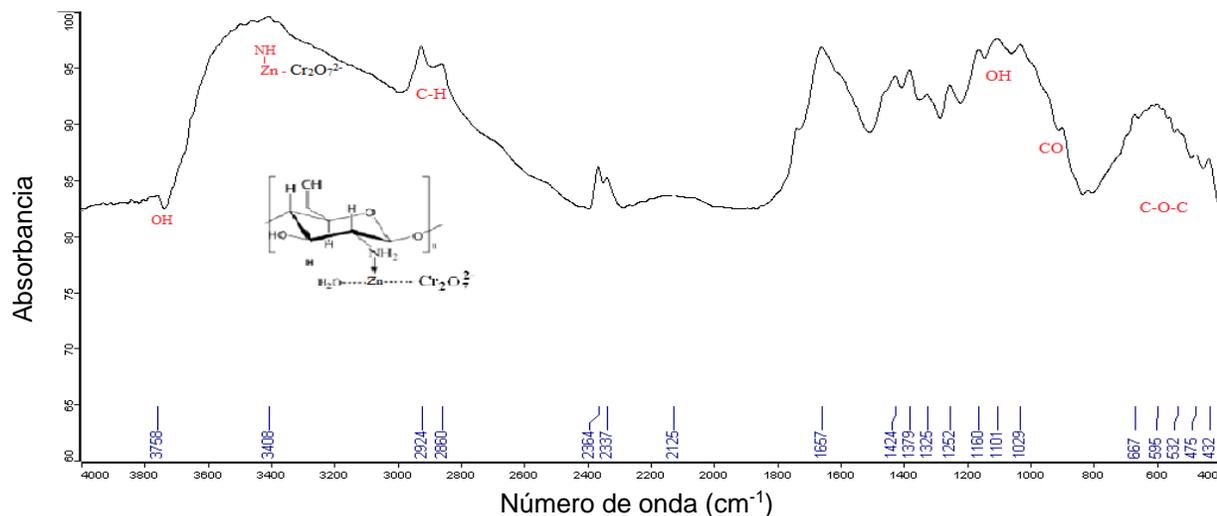


Figura 26. Espectro FTIR del Quitosano-Zn después de adsorber el anión dicromato.

El espectro para el complejo quitosano zinc después del proceso de adsorción del ion dicromato (figura 26), muestra las siguientes variaciones en las bandas de absorción del biopolímero de estudio:

- Debido a la unión por interacción electrostática del quelato metal-amina del quitosano modificado con el anión dicromato, se aprecia una torsión molecular en las bandas de la región de 2860 a 3408 asociada al grupo -OH y al quelato Amina-Zn. Así también, se observa una vibración en el punto 2860 cm^{-1} que se atribuye al grupo C-H.
- En la región del $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ se observan una variación, la cual puede deberse a las vibraciones de torsión del -OH y tensión del C-O, originada por la adsorción del anión dicromato en el complejo.
- Las modificaciones que se aprecian en la región del 532 cm^{-1} pueden atribuirse a vibraciones de estiramiento del grupo glucosídico C-O-C, presente en el biopolímero, inducido por las variaciones en la estructura del complejo al originarse la adsorción del Cr VI.
- La interacción del anión dicromato con el quelato (enlace amina-zinc-dicromato) por un mecanismo enteramente electrostático, sugiere la estructura representada en figura 26 (b).

5.3 Influencia del pH en la adsorción de Cr VI

La estimación del pH para la mayor adsorción de los iones metálicos (pH óptimo) en el quitosano es muy importante, ya que el pH de una solución afecta la carga superficial del adsorbente, el grado de ionización y la especiación del metal en la solución. Además, con el pH se efectúa la determinación del nivel de disociación de grupos funcionales sobre la superficie adsorbente, la solubilidad de iones metálicos y la concentración de los contra iones en solución (Obiageli, 2016).

El pH es un factor que determina la fijación de los iones metálicos en el adsorbente. La mayoría de los cationes se absorben mejor a un pH en un rango de 5 a 6, mientras que los aniones se favorecen a valores de pH más bajos, entre 2 y 4 (Shiener & Volesky, 1996).

Los resultados experimentales de la determinación del pH óptimo de adsorción de cromo hexavalente en el quitosano modificado con cobre y con cinc, en un rango de 3 a 6, se presentan en la figura 27.

Los parámetros experimentales fueron: 2 g del material bioadsorbente modificado; concentración inicial de 50 mg/L de Cr VI, tiempo de contacto de 2 h y velocidad de agitación de 450 rpm, a temperatura ambiente (26 ± 1 °C).

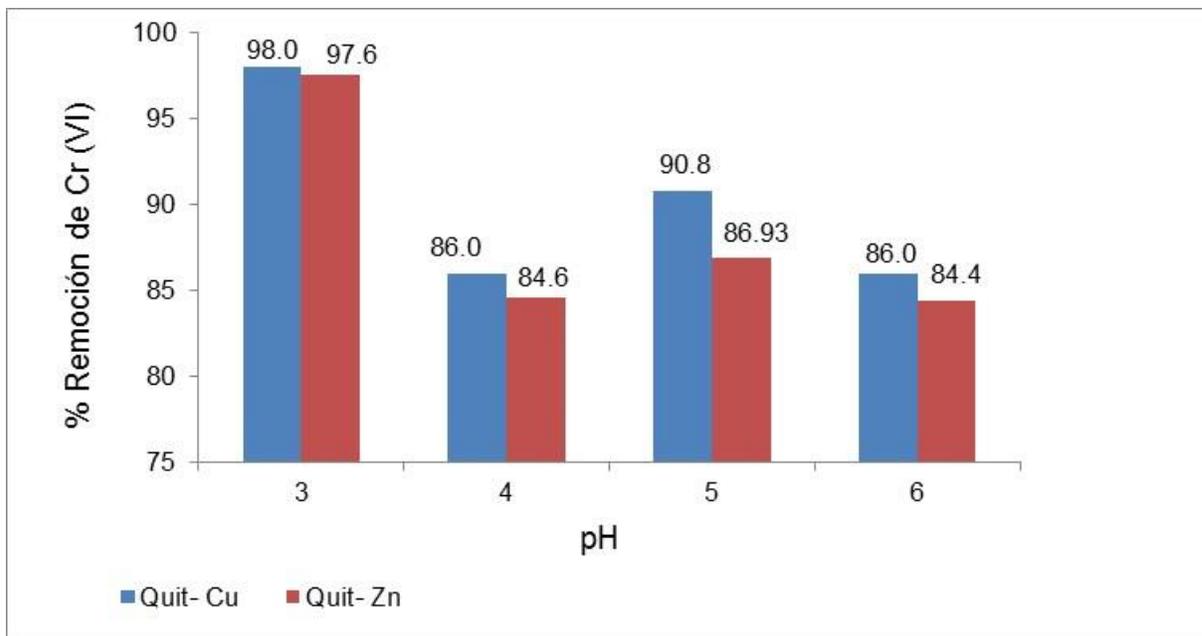


Figura 27. Remoción de Cr VI en función del pH por el material adsorbente modificado Quitosano–Cu (Quit-Cu) y Quitosano–Zn (Quit-Cu).

Estos resultados indican que la máxima adsorción de Cr VI se obtuvo a un valor de pH 3, para ambos biosorbentes modificados. El rendimiento de la adsorción correspondiente fue 97,6 % para el Quitosano–Zn y 98,0 % para el Quitosano–Cu.

En estudios realizados de la adsorción de cromo VI en cáscara de naranja, los autores reportaron que al disminuir el pH de la solución de cromo VI aumenta la adsorción de este metal, obteniendo una capacidad máxima adsorción de 8,068 mg/g a pH 3 y una temperatura de 30°C (Ektepe et al (2010), citado en Tejada (2015)).

Otros autores que estudiaron la adsorción de cromo VI de soluciones acuosas con aserrín de Neem, encontraron que la capacidad biosortiva depende del pH de la solución, obteniendo la mayor capacidad de adsorción (58,82 mg/g) a un pH de 2 (Vinodhini & Das, 2010, citado en Tejada, (2015)).

Otro estudio similar fue la adsorción del metal en la cáscara de naranja modificada con el quitosano y la cascara de naranja sin modificar, obteniéndose un mejor resultado de adsorción en la cascara de naranja sin modificar, en ambas investigaciones se trabajó a un pH óptimo comprendido entre 3 y 4.

A partir de la figura 28 se puede explicar la dependencia de la adsorción con el pH, considerando las especies predominantes del cromo VI a un valor dado de pH. El gráfico del diagrama logarítmico de concentración en función del pH fue calculado considerando la concentración de $1,0 \times 10^{-2}$ M de dicromato de potasio en solución, de acuerdo con el siguiente equilibrio ácido-base (D. Chrinstian, 2009):

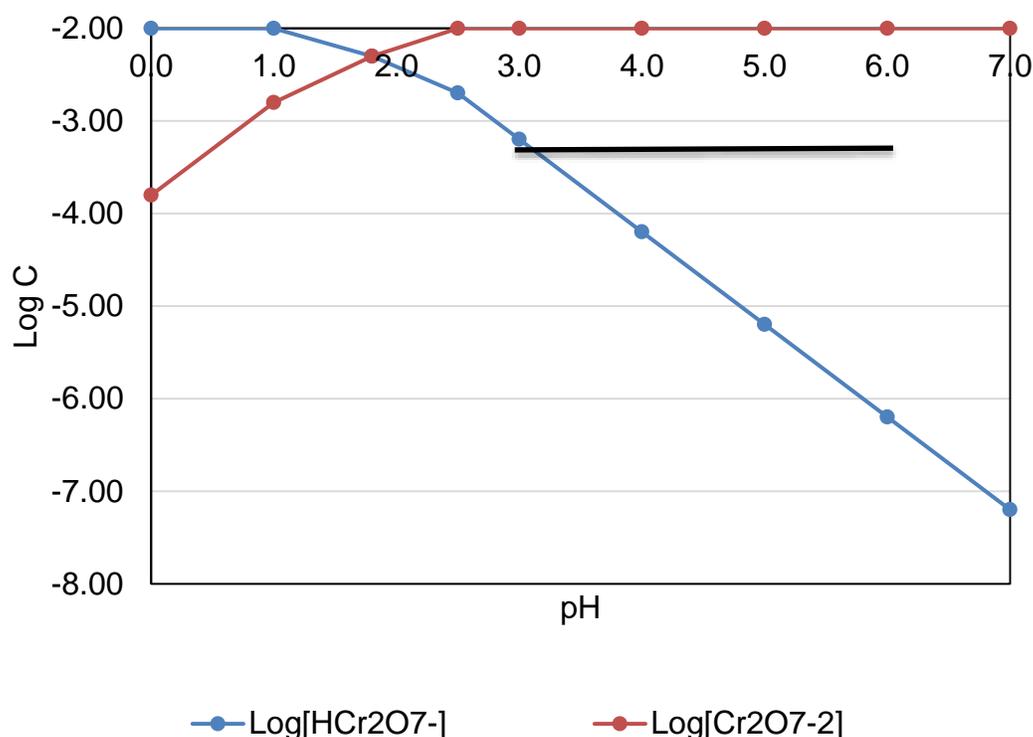
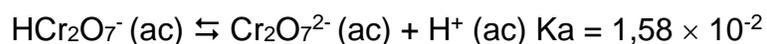


Figura 28. Diagrama de especiación del cromo (VI) en dependencia del pH.

El mecanismo de adsorción del cromo depende del pH y de la especiación de los iones en la solución. El Cr VI siempre aparece en su forma aniónica, según estudios realizados por Tejada et al (2015). Bajo nuestras condiciones de trabajo, con una concentración de dicromato de potasio de $4,8 \times 10^{-4}$ mol/L (Log C = - 3,3), la especie predominante en el rango de 3 a 6, es el anión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$) (línea punteada en la figura 28).

Obiageli (2016) indica que una disminución en la captación de metales a pH más alto y más bajo puede atribuirse a la formación de precipitados de los hidróxidos metálicos a pH más alto y a la formación de más iones H^+ a pH más bajo, lo cual podría competir con los iones metálicos por sitios activos sobre la superficie adsorbente.

En medio ácido (pH 3), la adsorción del cromo VI se debe a que los sitios activos del quitosano modificado con el metal están protonados y permite que el anión metálico se enlace con el metal (Cu o Zn) unido al grupo amino, por una fuerte atracción electrostática (Castro et al., 2013).

La baja adsorción del cromo VI a pH mayores puede deberse a que cuando el pH aumenta, disminuye la concentración de los iones H^+ , y la disponibilidad de los sitios activos disminuye.

5.4 Efecto de la dosis del quitosano modificado en la adsorción de cromo VI

Para analizar el efecto de la dosis del quitosano modificado en la remoción de cromo VI, se trabajó con 2 g y 5 g de masa de adsorbente en un rango de concentración de 1 mg/L a 750 mg/L del ion metálico. La figura 29 muestra el porcentaje de remoción en función de la concentración inicial del ion Cr^{+6} , el cual fue calculado con la Ec.4.2 del acápite 4.4.7.2 de la metodología. Los resultados se muestran en las Tablas A.3 del Apéndice.

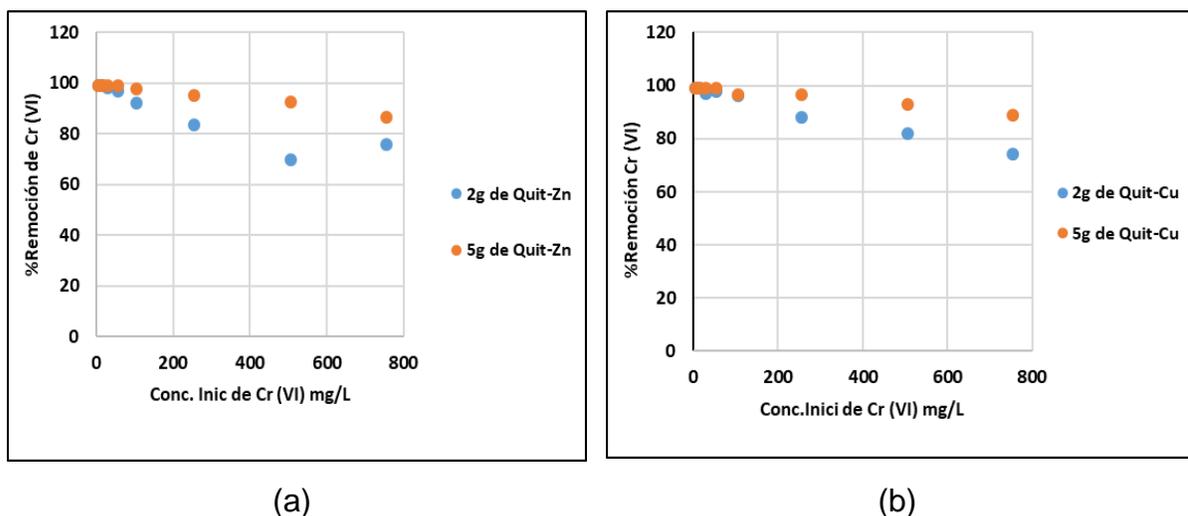


Figura 29. Influencia de la masa de bioadsorbentes en el porcentaje de remoción de cromo VI con (a) Quitosano-Zn y (b) Quitosano-Cu.

Estos resultados indican que:

- Al aumentar la cantidad de biomasa también se incrementa la remoción de cromo, debido a que hay más sitios activos en el adsorbente disponibles para la adsorción del ion metálico.
- Al incrementar la concentración del cromo VI en la solución acuosa, disminuye el porcentaje de remoción, ya que los sitios activos de adsorción se van saturando con el ion metálico.
- Independientemente del tipo de adsorbente, los porcentajes de remoción estuvieron en un rango del 100 % a bajas concentraciones, al 76 % a altas concentraciones.

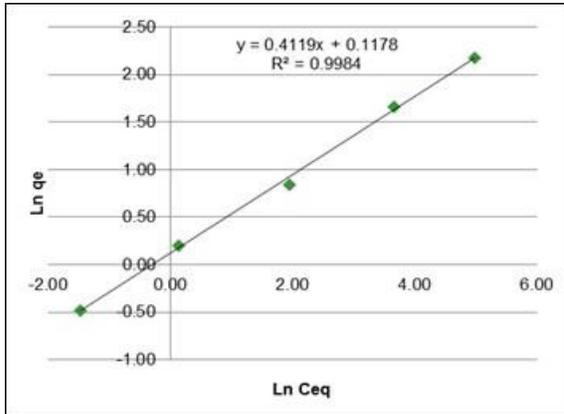
5.5 Determinación de las isotermas de adsorción de Cr VI en quitosano- Cu y Quitosano- Zn.

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción del ion dicromato en Quitosano-Cu y Quitosano-Zn, con 2 g y 5 g de cada adsorbente, fueron evaluados utilizando los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich. Estos datos se presentan en las Tablas A.3 del Apéndice.

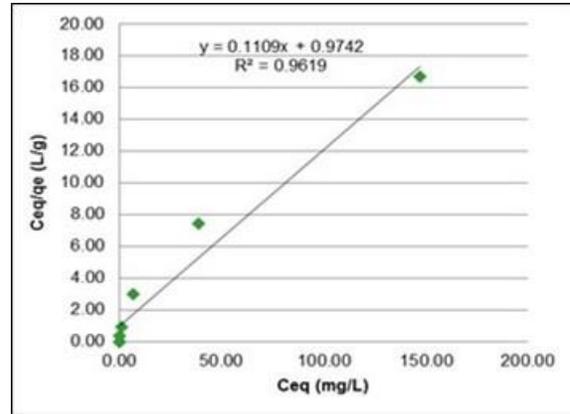
La figura 30 muestra los gráficos de $\ln q_e$ en función del $\ln C_{eq}$ para el modelo de Freundlich, y los valores de la adsorción específica C_{eq}/q_e en función de la concentración en equilibrio C_{eq} para el modelo de Langmuir, correspondientes a los datos experimentales de la adsorción de cromo VI en Quitosano-Zn. Mientras que la figura 32 muestra estos mismos gráficos para los datos experimentales de la adsorción de cromo VI en Quitosano-Cu.

Como se observa, a partir del ajuste lineal de las isotermas de Freundlich y Langmuir, el coeficiente de correlación (R^2) fue mayor, en todos los casos, para el modelo de Freundlich, lo cual indica que, bajo estas condiciones de trabajo, este modelo es el que mejor describe los datos experimentales en la adsorción del cromo VI con quitosano modificado con cobre y Quitosano modificado con cinc (Tabla 15).

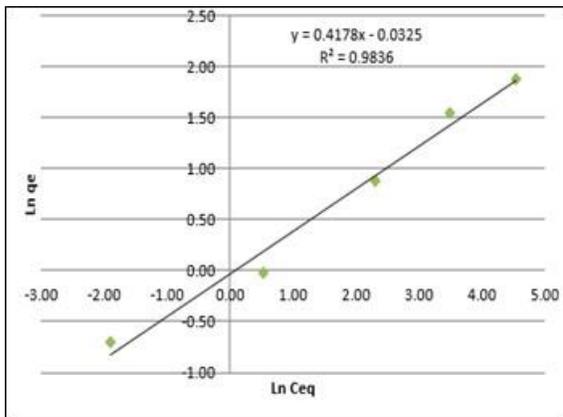
Este resultado implica que la adsorción de cromo VI en ambos bioadsorbentes, se produce en multicapas, es decir que moléculas de Cr VI se depositan en la superficie del Quitosano-Zn y Quitosano-Cu, en posición de una sobre otra, después que se ha completado la monocapa. Esta adsorción ocurre en superficies heterogéneas, con energías variables en la superficie de adsorción.



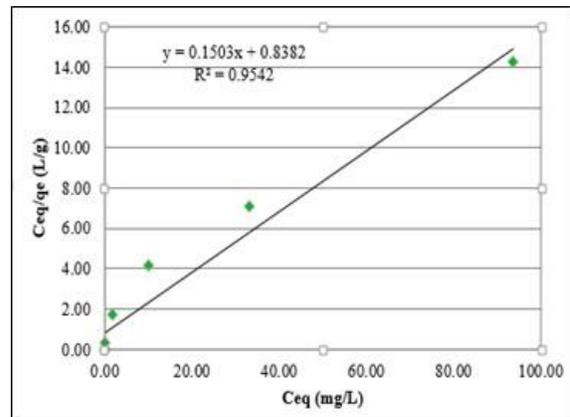
(a) Freundlich (2 g)



(b) Langmuir (2 g)

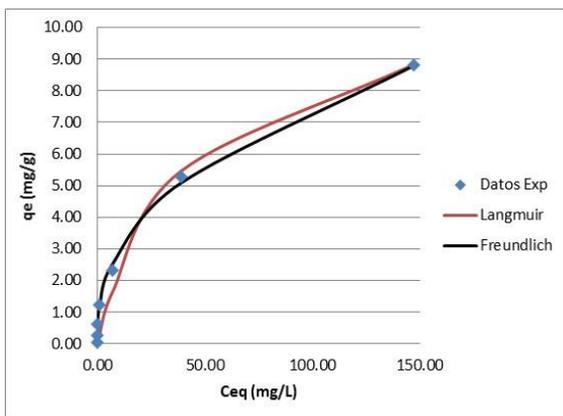


(c) Freundlich (5 g)

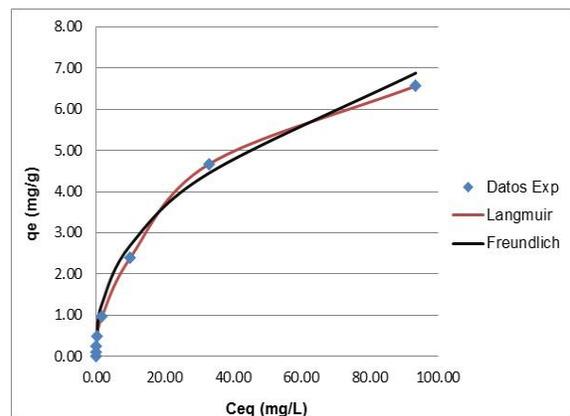


(d) Langmuir (5 g)

Figura 30. Aplicación de las ecuaciones linealizadas de Freundlich y Langmuir a los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr VI en Quitosano-Zn, a diferentes masas de adsorbente.

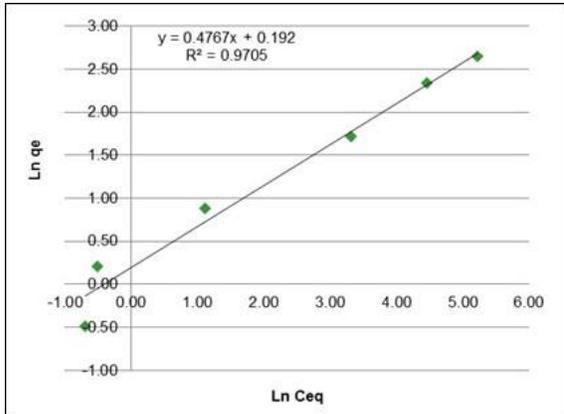


(a) 2 g de adsorbente

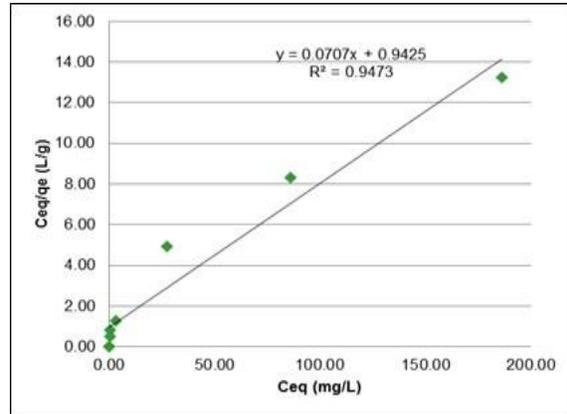


(b) 5 g de adsorbente

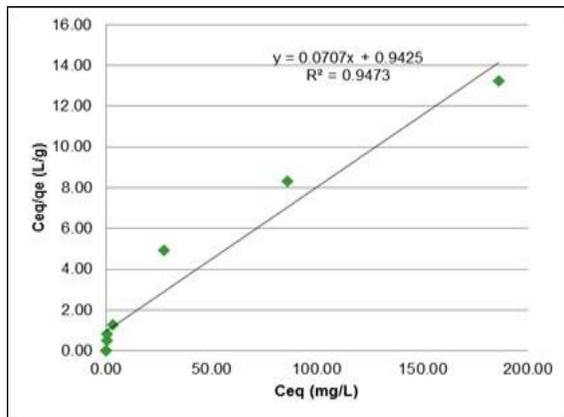
Figura 31. Ajuste de los modelos de Freundlich y Langmuir a los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr VI en Quitosano-Zn.



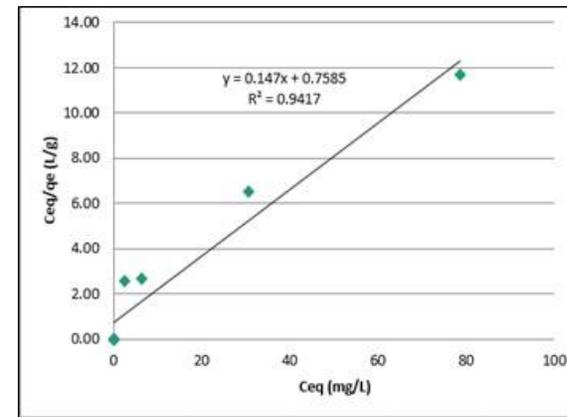
(a) Freundlich (2 g)



(b) Langmuir (2 g)

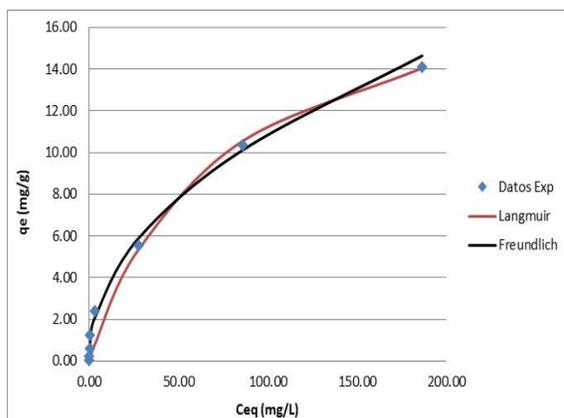


(c) Freundlich (5 g)

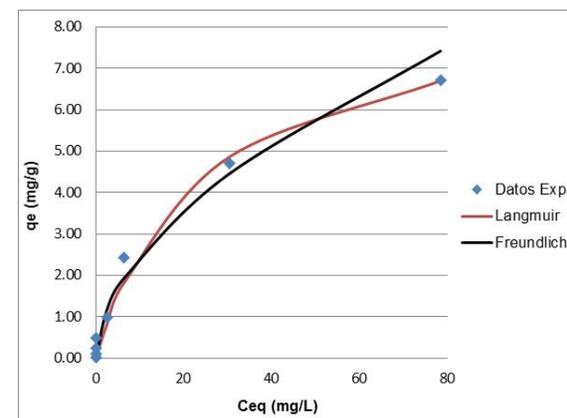


(d) Langmuir (5 g)

Figura 32. Aplicación de las ecuaciones linealizadas de Freundlich y Langmuir a los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr VI en Quitosano-Cu, a diferentes masas de adsorbente.



(a) Ajuste de datos (2 g)



(b) Ajuste de datos (5 g)

Figura 33. Ajuste de los modelos de Freundlich y Langmuir a los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr VI en Quitosano-Cu.

Los valores de la máxima capacidad de adsorción ($q_{e,máx}$), los parámetros para ambos modelos de adsorción y los datos del coeficiente de correlación (R^2) se muestran en la Tabla 15. Los resultados muestran que la capacidad máxima de adsorción ($q_{e,máx}$) fue para 2 g de bioadsorbentes, siendo la mayor capacidad para la adsorción de Cr (VI) en Quitosano-Cu, con un valor de 19,6 mg Cr (VI) /g Q-Cu; mientras que para el Quitosano-Zn, ésta fue de 11,4 mg Cr (VI) /g Q-Zn.

Tabla 15. Parámetros de la isoterma de Freundlich y Langmuir para la adsorción de Cr VI en el Quitosano Cu y Quitosano Zn.

Masa de adsorbente (g)	Tipo de Adsorbente	Isoterma de Freundlich			Isoterma de Langmuir		
		a_F (mg/g)	b_F	R^2	$q_{e,máx}$ (mg/g)	B	R^2
2	Quitosano-Zn	1,125	0,4119	0,9984	11,347	0,0238	0,9619
2	Quitosano-Cu	1,212	0,4761	0,9705	19,591	0,0136	0,9473
5	Quitosano -Zn	1,033	0,4178	0,9836	8,331	0,0395	0,9542
5	Quitosano- Cu	0,711	0,5374	0,9562	8,796	0,0406	0,9417

5.6 Adsorción de cromo hexavalente con Quitosano-Cu y Quitosano-Zn, aplicado a agua residual de una industria tenera.

El agua residual para este estudio fue proporcionada por una Cooperativa de empresas de tenerías de la ciudad de León. La muestra se extrajo de una pila de depósito del agua, a la salida del proceso de curtido.

La Tabla 16 muestra los análisis fisicoquímicos básicos realizados en el agua residual. Estos resultados presentan un alto valor de conductividad, lo cual indica que existe una alta carga de iones y el pH del agua descargada fue de 4,32. Aunque la concentración inicial de Cr VI presente en el agua residual, fue de 0,013 mg/L, valor que está por debajo del límite permisible por las normas ambientales en Nicaragua, se aplicó el tratamiento a la muestra de agua para verificar la efectividad de los bioadsorbentes modificados.

Tabla 16. Análisis Fisicoquímicos del agua residual de una Cooperativa de empresas de tenerías en la ciudad de León.

Parámetro	Valor	Unidades
Ph	4,32	S/U
Temperatura	26,5	°C
Conductividad	29 250	µs/cm
Redox	200,9	mV
Oxígeno Disuelto	5,30	mg/L
Cromo VI	0,013	mg/L

Para evitar posibles interferencias, se aplicó el tratamiento descrito en el acápite 4.4.7.1 del procedimiento al agua residual. Posteriormente, se adicionaron 50 mL de agua residual pre-tratada en un beaker de 150 mL y se ajustó el pH de la solución al pH óptimo de adsorción, que según los resultados reportados en este estudio (acápites 5.4) fue de un pH 3; y se llevó a cabo el proceso de adsorción a una velocidad de agitación de 450 rpm por un tiempo de 2 horas.

Los resultados obtenidos en este proceso muestran que con el Quitosano-Zn, el porcentaje de remoción fue del 12 % (0,0115 mg/L) y con el Quitosano-Cu fue de un 98 % (0,00026 mg/L). Lo cual indica que el adsorbente Quitosano modificado con Cu, es más efectivo en la remoción de Cr VI de aguas residuales de tenería.

6. CONCLUSIONES

De acuerdo al análisis de los resultados obtenidos se concluye que:

- En el proceso de obtención del material adsorbente se tuvo un rendimiento del 27 % de quitosano, con un grado de desacetilación del 43,13 %.
- La comparación de los espectros infrarrojos del quitosano sin modificar, del quitosano modificado y del quitosano modificado usado para la adsorción de cromo indican que hubo variaciones estructurales debido a las interacciones del Cu y quitosano, y las interacciones de formación del complejo Quitosano-Zn; así como también, debido a la interacción del anión dicromato con el quelato (enlace amina-metal-dicromato).
- El quitosano modificado con cobre (Quitosano-Cu) y con cinc (Quitosano-Zn), obtenido a nivel de laboratorio pueden ser usados como adsorbentes efectivos para la remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas.
- La adsorción de Cr VI en Quitosano-Cu y Quitosano-Zn depende fuertemente del pH de la solución, donde la máxima capacidad de adsorción (q_e) de cromo VI en ambos adsorbente se alcanzó a pH 3, considerando solamente el % de remoción en el agua residual.
- Al aumentar la cantidad de biomasa también se incrementa la remoción de cromo, debido a que hay más sitios activos en el adsorbente disponibles para la adsorción del ion metálico; mientras que al incrementar la concentración del cromo VI en la solución acuosa, disminuye el porcentaje de remoción, ya que los sitios activos de adsorción se van saturando con el ion metálico.
- Bajo las condiciones experimentales de este trabajo, la aplicación del modelo de Freundlich, en su forma lineal, fue el que mejor ajustó los datos experimentales de la adsorción de cromo VI en los adsorbentes, Quitosano-Cu y Quitosano-Zn, indicando una adsorción en multicapa y energías de adsorción diferentes en los sitios activos de adsorción.
- De acuerdo con el modelo de Langmuir, la capacidad máxima de adsorción de Cr VI en Quitosano-Cu: 8,8 mg/g (5 g) y 19,6 mg/g (2 g); así como de Cr VI en Quitosano-Zn: 8,34 mg/g (5 g) y 11,34 mg/g (2 g).

-
- El estudio comparativo refleja que el Quitosano–Cu es un mejor adsorbente para la remoción de cromo hexavalente de aguas residuales de tenería.
 - Los datos obtenidos en este estudio podrán ser utilizados para la implementación del diseño de una torre empacada, en las etapas del proceso de la industria tenera, para la remoción de cromo hexavalente o incluirse el tratamiento en la remediación de cuerpos de aguas naturales, contaminadas con cromo hexavalente, diseñando un filtro a base del quitosano modificado con cobre.

7. RECOMENDACIONES

Para la realización de futuros estudios relacionados a la adsorción de metales pesados en quitosano, se recomienda lo siguiente:

- Aplicar el quitosano modificado con Cu para la adsorción de otros metales tóxicos presentes en aguas residuales o aguas para consumo humano.
- Determinar la cinética de adsorción del ion metálico a diferentes velocidades de agitación
- Estudiar la adsorción del cromo hexavalente en columnas empacadas con el Quitosano modificado con cobre a nivel de laboratorio, a diferentes velocidades de flujo.
- Estudiar la aplicación del adsorbente en sistemas de tratamiento para las industrias textiles de Nicaragua.
- Caracterizar el agua residual con contenido de Cr VI para su posterior tratamiento, debido a la gran variante de metales que pueda adsorber el quitosano, y que pueden afectar el grado de remoción.

8. Nomenclatura

B	Constante de adsorción en el equilibrio de Langmuir	[L/mg]
q_e	Capacidad de adsorción de la especie metálica en el equilibrio	[mg/g]
M	Masa del adsorbente	G
a_F	Constante empírica de Freundlich del sistema adsorbato – adsorbente	$[(\text{mg/g}) (\text{mg/L})^{1/b_f}]$
b_F	Constante adimensional de Freundlich que se restringe a valores >1	
C_{eq}	Concentración del ion metálico en el equilibrio	[mg/L]
C_o	Concentración inicial del ion metálico en solución acuosa	[mg/L]
$q_{e,max}$	Capacidad máxima de adsorción	[mg/g]
V	Volumen	[L]
%R	Porcentaje de Remoción	-
A	Absorbancia	-
T	Transmitancia	-
R^2	Coeficiente de correlación <1	-

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acosta, I., González, H.M., Moctezuma, M., Cárdenas, J.F y Martínez, V. Remoción de cromo VI en solución por la cascara de naranja (*Citrus sinensis* Osbeck).

Revista académica de investigación. Recuperado de <http://www.eumed.net/rev/tlatemoani/09/rszgj.html>

Albert, L. (2017). Cromo recuperado de

<http://www.bvsde.paho.org/bvstox/fulltext/toxico/toxico-03a14.pdf>

Álvarez, E., W. (2005). *Determinación de isothermas de adsorción de Fe, Cu y Zn en quitosano* (tesis de grado). Universidad Nacional De Ingeniería, Managua, Nicaragua.

Recuperado de <http://ribuni.uni.edu.ni/295/>

Autor anónimo. *Los recursos hídricos de Nicaragua*. (pp.1-78). Recuperado de http://coin.fao.org/coinstatic/cms/media/5/12820625348650/fao_nic_recursohidricos_cepal.pdf

Beaney, P., Mendoza, J y Healy, M. (2007). Modification of chitin properties for enzymatic deacetylation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80 (1), 145-150.DOI: 10.1002/jctb.1647

Benavente, M. (2008). Adsorption of Metallic Ions onto Chitosan: Equilibrium and Kinetic Studies. KTH Chemical Science and Engineering Stockholm, Sweden.

Recuperado de <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:13755/FULLTEXT01.pdf>

Castro, S., Cerda, R., Betanco, N., Canelo, F., López, X., García., A, A., y Benavente. (2013). Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd (II) y Cr (VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre. *Nexo*, 26(02), 56-68. Recuperado de <http://www.revistas.uni.edu.ni/index.php/Nexo/article/view/12>

Centro de producción más limpia. (2008). *Manual de Buenas Prácticas Ambientales para el Sector MIPYME – Tenerías*. (Primera publicación). Recuperado de <http://www.mific.gob.ni/Portals/0/Documentos%20MIFIC/Manual%20Buenas%20Practicas%20Ambientales%20en%20Tenerias.pdf>

Chávez, A. (2010). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria de curtiembre y de las posibles formas de removerlo. *Revista Ingeniería Universidad de Medellín*. 9 (17); 41-50. Recuperado de dialnet.unirioja.es/articulo/4845697.pdf

Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra a practical approach. <https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id>

Cotton, F.A. y Wilkinson G. 1980. *Advanced Inorganic Chemistry*. Chichester, Uk. Ed. John Wiley & Sons.

Cuberos, E., Rodríguez A., Prieto E. (2009). Niveles de cromo y alteraciones de salud en una población expuesta a las actividades de curtiembres en Bogotá, Colombia. *Revista Salud Pública*.11 (2): 278-289. Recuperado de <http://www.scielo.org/pdf/rsap/v11n2/v11n2a12>

Díaz, C., Jacinto, Ch., Medina, R., Navarro, A., Cuizano, N., y Llanos, B. (2013). Estudio de la liosorción de cromo VI con quitosano cuaternario reticulado para su aplicación en biorremediación de aguas contaminadas. *Sociedad química Perú*, 79 (4) ,304-318. Recuperado de http://www.scielo.org.pe/scielo.php?pid=S1810634X2013000400003&script=sci_abstract

Domszy, J., Roberts G. (1985). Evaluation if infrared spectroscopic techniques for analysing chitosan. DOI:10.1002/macp.1985.021860815E

Duarte, E., Olivero, J., y Jaramillo, B. (2009). Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosano obtenido de desechos de camarón. *Scientia et Technica*, 15 (42) ,290-295. Recuperado de www.redalyc.org/pdf/849/84916714054.pdf

D. Christian, Gary (2009). Química Analítica, Capítulo Siete: Equilibrio Ácido-Base. Mc Graw Hill/Interamericana Editores, S.A. de C. V., Sexta Edición, pp. 255 – 259.

Eddison, R., Olivero, J., y Jaramillo, B. (2009). *Studies of chromium removal from tannery wastewaters by chitosan biosorbents obtained shrimp (Litopenaus vanamei)*. *Scientia et Technica Año XV, N° 44*. Recuperado de <https://www.pronatplus.com/revprodnat/index.php/rpn/article/view/.../28>

ENACAL, (2006). *ABC sobre el recurso agua y su situación en Nicaragua*. Recuperado de. <http://www.enacal.com.ni/media/imgs/informacion/ABCdelAgua1.pdf>

Finddon, A., Mckay, G., & Blair, H. (1993). Transport studies for the sorption of copper ions by chitosan. *Journal of Environmental Science and Health*, 28(1), 173-185. Recuperado de <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10934529309375870>

Flores, F. (2016). Toxicidad del Cromo en ecosistemas dulceacuícolas. *Revista Investigación y Ciencia*. 1(1); 16-19. Recuperado de www.uaa.mx/investigacion/revista/archivo/revista24/Articulo%202.pdf

Garcés, L., & Coavas, S. (2012). *Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (citrus sinensis) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales* (Tesis de grado). Universidad de Cartagena, Cartagena de Indias, Colombia. Recuperado de <http://190.25.234.130:8080/jspui/bitstream/11227/140/1/tesis%20Garces-Coavas.pdf>

Gerente, C. V. K. C. Lee, P. Le Cloirec, and G. McKay (2007). “Application of Chitosan for the Removal of Metals from Wastewaters by Adsorption – Mechanisms and Models Review”. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, Vol. 37: 41–127.

González, M. (2010). Adsorción. Recuperado de <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/adsorcion>.

González, M.R., & Gutiérrez. (2014). *Estudio de adsorción de cromo hexavalente en bentonita termo activada en lechos agitados* (Tesis de grado). Universidad Nacional de Ingeniería, Managua, Nicaragua.

Guibal, E., Roussy, J.,(2007).Coagulation and flocculation of dye containing solutions using a biopolymer (Chitosan).*React Funct Polym*,67(17),33-42.Recuperado de www.sswm.info/.../ABU%20HASSAN%20et%20al%20.

Hayes, M.; Carney, B.; Slater, J.; Bruck, W., (2008). Mining marine shellfish wastes for bioactive molecules: Chitin and Chitosan- Part B: Applications. *Journal of Biotechnology* 3: 878-89.

Hernández, I. (2004). La quitosana: un producto bioactivo de diversas aplicaciones. *Revista Cultivos Tropicales*.25 (3); 97-110. Recuperado de www.redalyc.org/pdf/1932/193217916014.pdf

Hines, A., y Maddox R. (1984). *Transferencia de masa, fundamentos y aplicaciones*. México: Prentice Hall Hispanoamericana S.A.

<http://www.bvsde.paho.org/bvstox/fulltext/toxico/toxico-03a14.pdf> consultada el 20/02/2016

http://www.scielo.org.pe/scielo.php?pid=S1810634X2013000400003&script=sci_arttext
<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4706763.pdf>

Ibarra, J. (Ed.). (2001). *Toxicología*. Barcelona, España: John wiley & sons.

Ibarz, A. *Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos*. Mundi-Prensa, 2005. Pag. 815.

Kelesoglu, S. (2007). *Comparative adsorption studies of heavy metal ions on chitin and chitosan biopolymers* (tesis de maestría). Izmir Institute of Technology. Recuperado de <http://library.iyte.edu.tr/tezler/master/kimya/t000622.pdf>

Krajewska, B. (2001). Diffusion of metal ions through gel chitosan membranes. *React Funct Polym.*47(3),37- 47. Recuperado de <https://books.google.com.ni/books?isbn=1482210460>

Kurita, K. (2001). Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Prog.Polym.Sci. Sci. Sci. Sci. Sci. Sci. Sci. Sci.* 26(1), 1921-1971. Recuperado de <https://books.google.com.ni/books?isbn=0470874198>

Lárez, C. (2003). Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(2), pp.91-109). Recuperado de <http://www.ehu.eus/reviberpol/pdf/ABR03/Cristobal2003.pdf>

López, M. (2011). *Obtención y caracterización de quitosanos modificados. Ingredientes funcionales con aplicaciones tecnológicas y biológicas en la industria alimentaria* (Tesis de Doctorado). Universidad complutense de Madrid, Madrid, España. Recuperado de <http://digital.csic.es/bitstream/10261/101619/1/quitosanos%20modificados.pdf>

Mahaweero, T. (2013). *Extraction of Heavy Metals from Aqueous Solutions using Chitosan/Montmorillonite Hybrid Hydrogels* (thesis de mastery). CASE Western Reserve UNIVERSITY. Recuperado de https://etd.ohiolink.edu/!etd.send_file?accession=case1365160267&disposition=inline

MARENA. (2004). *Estudio de ramas industriales, Rama: Tenería*. Managua, Nicaragua.

Maron, S.; Prutton, C. (1994) Fundamentos de Físicoquímica. Ed. Limusa S.A., Ministerio de Fomento, Industria y Comercio. (2007). *Ficha Cuero de bovinos en Nicaragua*. (Primera publicación). Recuperado de <http://cenida.una.edu.ni/relectronicos/RENE71N583b.pdf>

Martínez, A., P. (2009). Propiedades estructurales y fungistáticas de biopelículas de quitosano obtenido de ensilados de desecho de camarón (Tesis de Maestría). Universidad de Sonora. Hermosillo, México. Recuperado de <http://www.bibliotecadigital.uson.mx/pagindice.aspx?tesis=19407>

Ministerio de Fomento, Industria y Comercio. (2007). *Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales para el Sector Tenería* (primera publicación). Recuperado de <http://www.mific.gob.ni/Portals/0/Documentos%20UGA/Documentos/Presentaci%C3%B3n%20STAR%20Tener%C3%ADas.pdf>

Ministerio de Fomento, Industria y Comercio. (2010). *Situación y Perspectivas de la Industria del Cuero y Calzado en Nicaragua*. (Informe preliminar). Recuperado de <http://www.mific.gob.ni/Portals/0/Documentos%20Industria/situacion%20y%20perspectiva%20de%20la%20industria%20del%20cuero%20y%20calzado%20en%20nicaragua.pdf>

Miller, F., Wilkins, C. (1952). Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Chem*, 24(8), 20-26.
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60068a007?journalCode=ancham>

Montoya Palomino et al. (2015). Variaciones ultraestructurales inducidas por Cromo VI en hojas de Jacinto acuático (*Eichhornia crassipes*). *Limnetica*, 34(1), pp. 85-94. Recuperado de http://www.limnetica.com/Limnetica/Limne34/L34a085_Danos_ultraestructurales_Eichhornia_crassipes.pdf

Moreno, M. D (2003). *Toxicología Ambiental Evaluación de riesgo para la salud humana*. Cali, Colombia: McGraw-Hill.

Moore, G., Roberts, G.A.F. (1980). Determination of the degree of N-acetylation of chitosan. *70* (2), 24-26. DOI:10.1021/ac9706685.

Muruganarhan, M.; Raju. (2004). Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation. *Separation and Purification Technology*. Vol 40. pp 69-75

Nelson, N., & Dasgupta, A. (1998). Tratamiento de vertidos peligrosos. Madrid: Díaz de Santos S.A. Recuperado de [www.juntadeandalucia.es/.../.../15 BIBLIOGRAFIA.PDF](http://www.juntadeandalucia.es/.../.../15_BIBLIOGRAFIA.PDF)

Obiageli, R (2016). Kinetics and equilibrium modeling of lead (II) and chromium (III) ions" adsorption onto clay from Kono-bowe. Recuperado de [https://www.researchgate.net/publication/297651157 Kinetics and equilibrium modeling of leadII and chromiumIII ions" adsorption onto clay from Kono-bowe Nigeria](https://www.researchgate.net/publication/297651157_Kinetics_and_equilibrium_modeling_of_leadII_and_chromiumIII_ions_ adsorption_onto_clay_from_Kono-bowe_Nigeria)

Ocampo, R y Pérez R et al (2013). *Aplicación de modelos difusionales y modelos cinéticos en la interpretación de las cinéticas de adsorción de piridina sobre carbón activado granular*. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/5074915.pdf>.

OMS (2003). Guías para la calidad del agua potable recuperado de [http://www.who.int/water sanitation health/dwq/gdwq3 es full1 lowsres.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full1_lowres.pdf)

Pájaro, Y., y Díaz, F. (2012). Remoción de cromo hexavalente de aguas contaminadas usando quitosano obtenido de exoesqueletos de camarón. *Rev. Colombiana de química*, 41 (2) ,283-298. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309028756008>

Pardo, A., C. (2013). *Evaluación del quitosano como coagulante de efluentes de una tenería para la remoción de cromo y material orgánico* (tesis de maestría). Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela. Recuperado de http://tesis.luz.edu.ve/tde_busca/archivo.php?codArchivo=6812

Pastor A., Higuera I. (2004). Fuentes y Procesos. En: Quitina y Quitosano: obtención, Caracterización y aplicaciones. Perú, Pontificia Universidad Católica del Perú/Fondo Editorial 2004.

Raisman, J.S y Gonzales, A.M. (2002). *Impacto de los residuos de las tenerías sobre el ambiente y la salud humana*. Universidad Nacional de Nordeste. Recuperado de http://www.biologia.edu.ar/tesis/forcillo/impacto_de_los_residuos.htm

Rinaudo, M. (2006) "Chitin and chitosan: Properties and applications". *Progress in Polymer Science*, 31(7):603-632.

Rhazi, I., Desbrières, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P., Alagui., A. (2002). Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386101006851?via%3Dihub>

Shiewer y Volesky (1996) Modeling Multi-Metal Ion Exchange in Biosorption. Environ. Sci. Technol. 30(10) 2921-2927. Recuperado de <http://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/113-EST'96-10,2921-7MODmultM,ss.pdf>

Silva, L., y Ros, A. (2001). *Comparación de métodos de extracción de quitina y quitosano a partir de cascara de camarón y análisis preliminar de su producción en planta piloto* (Tesis de Grado). Archivo de Neurociencia Mexicano, México, Distrito Federal. Recuperado de <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/4118/Capitulo2.pdf>

Solórzano, M. (2010). Uso de quitosana como coagulante alternativo en el tratamiento de agua para potabilización del río Fonseca, Boaco (tesis de grado). Universidad Nacional De Ingeniería, Managua, Nicaragua.

Solovtsova, O., Grankina, T., Krasil'nikova, O., Serebryakova, N., Shinkarev, S. (2009). Adsorption of copper cations at chitosan samples prepared by lyophilic drying. <https://link.springer.com/article/10.1134/S2070205109010055>

Tejada, C., Villabona, A., y Garcés, L. (2015) Uso de biomásas para la adsorción de plomo, níquel, mercurio y cromo. *Techno Lógicas*, 18(34), pp. 109-123. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/5062883.pdf>

Téllez, M.J., Carbajal, R.M., Gaitán, A.M. (2004). Aspectos toxicológicos con la utilización de cromo en el proceso productivo de curtiembres. *Revista Facultad de Medicina Universidad Nacional Colombiana*.52 (1); 50-61. Recuperado de <http://search.proquest.com/openview/c8f6c1dc58b086be05612e8958ff592a/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2035757>

Vammen et al. (2012). Recursos hídricos en Nicaragua una visión estratégica. En Jiménez, B., y Galicia, J. (Ed), *Diagnóstico del agua en las Américas "Red interamericana de academias de ciencias foro consultivo científico y tecnológico, A.C.* (pp.358-403). Distrito Federal México: FCCyT. Recuperado de http://www.ianas.org/water/book/diagnostico_del_agua_en_las_americas.pdf

Villa, A., G. (2015). *Modificación estructural de quitina mediante métodos Físicos y químicos para su hidrólisis enzimática mediante quitinasas de Lecanicillium lecanii*

(tesis de doctorado). Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F, Estados Unidos Mexicanos. Recuperado de <http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI16624.pdf>

Wang, A., Zhou, J., Yu, X. (2000). Coordination of fully deacetylated chitosan with Zn (II) ions. http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-GFXB200006005.htm

Wang, X., Du, Y., Liu, H. (2004). Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan-Zn complex. *Carbohydrate Polymers* (56), 21-26.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861703003187>

Weska, R. F., Moura, J. M., Batista, L. M., Rizzi, J., y Pinto, A. A. (2007). Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp waster: Use of response Surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 80(2),749-753.Recuperado de www.scielo.br/pdf/bjce/v28n2/14.pdfwww.bvsde.paho.org

Zamora Z.C, Jalinas B. Sánchez G (1998). *Evaluación y diseño del sistema de tratamiento de aguas residuales con minimización de Residuos de cromo en tenerías artesanales de León*. Managua, Nicaragua.

10. ANEXOS

A.1 Materiales y Equipos de Laboratorio

Tabla A.1.1. Materiales de Laboratorio.

Materiales	Volumen (ml)	Cantidad
Balón Volumétrico	50	12
Balón Volumétrico	100	12
Balón Volumétrico	1000	4
Beaker	2000	2
Beaker	50	6
Embudos de filtración	–	2
Matraz Erlenmeyer	250	14
Papel filtro	-	6 cajas
Pipetas	50 – 20 – 2	6
Tamices	0,45 – 0,32 y >0,22	2

Tabla A.1.2. Lista de Equipos de laboratorio.

Equipos	Marca	Cantidad
Balanza Analítica	Denver Instrument Company TL-204	1
Agitador Magnético	Barstead/Thermolync	1
Agitador Magnético	Ceramad Midi IKA WORKS USA	1
Horno	Presicion, Thelco Lab Oven	1
pH-metro	Orion Mod-410 A/WTW pH 330i/SET	2
Espectrofotómetro	DR 5000, HACH	1
Ultravioleta-visible		
Espectrómetro IR	Alpha FTIR – Bruker	
Agitador rotatorio	Barnstead Lab-Line MaxQ 7000	1

Tabla A.2. Bandas características de adsorción para los grupos funcionales más comunes.

Grupo Funcional	Número de Onda (cm^{-1})	Grupo Funcional	Numero de onda (cm^{-1})
OH (enlace de hidrogeno)	3100-3200	$-\text{C} \equiv \text{C}-$	2300-2100
OH (sin enlace de hidrogeno)	3600	$-\text{C} = \text{N}$	~2250
Cetonas	1725-1700	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	~ 2270
Aldehídos	1740-1720	$-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	~ 2150
Aldehídos y cetonas α,β -insaturados	1715-1660	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	~1950
Ciclopentanonas	1750-1740	NH	3500-3300
Ciclobutanonas	1780-1760	$\text{C} = \text{N}-$	1690-1500
Ácido carboxílico	1725-1700	NO_2	1650-1500 1400-1250
Esteres	1750-1735	$\text{S}=\text{O}$	1070-1010
Esteres α,β -insaturados	1715-1715	Sulfonas	1350-1300
Amidas	1690-1630	$\text{C}-\text{F}$	1400-1000

A.3 Tabla de Resultados

Tabla A.3.1. Resultados de la adsorción de cromo VI en 2 gramos de Quitosano-Zn.

Concentración Inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	%Remoción	Capacidad de adsorción [qe] (mg/g)
1	0,00	100,00	0,03
1	0,00	100,00	0,03
10	0,00	100,00	0,25
10	0,00	100,00	0,25
25	0,18	99,28	0,62
25	0,28	98,88	0,62
50	1,30	97,40	1,22
50	1,00	98,00	1,23
100	7,50	92,50	2,31
100	6,50	93,50	2,34
250	35,00	86,00	5,38
250	43,00	82,80	5,18
500	141,00	71,80	8,98
500	153,00	69,40	8,68
750	178,00	76,27	14,30
750	174,00	76,80	14,40

Tabla A.3.2. Resultados de la adsorción de cromo VI en 5 gramos de Quitosano–Zn.

Concentración Inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	%Remoción	Capacidad de adsorción [qe] (mg/g)
1	0,00	100,00	0,01
1	0,00	100,00	0,01
10	0,00	100,00	0,10
10	0,00	100,00	0,10
25	0,00	100,00	0,25
25	0,00	100,00	0,25
50	0,10	99,80	0,50
50	0,20	99,60	0,50
100	1,60	98,40	0,98
100	1,80	98,20	0,98
250	11,00	95,60	2,39
250	9,00	96,40	2,41
500	36,00	92,80	4,64
500	30,00	94,00	4,70
750	93,00	87,60	6,57
750	94,00	87,47	6,56

Tabla A.3.3. Resultados de la adsorción de cromo VI en 2 gramos de Quitosano–Cu.

Concentración Inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	%Remoción	Capacidad de adsorción [qe] (mg/g)
1	0,00	100,0	0,03
1	0,00	100,0	0,03
10	0,00	100,0	0,25
10	0,00	100,0	0,25
25	0,50	98,0	0,61
25	0,50	98,0	0,61
50	0,50	99,0	1,24
50	0,70	98,6	1,23
100	2,80	97,2	2,43
100	3,30	96,7	2,42
250	25,00	90,0	5,63
250	30,00	88,0	5,50
500	79,00	84,2	10,53
500	93,00	81,4	10,18
750	186,00	75,2	14,10
750	187,00	75,1	14,08

Tabla A.3.4. Resultados de la adsorción de cromo VI en 5 gramos de Quitosano–Cu.

Concentración Inicial (mg/L)	Concentración final (mg/L)	%Remoción	Capacidad de adsorción [qe] (mg/g)
1,00	0,00	100,00	0,01
1,00	0,00	100,00	0,01
10,00	0,00	100,00	0,10
10,00	0,00	100,00	0,10
25,00	0,00	100,00	0,25
25,00	0,00	100,00	0,25
50,00	0,00	100,00	0,50
50,00	0,00	100,00	0,50
100,00	3,00	97,00	0,97
100,00	2,00	98,00	0,98
250,00	5,00	98,00	2,45
250,00	8,00	96,80	2,42
500,00	33,00	93,40	4,67
500,00	28,00	94,40	4,72
750,00	73,00	90,27	6,77
750,00	84,00	88,80	6,66

A.4 Obtención de Quitina y Quitosano

El quitosano se extrae a partir del exoesqueleto de camarón, por un tratamiento con álcalis concentrado y caliente, con el objetivo de retirar la mayor cantidad de unidades acetilo de la estructura de este polímero.

A.4.1 Aparatos y Materiales

- a) Horno Precisión, temperatura 100 – 110°C
- b) Molino de tres velocidades, marca Kenwood.
- c) Balanza analítica Denver.
- d) Plancha de calentamiento con agitación y magneto.
- e) Bomba para filtrar al vacío.
- f) Mufla con una temperatura de 550 °C
- g) pH-metro Orión
- h) Erlenmeyer de 800 mL.

A.4.2 Reactivos

- a) Agua destilada.
- b) Solución de hidróxido de sodio al 0,5 %: Pesar 5 g de perlas de NaOH, diluirla en un balón de 1L y aforar con agua destilada. Guardar la solución en refrigeración en botella de polietileno.
- c) Solución de hidróxido de sodio al 3 %: Pesar 30 g de perlas de NaOH, diluir en un balón de 1L y aforar con agua destilada. Guardar la solución en refrigeración en botella de polietileno.
- d) NaClO.
- e) Solución de ácido clorhídrico al 2 N.
- f) Solución de hidróxido de sodio al 45 %: Pesar 450 g de perlas de NaOH, diluir en un balón de 1L y aforar con agua destilada. Se debe guardar la solución en refrigeración en botellas de polietileno.
- g) fenolftaleína.
- h) H₂SO₄ concentrado

A.4.3 Procedimiento

Para la obtención del quitosano se tienen los siguientes pasos:

a) Desproteínización

El caparazón de camarón se lava con agua y se seca en un horno en un rango de temperatura de 100-110 °C, por un tiempo de 2-3 horas. Posteriormente, se deja enfriar y se tritura.

Se pesan 120 g de caparazón triturado en un Erlenmeyer de 800 mL y se trata con 600 mL de NaOH al 0,5 %, calentándose a ebullición por un tiempo de 30 minutos con agitación constante. Luego se enfría y se separa el líquido por decantación para, posteriormente, recuperar y determinar el porcentaje de proteínas (paso d).

Se calienta el residuo sólido decantado con 300 mL de una solución de NaOH al 3 % por 10 minutos. Se enfría y se separa el líquido por decantación. Este paso se repite tres veces. El residuo sólido remanente se trata con 540 mL de NaClO, agitándolo por 30 minutos. Nuevamente, el líquido es separado por decantación. El sólido obtenido es la quitina.

b) Desmineralización

El residuo sólido obtenido en el paso anterior se trata con 300 mL de HCl 2 N a temperatura ambiente por 30 minutos aproximadamente. Luego se separa el líquido por decantación. El residuo sólido se lava con agua destilada, hasta que no se observa la efervescencia de la reacción $\text{CaCO}_3\text{-HCL}$, se seca y se pesa para determinar el porcentaje de producto obtenido (quitina).

La determinación del porcentaje de Quitina presente en los caparazones de camarón se realiza mediante la ecuación (1.3.b).

$$\% \text{Quitina} = (\text{g producto} / \text{g de caparazón}) * 100 \quad (\text{A.1})$$

c) Desacetilación

El principal criterio que diferencia al quitosano de la quitina es su solubilidad en soluciones de ácidos diluidas debida a la baja presencia del grupo acetil; además, la fracción de grupos NH_3^+ es suficientemente alta como para favorecer la solubilización del polímero.

La reacción de desacetilación de la quitina se describe en la siguiente figura:

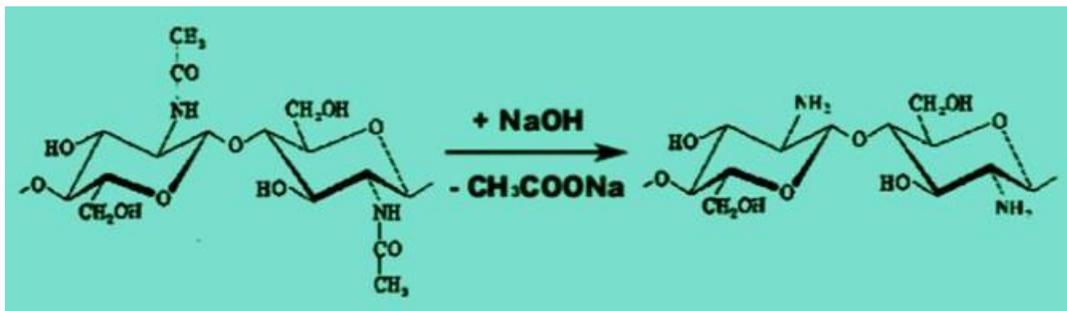


Figura A.1. Reacción de desacetilación de la quitina.

Para la desacetilación de la quitina, y así su transformación a quitosano, se empleó un medio fuertemente básico, con una solución de NaOH, se tratan porciones de 15 g de quitina obtenida con 750 mL de NaOH al 45 %, calentándolo a baño María a una temperatura de 100 °C por 30 minutos. El líquido se separa y seguidamente, el residuo se lava tres veces con agua destilada y se descarta el líquido por decantación.

Al lavar el residuo por cuarta vez, la mezcla se filtra al vacío y se agrega una gota de fenolftaleína al filtrado para comprobar que el líquido está neutro. Este lavado continúa hasta que el filtrado reaccione neutro a la fenolftaleína. Luego el residuo obtenido se seca y se pesa para determinar el porcentaje de Quitosano.

El cálculo del porcentaje de Quitosano presente en la Quitina sintetizada se realiza por medio de la ecuación (1.3.c).

$$\% \text{Quitosano} = (g \text{ producto} / g \text{ de caparazón}) * 100 \quad (\text{A.2})$$

En la Figura 35 se observa el flujograma de obtención del quitosano.



Figura A.2. Flujograma para la obtención del quitosano.