



APLICACIÓN DE QUITOSANO MODIFICADO EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE TENERÍAS

APPLICATION OF MODIFIED CHITOSAN IN TANNERY WASTEWATER TREATMENT

M.L. Romero-Sevilla¹, S.M. Sánchez-Cuadra¹ y M. Benavente Silva^{1,*}

¹ Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), Facultad de Ingeniería Química,
PO Box 5595, Managua, Nicaragua
* Martha.Benavente@fiq.uni.edu.ni

(recibido/received: 29-Agosto-2018; aceptado/accepted: 31-October-2018)

RESUMEN

En este estudio se comparó 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 aguas residuales de tenería. Este trabajo incluyó el estudio del pH de máxima capacidad de adsorción en un rango de 3 a 6 y el equilibrio de adsorción de Cr (VI) a diferentes concentraciones (de 1.0 a 750.0 mg/l) y diferentes masas de bio-adsorbentes modificados (5 y 2 g). Los resultados muestran que la adsorción del ion metálico en los dos bio-adsorbentes 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, mostró que en todos los casos hubo un mejor ajuste de los datos al modelo de Freundlich y que la capacidad máxima de adsorción fue alcanzada en el adsorbente Quitosano-Cu. Así también, los resultados indicaron que el adsorbente Quitosano-Cu fue más efectivo en la remoción de Cr VI de las aguas residuales de tenería con un 98%.

Palabras Claves: Cromo VI; Equilibrio de adsorción; Isotermas; pH de adsorción; Quitosano-Cu; Quitosano-Zn.

ABSTRACT

In this study, the adsorption capacity of chromium VI in copper-modified chitosan (Chitosan-Cu) and in zinc-modified chitosan (Chitosan-Zn), and its application in tannery wastewater were compared. This work included the study of the pH of maximum adsorption capacity in a range of 3 to 6 and the adsorption equilibrium of Cr (VI) at different concentrations (from 1.0 to 750.0 mg / l) and different masses of modified bio-adsorbents (5 and 2 g). The results showed that the adsorption of chromium VI in the two modified bioadsorbents depends strongly on the pH of the solution, where the highest percentage of chromium VI removal was reached at pH 3. The evaluation of the data Experiments of the adsorption equilibrium of Cr (VI) applying the Langmuir and Freundlich models shows that in all cases there was a better fit of the data to the Freundlich model and that the maximum adsorption capacity was reached in the Chitosan-Cu adsorbent. Also, the results indicated that the Chitosan-Cu adsorbent was more effective in the removal of Cr VI from tannery wastewater with 98%.

Keywords: Chromium VI; Adsorption equilibrium; Isotherms; pH of adsorption; Chitosan-Cu; Chitosan-Zn.

* Autor para la correspondencia

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 el cromo, en las aguas residuales de muchas industrias, las cuales son generalmente depositadas sin ningún tratamiento en los cuerpos de aguas naturales.

La industria curtiembre o ternera, 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) (Garcés y Coavas, 2012). Según la Organización Mundial de la Salud (2003), la máxima concentración de contaminantes de cromo para el consumo en el agua es de 0,05 mg/l, observándose que muchas industrias no cumplen con estos parámetros.

El cromo se encuentra en las aguas residuales de tenerías y en corrientes naturales en 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).

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 al., 2000; Dubey-Krishna et al., 2006, citados en Garcés 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 tales como el quitosano. Este bioadsorbente es un poli electrólito catiónico que muestra una gran eficiencia de remoción de cromo VI (Garcés y Coavas, 2012) y que cuenta con las bondades de ser inocuo para la salud humana y es biodegradable (Benavente, 2008).

Este biomaterial ha sido utilizado en su forma natural o modificada vía tratamientos físicos y/o químicos (Kurita, 2001). Los tratamientos para la modificación del quitosano tienen dos objetivos principales: mejorar las propiedades de adsorción del metal, y cambiar las propiedades de solubilidad del quitosano en agua o medio ácido. Esto incluye reacciones de sustitución, elongación de cadena (reticulación, copolimerización de injerto y redes de polímeros) y despolimerización (química, física y enzimática) (Harish Prashanth y Tharanathan, 2007 citado en Benavente, 2008).

En el trabajo realizado por Castro *et al.* (2013) se comparó la efectividad de remoción 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 el porcentaje de remoción fue de 94,33 %; mientras que la del quitosano sin modificar fue del 54,17 %.

En este estudio se llevó a cabo una comparación 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. Con la realización de esta investigación se pretendió extender el uso del quitosano modificado con el objetivo de remover cromo VI de las aguas residuales procedentes de tenerías.

2. METODOLOGÍA

2.1 Obtención del Quitosano

La obtención de quitosano a partir de la quitina constó de cuatro etapas (Figura 1). En la etapa de desacetilación, se agregaron 750 ml de Hidróxido de sodio (NaOH) al 50 % a 150 g de quitina contenida en un vaso de precipitado 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.

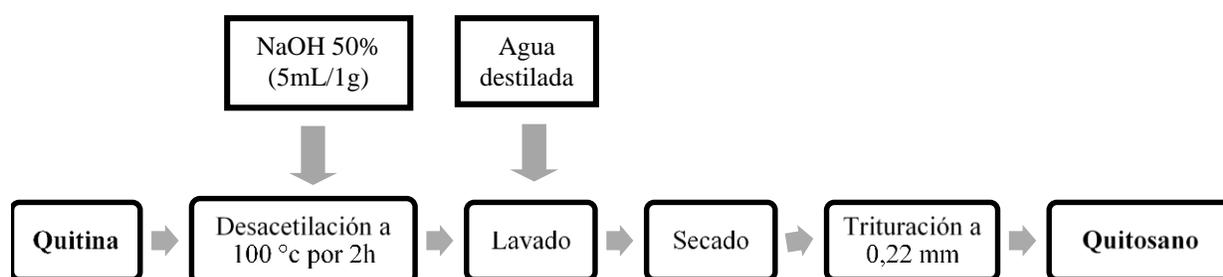


Figura 1. Esquema del proceso de obtención de quitosano a partir de quitina.

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

2.2 Modificación del Quitosano

Los dos adsorbentes modificados (Quitosano–Cu y Quitosano–Zn) se prepararon de la siguiente manera: se puso en contacto 1000 ml 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 (Castro *et al.*, 2013). Los dos productos fueron analizados por Espectroscopia Infrarroja.

2.3 Determinación del pH de máxima adsorción de Cr VI

El pH es un parámetro importante ya que afecta la adsorción de los metales pesados. El efecto del pH en la adsorción de Cr VI fue estudiado en un rango de 3 a 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 Cr VI fue de 50 mg/l para un volumen de disolución de 50 ml. A cada solución se le agregó 2 g (o 5 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±1°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.

2.4 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 de máxima adsorción. Las variables a evaluar fueron la masa de bioadsorbente modificado (2 y 5 g) y la concentración del ion metálico (1, 10, 20, 50, 100, 250, 500, 750 mg/l); manteniendo constantes los siguientes parámetros: temperatura ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), tamaño de partícula (0,22 mm), tiempo de agitación (3 h) y velocidad de agitación (450 rpm).

Los experimentos de adsorción se realizaron mediante procesos en discontinuo. A las diferentes soluciones de Cr VI, se les ajustó al pH de máxima adsorción con hidróxido de sodio (NaOH) 0,01 M. Posteriormente, se les agregó el bioadsorbente modificado (2 o 5 g) y se colocaron en un agitador magnético, durante un tiempo de 3 horas.

Al finalizar el proceso, la mezcla fue filtrada y a la solución se le determinó la concentración de Cr VI por Espectrofotometría Ultravioleta-Visible. Cada ensayo fue realizado por duplicado. La Capacidad de adsorción de cromo, q_e (mg/g), fue determinada por medio de la siguiente ecuación (Nghah y Kamari, 2005):

$$q_e = \frac{(C_o - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

Donde C_o es la concentración inicial del ion metálico en la solución (mg/l), C_{eq} 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 la isoterma de Freundlich (Ec.2) y de la isoterma de Langmuir (Ec.4). Para ello, se obtuvieron las gráficas de $\log q_e$ vs. $\log C_{eq}$ (ecuación linealizada de la isoterma de Freundlich (Ec.3)) y C_{eq}/q_e vs. C_{eq} (ecuación linealizada de la isoterma de Langmuir (Ec.5)). Así también, se aplicó el programa MATLAB para obtener los gráficos.

$$q_e = a_F C_{eq}^{b_F} \quad (2)$$

$$\log q_e = \log a_F + b_F \cdot \log C_{eq} \quad (3)$$

Donde a_F es la constante de la isoterma de Freundlich ($\text{mg}^{1-b_F} \cdot \text{l}^{b_F}/\text{g}$) y b es el exponente de Freundlich.

$$q_e = \frac{q_{e,max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (4)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{e,max}} C_{eq} + \frac{1}{q_{e,max} b} \quad (5)$$

Donde $q_{e,max}$ es la máxima capacidad de adsorción (mg/g) y b es la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir (l/mg).

2.5 Aplicación del Quitosano modificado en 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. A las muestras se les analizó: pH, temperatura (°C), conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$), potencial redox (mV), oxígeno disuelto (mg/l), y 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:

- (1) Filtración, para remover sólidos, pelo u otros elementos contaminantes.
- (2) Destrucción de la materia orgánica.

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°C hasta que la solución se puso clara y no se observó la aparición de vapores. Se continuó el calentamiento de la solución hasta sequedad y posteriormente, las sales solubles se redisolviaron en 15 ml de HNO_3 0,5% v/v. Después de enfriada la solución, esta fue transferida a un balón aforado de 50 ml y se llevó a la marca de aforamiento con una solución de HNO_3 0,5 % v/v. A la muestra tratada, se le determinó la concentración de Cr VI utilizando el método de la Difenilcarbazida.

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 filtró y se le determina la concentración de cromo a la solución. El Porcentaje de Remoción (%R) se determinó aplicando la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (6)$$

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

3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

3.1 Determinación del grado de desacetilación del Quitosano

Para la determinación del grado de desacetilación se usó el Espectro IR del quitosano mostrado en la Figura 2, el cual fue generado en 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 2, la banda de adsorción en la región de 3434 cm^{-1} es característico de la vibración de tensión del grupo O–H, el cual corresponde a una absorbancia de 0,197; mientras el pico agudo, debido a la vibración de flexión (estiramiento asimétrico) del grupo H–N–H, en la región de 1655 cm^{-1} , tiene un valor de absorbancia de 0,148.

El porcentaje de desacetilación se determinó usando la siguiente ecuación:

$$\%Desacetilación = 100 - \left(\frac{A_{1655}}{A_{3434}} \times 75,19 \right) \quad (7)$$

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

Al incluir los valores de absorbancia en la Ec.7, se obtiene:

$$\% \text{Desacetilación} = 100 - \left(\frac{0,148}{0,197} \times 75,19 \right) = 43,13 \quad (8)$$

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%. De acuerdo con Salazar Alpuche (2001), puede haber dos grados de desacetilación para el quitosano: *Quitosano de alto grado de desacetilación* y *Quitosano de bajo grado de desacetilación*: en este último, se considera que los grupos acetilo de la N-acetilglucosamina fueron parcialmente eliminados (35 %).

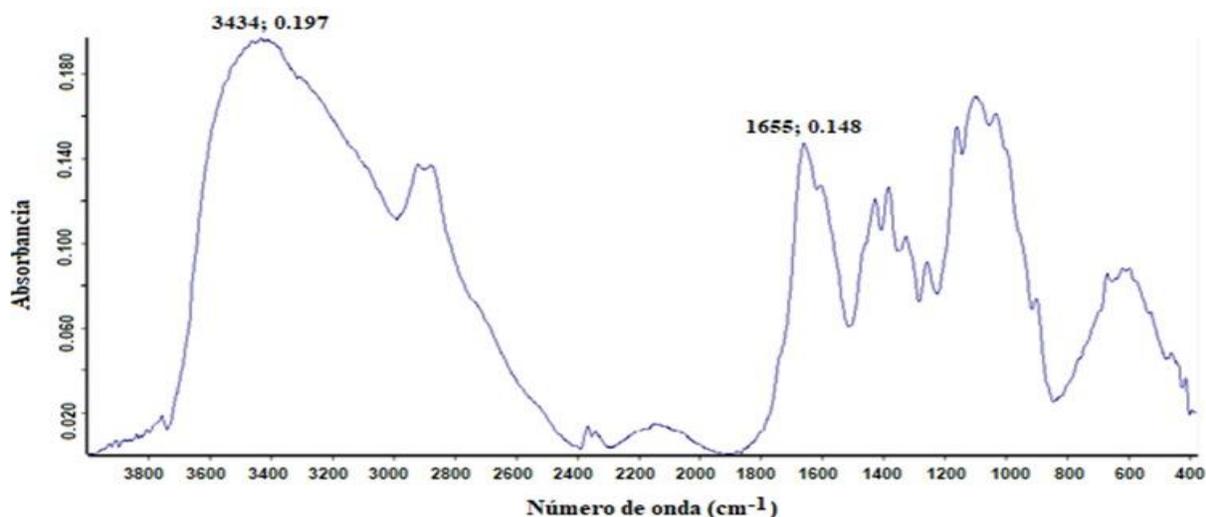


Figura 2. Espectro infrarrojo del quitosano producido a nivel de laboratorio.

3.2 Caracterización estructural del Quitosano modificado con Cu y con Zn

Los grupos funcionales presentes en el quitosano modificado con los iones Cu y los iones Zn fueron determinados usando los espectros de las Figuras 3 y 4, y comparándolos con el espectro del quitosano mostrado en la Figura 2.

El análisis del Espectro IR del quitosano (Figura 2) 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 cm^{-1} .

El espectro de la Figura 3 muestra la participación de los grupos funcionales –NH, –OH en el acomplejamiento. Estos grupos funcionales sufrieron modificaciones ante la presencia del Cu^{2+} , debido a que el nitrógeno del grupo amino tiene un par de electrones aislados 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 Cu^{2+} . Por su parte, la Figura 4(a) muestra una propuesta de la estructura del complejo a $\text{pH} > 5.8$ sugerida por Rhazi *et al.* (2002).

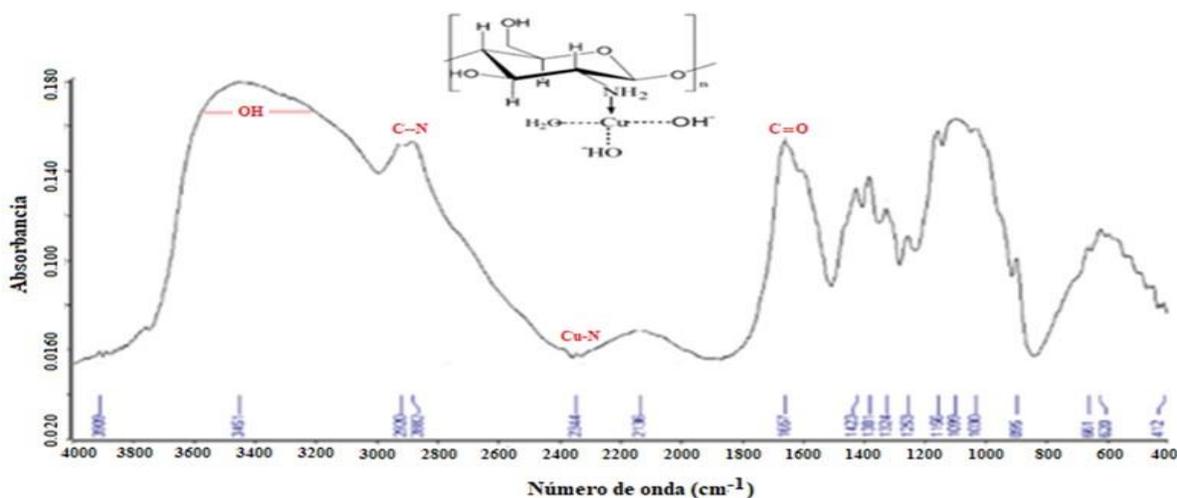


Figura 3. Espectro IR del adsorbente modificado Quitosano-Cu.



Figura 4. (a) Representación del complejo Quitosano-Cu (Rhazi *et al.*, 2002) y (b) Representación del complejo Quitosano-Zn.

En la Figura 5, que muestra el espectro del complejo quitosano-Zn, se observa un ligero desplazamiento en la banda de 3439 cm^{-1} . Esta banda está asociada al grupo funcional N-H que da origen a una vibración de tensión debido a la saturación del material con el Zn (II).

Así también, se observa que las bandas que se encuentran a 2918 y 2879 cm^{-1} disminuyeron ligeramente, éstas se relacionan a una vibración de tensión del grupo C-H, presente en la estructura del biopolímero. Aunque las bandas C-H no participan en la formación del complejo, su disminución puede atribuirse a una ecualización de la intensidad como se concluyó en un estudio efectuado por Miller y Wilkins (1952).

En la gráfica también se observa una ligera modificación de la banda situada en la región de $1640\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$, 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 un estudio efectuado por Wang, Du y Liu (2004).

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 un estudio efectuado por Wang, Zhou y Yu (2000). La interacción del ion Zn^{2+} con el quitosano (enlace amina-zinc-grupos hidroxilos) sugiere la estructura representada en la Figura 4(b).

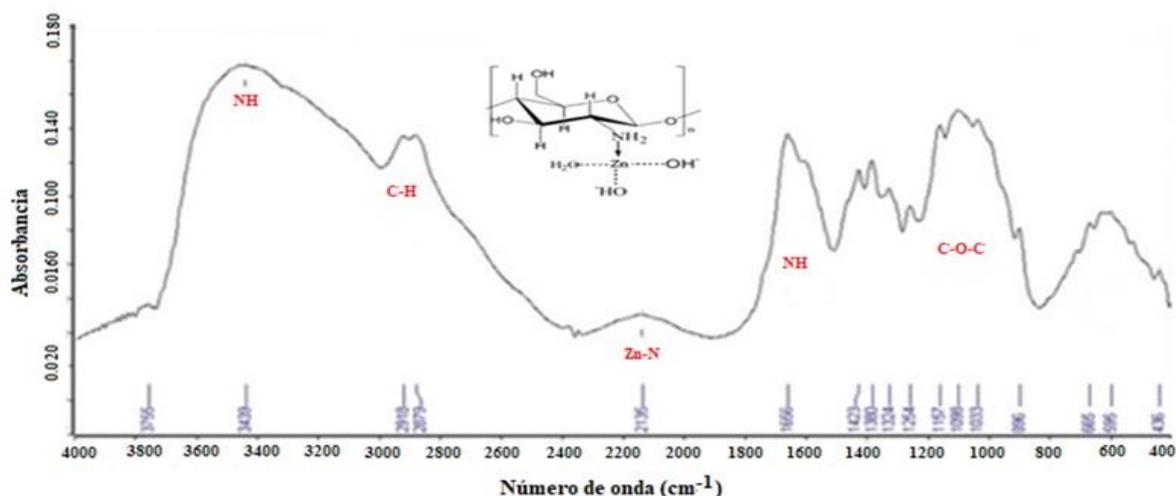
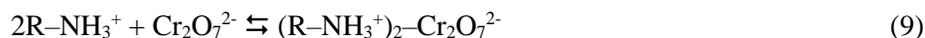


Figura 5. Espectro IR del adsorbente modificado Quitosano-Zn.

3.3 Adsorción del Cromo VI en el Quitosano modificado

El mecanismo de adsorción del oxi-anión presente en la solución de estudio y el quitosano modificado con el ion Cu^{2+} , ocurre por una interacción electrostática, así como se muestra en las ecuaciones sugeridas por Castro *et al.* (2013):



El análisis estructural del espectro IR de la Figura 6 indica que hay 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} que se atribuye a la interacción de anión dicromato con el grupo funcional NH_3^+ (amina II).

De igual manera que en el caso anterior, se sugiere que el mecanismo de adsorción del Cr VI y el quitosano modificado con el ion Zn^{2+} ocurre por una interacción electrostática, mediante la siguiente ecuación:



El análisis estructural del espectro IR para el complejo quitosano–zinc–ion dicromato (Figura 7), indica 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 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.

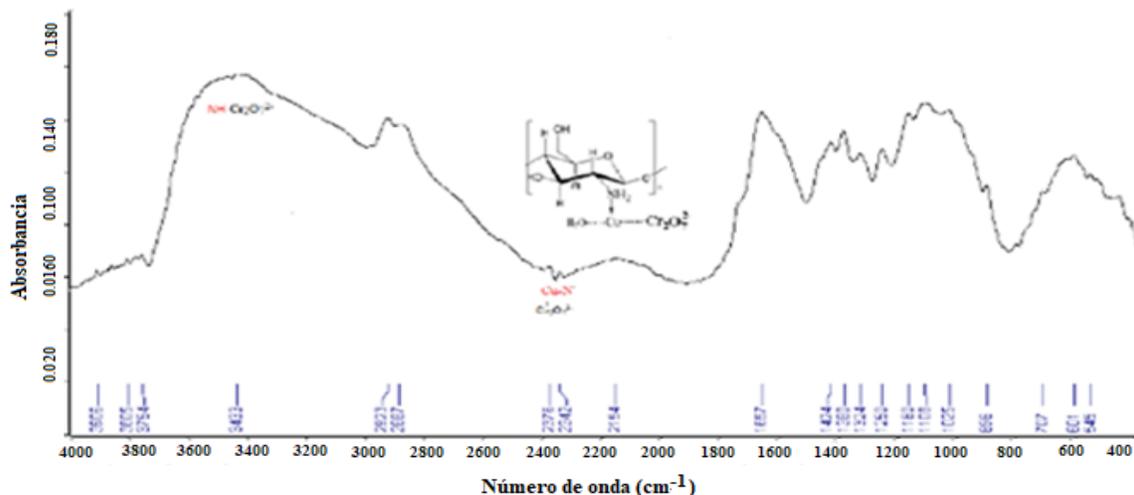


Figura 6. Espectro FTIR del Complejo Quitosano-Cu después de adsorber Cr (VI) en forma de anión dicromato.

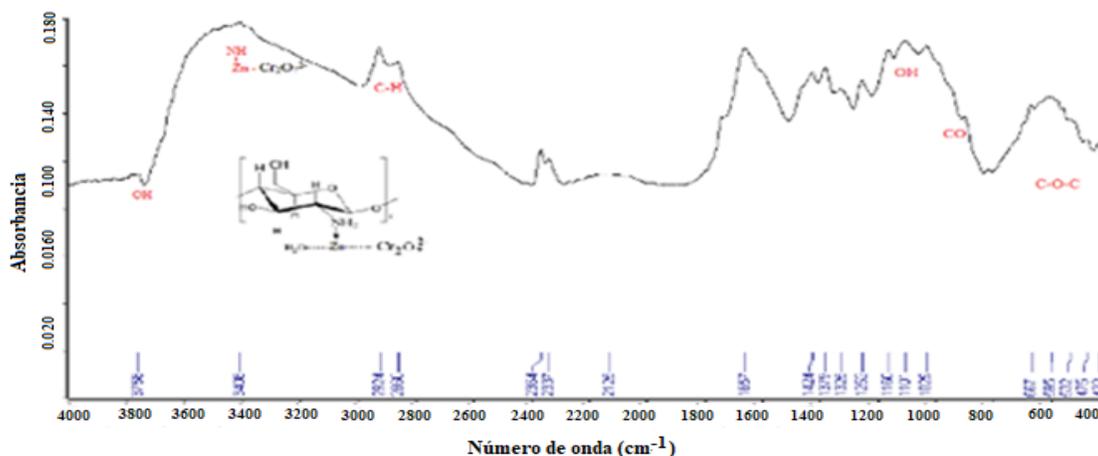


Figura 7. Espectro FTIR del Quitosano-Zn después de adsorber el anión dicromato.

3.4 Influencia del pH en la adsorción de Cr VI

La estimación del pH para la mayor adsorción de los iones metálicos en el quitosano es importante, ya que el pH afecta la carga superficial del adsorbente, el grado de ionización y la especiación del metal en la solución. Así también, es un factor que determina la fijación de los iones metálicos en el adsorbente.

En el caso de la adsorción de Cr VI, los resultados experimentales graficados en la Figura 8 (a) indican que, en el rango de trabajo (de 3 a 6), la máxima adsorción del ion se obtuvo a un valor de pH 3 para ambos bioadsorbentes modificados, observándose que el mayor porcentaje de remoción fue 97,6 % para el Quitosano–Zn y 98,0 % para el Quitosano–Cu.

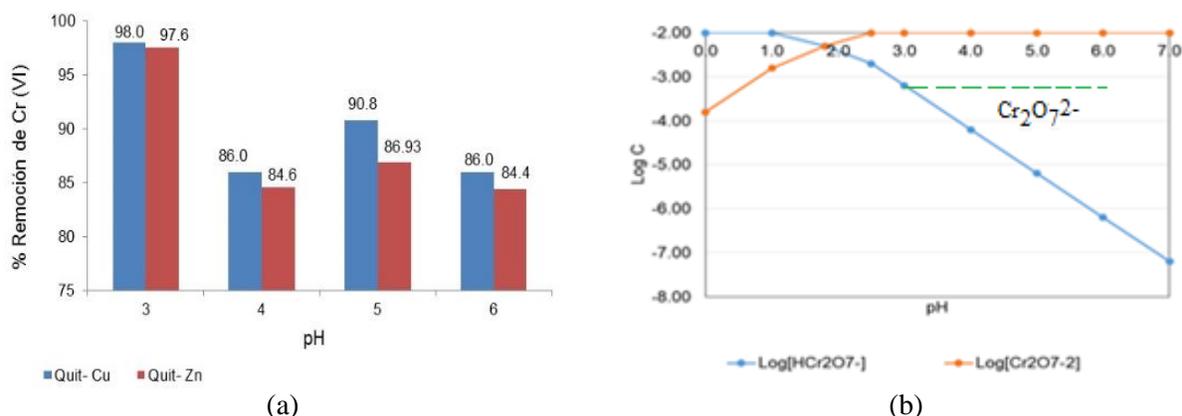
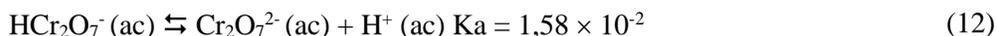


Figura 8. (a) Remoción de Cr VI en función del pH por el material adsorbente modificado Quitosano–Cu (Quit-Cu) y Quitosano–Zn (Quit-Cu). (b) Diagrama de especiación del cromo (VI) en dependencia del pH.

De acuerdo a Tejada, Villabona y Garcés (2015) el mecanismo de adsorción del cromo depende del pH y de la especiación de sus iones en solución y, según sus estudios, el Cr VI siempre aparece en su forma aniónica. Por otro lado, Shiener y Volesky (1996) aseveran que la mayoría de los aniones se absorben mejor en un rango de pH entre 2 y 4.

Para determinar la especie predominante de cromo VI en las soluciones de trabajo, con una concentración de dicromato de potasio de $4,8 \times 10^{-4}$ mol/L ($\text{Log } C = -3,3$), se elaboró un diagrama logarítmico de concentración ($\text{Log } C$) en función del pH (Figura 8(b)). Para elaborar este diagrama se consideró el siguiente equilibrio ácido-base (Christian, 2009):



La Figura 8(b) muestra que en el rango de pH de 3 a 6, y un $\text{Log } C = -3,3$ (línea punteada), la especie predominante del cromo VI es el anión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), lo que explica la mayor adsorción a pH 3 debido a la atracción electrostática del anión con el ion metálico (Cu^{2+} y Zn^{2+}) y con el grupo amino NH_3^+ .

3.5 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 una masa de adsorbente modificado de 2 y 5 g, en un rango de concentración de 1 mg/l a 750 mg/l. La Figura 9 muestra el porcentaje de remoción en función de la concentración inicial del ion Cr VI, el cual fue calculado usando la Ec.6.

Los 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 anión.
- Al incrementar la concentración del cromo VI en la solución acuosa, se disminuye el porcentaje de remoción, ya que los sitios activos de adsorción se van saturando con el anión.
- Independientemente del tipo de adsorbente, los porcentajes de remoción estuvieron en un rango del 100 %, a bajas concentraciones, al 76 %. a altas concentraciones.

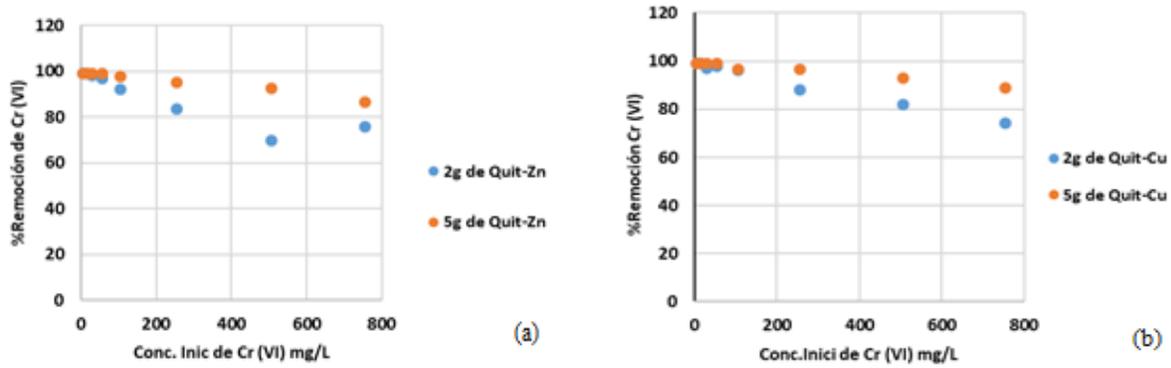
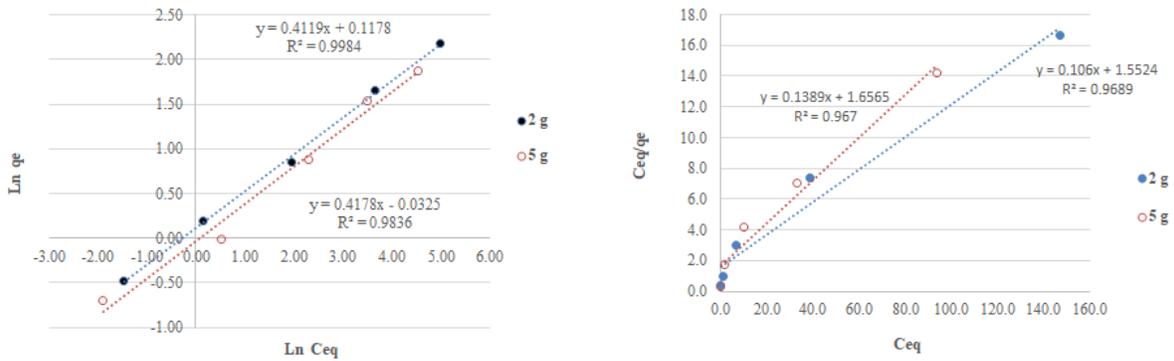


Figura 10. Influencia de la masa de bioadsorbente en el porcentaje de remoción de cromo VI con (a) Quitosano-Zn y (b) Quitosano-Cu.

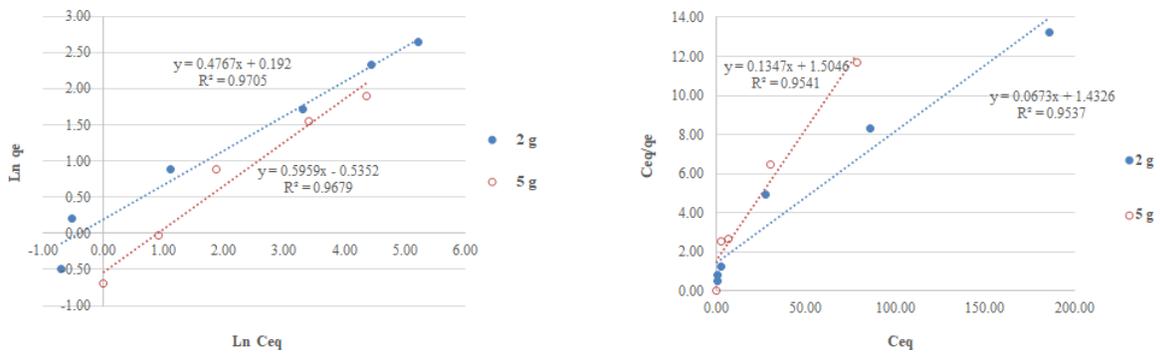
3.6 Determinación de las isothermas de adsorción de Cr VI en Quitosano-Zn y Quitosano-Cu

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción del ion dicromato en ambos bio-adsorbentes, con una masa de 2 g y 5 g, fueron evaluados utilizando las ecuaciones linealizadas de los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich. En las Figuras 11 se muestran los gráficos obtenidos.



(a) Ecuación linealizada de la isoterma de Freundlich en Quitosano-Zn

(b) Ecuación linealizada de la isoterma de Langmuir en Quitosano-Zn



(a) Ecuación linealizada de la isoterma de Freundlich en Quitosano-Cu

(b) Ecuación linealizada de la isoterma de Langmuir en Quitosano-Cu

Figura 11. Aplicación de los modelos de Freundlich y Langmuir a los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr VI en Quitosano-Zn y en Quitosano-Cu, a diferentes masas de adsorbente.

De acuerdo al ajuste lineal de las isothermas de Freundlich y Langmuir mostrados en los gráficos de las Figuras 11, se observa que en todos los casos el coeficiente de correlación (R^2) fue mayor para el modelo de Freundlich. Esto indica que 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.

Estos resultados implican que la adsorción de cromo VI en ambos bioadsorbentes, se produce en multicapas, es decir que las 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. En la Figura 12 se presenta el ajuste de los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr VI en Quitosano-Cu y en Quitosano-Zn a los modelos de Freundlich y Langmuir.

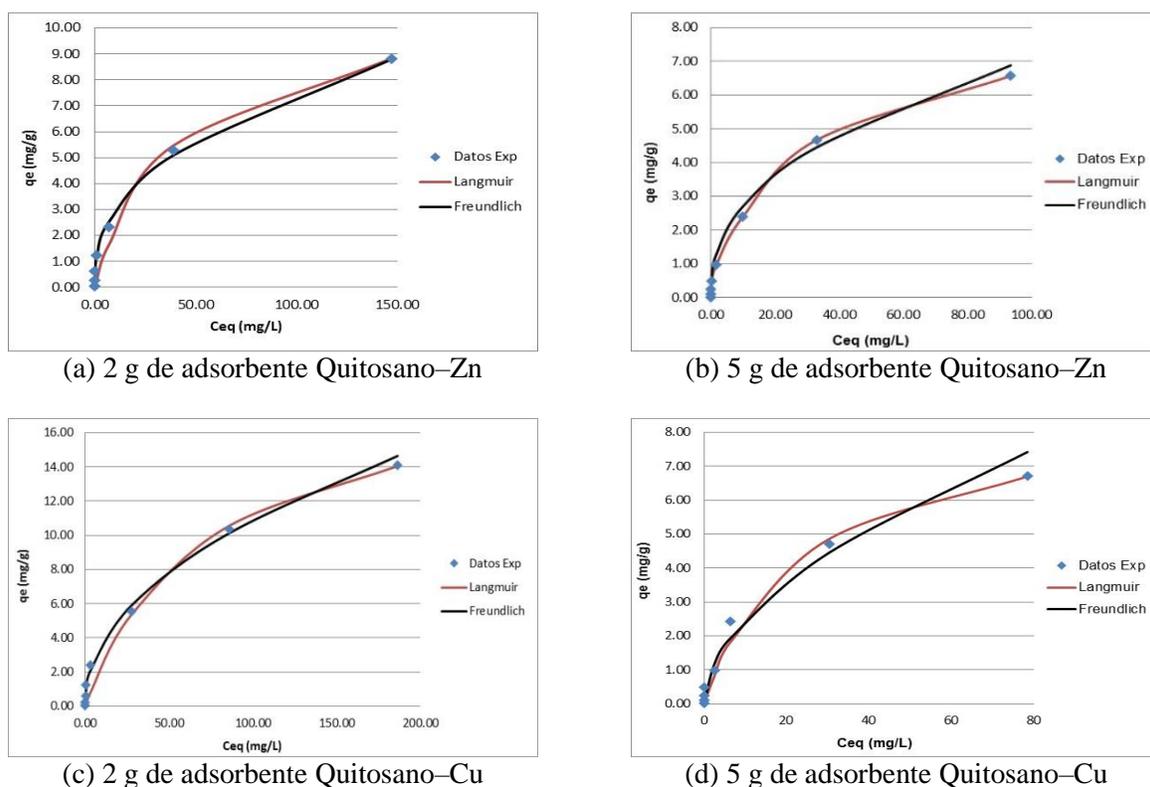


Figura 12. Ajuste de los datos experimentales del equilibrio de adsorción de Cr VI en Quitosano-Zn y en Quitosano-Cu a los modelos de Freundlich y Langmuir.

En la Tabla 1 se muestran 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). 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 1. Parámetros de la isoterma de Freundlich y Langmuir para la adsorción de Cr VI en el Quitosano–Zn y Quitosano–Cu.

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

3.6 Adsorción de Cromo hexavalente con Quitosano–Cu y Quitosano–Zn, aplicado a aguas residuales de una industria de tenería.

La Tabla 2 presenta 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 bio-adsorbentes modificados.

Tabla 2. 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

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

4. CONCLUSIONES

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).

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.

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.

AGRADECIMIENTOS

Al cuerpo Docente y Administrativo de la Facultad de Ingeniería Química por haber sido una excelente guía educativa. A la UNI y la Dirección de Bienestar Estudiantil (DBE) por el apoyo financiero para el desarrollo de este trabajo.

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	[(mg/g) (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	Coefficiente de correlación <1	–

REFERENCIAS

- Benavente, M. (2008). Adsorption of Metallic Ions onto Chitosan: Equilibrium and Kinetic Studies. Licenciante Thesis, KTH Chemical Science and Engineering, Stockholm, Sweden.
- 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), Ni (II) y Cr (VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre. *Revista Nexo* 26(02), 56-68.
- Christian, G. D., (2009). Química Analítica, Capítulo Siete: Equilibrio Ácido-Base. Traducido de la 6ta Edición, México: Mc Graw Hill/Interamericana Editores, 255-259.
- Garcés, L. y 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.
- Kurita, K. (2001). Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Progress in Polymer Science* 26(9), 1921-1971.
- Miller, F. A. y Wilkins, C. H. (1952). Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical Chemistry* 24(8), 1253-1294.
- Ngah W.S. y Kamari A., (2005). Adsorption behavior of Fe (II) and Fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Bioresource Technology* 96, 443-450.
- Organización Mundial de la Salud (OMS). (2003). Guías para la calidad del agua potable. Recuperado de http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf
- 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. *Polymer*, 43(4), 1267-1276.
- Salazar Alpuche, R. Y. (2001). Elaboración de complejos polielectrolitos a partir de quitosana-pectina y su aplicación en tecnología ambiental. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, pp. 26.
- Shiewer, S. y Volesky, B. (1996) Modeling Multi-Metal Ion Exchange in Biosorption. *Environmental Science & Technology*, 30(10), 2921-2927.
- Tejada, C., Villabona, A., y Garcés, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Techno Lógicas*, 18(34), 109-123.
- Wang, A., Zhou, J. y Yu, X. (2000). Coordination of fully deacetylated chitosan with Zn (II) ions. *Acta Polymeric Sinica*, 6.
- Wang, X., Du, Y. y Liu, H. (2004). Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan-Zn complex. *Carbohydrate Polymers*, 56(1), 21-26.

SEMBLANZA DE LOS AUTORES



Martha Benavente: se graduó de Licenciada en Química en la UNAN-León, en 1987. Obtuvo el grado de MSc en Ingeniería Química en la Universidad de Chile, en 2005 y el grado de MPhil en Ingeniería Química en el Real Instituto Tecnológico (KTH) de Suecia, en 2008. Sus intereses de investigación incluyen: procesamiento de biopolímeros a partir de crustáceos, remoción de metales pesados de aguas naturales y residuales. Profesor Titular y actualmente Jefe del Departamento de Química de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería.



Maryan Romero: egresó de la carrera de Ingeniería Química en el año 2015. En abril de 2018 optó por el título de Ingeniero Químico con el tema de investigación: “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”.



Salvador Sánchez: egresó de la carrera de Ingeniería Química en el año 2015. En abril de 2018 optó por el título de Ingeniero Químico con el tema de investigación: “Estudio Comparativo de la Aplicación de Quitosano Modificado con Cobre y con Cinc, para la Adsorción de Cromo Hexavalente”.