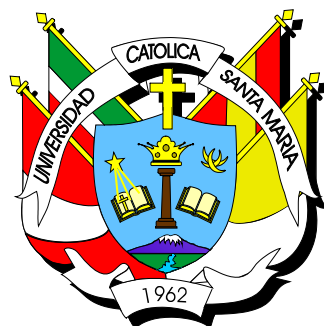


UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas

Programa Profesional de Ingeniería Biotecnológica



“Optimización del proceso de adsorción de Hierro Total con quitina nativa de Emerita analoga “muy muy”, mediante análisis factorial.”

Tesis presentada por la Bachiller:

Tejada Sánchez, Kerly Francesca

Para optar el título profesional de

INGENIERA BIOTECNÓLOGA

Asesor:

Dr. José Villanueva Salas

AREQUIPA - PERÚ

2014

Dedicatoria

En primer lugar agradezco a Dios, por haber guiado mis pasos hasta esta etapa tan importante para mi vida tanto profesional como personal y asegurarme que la guerra estaba más que ganada.

Francisco Guido Tejada Toranzo:

Que con tanto esfuerzo y sacrificio me brindaste la oportunidad de estudiar para ser alguien en la vida.

Gracias papito.

Mariela Emilia Sánchez Bravo:

Sin tu amor, paciencia, compromiso y apoyo en mi vida y a lo largo de la carrera no lo hubiera logrado.

Gracias mami.

Guido Junior y Doménica Mariela Tejada Sánchez:

Por creer siempre en mí, darme ánimos cuando los necesitaba y no dejarme sola.

Gracias hermanos.

Carlos Javier Alpaca Fernández:

Por tu apoyo incondicional, cariño, comprensión y por nunca dejar que me rindiera, tú lo puedes todo.

Gracias Amor.

Derenisse Dávila, Idris Cáceres y Rosario Benegas:

Siempre estuvieron conmigo en todo momento, que compartieron mis penas y alegrías, que fuimos avanzando y superando juntas todas las etapas de este proceso y lo mejor es que todo fue divertido y más fácil a su lado.

Gracias Amigas.

Doctor José Villanueva Salas:

Por su tiempo y dedicación durante el desarrollo de toda mi tesis.

Gracias Doc.

A mi Toño y Rommy que con su angelical presencia hicieron más fácil el camino y a todos mis primos y tíos.

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

Muchas Gracias.



No te rindas lo mejor está por venir... Dios

INCIDE

CAPITULO I	V
INTRODUCCIÓN	V
OBJETIVOS	VII
HIPÓTESIS	VIII
VARIABLES E INDICADORES	IX
CAPÍTULO II	1
MARCO TEÓRICO	1
2.1. Hierro.	1
2.1.1. Propiedades Fisicoquímicas del Hierro.	3
2.1.2. Toxicidad.	5
2.1.2.1. Efectos del Hierro sobre la Salud.	6
2.1.2.2. Efectos Ambientales del Hierro.	6
2.2. Biopolímeros.	7
2.3. Quitina.	8
2.3.1. Fuentes de Quitina.	11
2.3.1.1. Quitina Nativa en la Naturaleza.	11
2.3.1.2. Quitina de Crustáceos.	13
2.4. <i>Emerita analoga</i> “muy muy”.	15
2.4.1. Morfología.	16
2.5. Aplicaciones.	19
2.6. Aspectos de La Adsorción.	22
2.7. Cinética de Adsorción.	24
2.8. Isoterma de Adsorción.	27
2.9. Equilibrio de Adsorción.	28
2.10. Adsorción con Quitina para la Remoción de Metales Pesados.	34
2.11. Diseños Factorial.	36
2.12. Perspectivas Futuras.	38
CAPÍTULO III	39
MATERIALES Y MÉTODOS	39
3.1. Lugar de Ejecución.	39
3.2. Materiales	39
3.3. Métodos.	41
3.3.1. Recolección del Adsorbente.	41
3.3.2. Preparación del Adsorbente.	41
3.3.3. Preparación de la Curva de Calibración.	43
3.3.4. Validación del Método.	45

3.3.4.1. Linealidad.	45
3.3.4.2. Precisión.	48
3.3.4.3. Determinación de los Límites de Detección y Cuantificación.	48
3.3.5. Proceso de Adsorción de Hierro Total con Quitina Nativa.	50
3.3.6. Determinación del Hierro Total.	52
3.3.7. Determinación de la Cantidad De Hierro (II) Y Hierro (III) en el Tiempo.	52
3.3.8. Determinación de la Cinética De Adsorción.	53
3.3.8.1. Modelo Matemático de Primer Orden.	54
3.3.8.2. Modelo Matemático de Segundo Orden.	54
3.3.9. Determinación de la Isotherma de Adsorción para el Hierro Total con Quitina Nativa.	55
3.3.9.1. Modelo de Isotherma Freundlich.	56
3.3.9.2. Modelo de Isotherma Langmuir.	56
3.3.10. Diseño Factorial para la Optimización del Proceso de Adsorción de Hierro Total con Quitina Nativa.	57
3.4. Flujograma de Actividades.	62
CAPÍTULO VI	63
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
4.1. Recolección y Preparación de la Muestra.	63
4.2. Resultados de la Curva de Calibración.	63
4.3. Validación del Método.	66
4.3.1. Linealidad.	66
4.3.2. Precisión.	68
4.3.3. Determinación de los Límites de Detección y Cuantificación.	69
4.4. Resultado del Proceso de Adsorción de Hierro Total con Quitina Nativa de los Exoesqueletos de <i>Emerita analoga</i> “Muy Muy”.	71
4.5. Resultado de la Cantidad de Hierro (II) y Hierro (III) en el Tiempo.	72
4.6. Resultados de la Cinética de Adsorción.	76
4.6.1. Modelo Matemático de Primer Orden.	77
4.6.2. Modelo Matemático de Segundo Orden.	81
4.7. Resultados de las Isothermas de Adsorción.	85
4.7.1. Modelo de Isotherma de Freundlich.	88
4.7.2. Modelo de Isotherma de Langmuir.	89
4.8. Análisis del Diseño Factorial.	93
4.8.1. Resultados de la Eficiencia del Proceso de Remoción (%).	93
4.8.2. Resultado de los Parámetros Estadísticos para un diseño de 2 ⁴ .	95
4.8.3. Ecuación del Modelo.	95
4.8.4. Resultado del Test de Student.	96
4.8.5. Análisis de la Varianza (ANOVA).	97
4.8.6. Adecuación del Modelo.	98
4.8.7. Resultado de los Efectos Significativos de las Variables en el Proceso de Adsorción.	102
4.8.8. Gráfica de Superficie de Respuesta Tridimensional y de Contorno.	104

4.8.9. Optimización de Respuesta (valores óptimos).	109
CAPÍTULO IV	X
CONCLUSIONES	X
RECOMENDACIONES	XIII
BIBLIOGRAFÍA	XIV
ANEXOS	



ÍNDICE DE FIGURAS

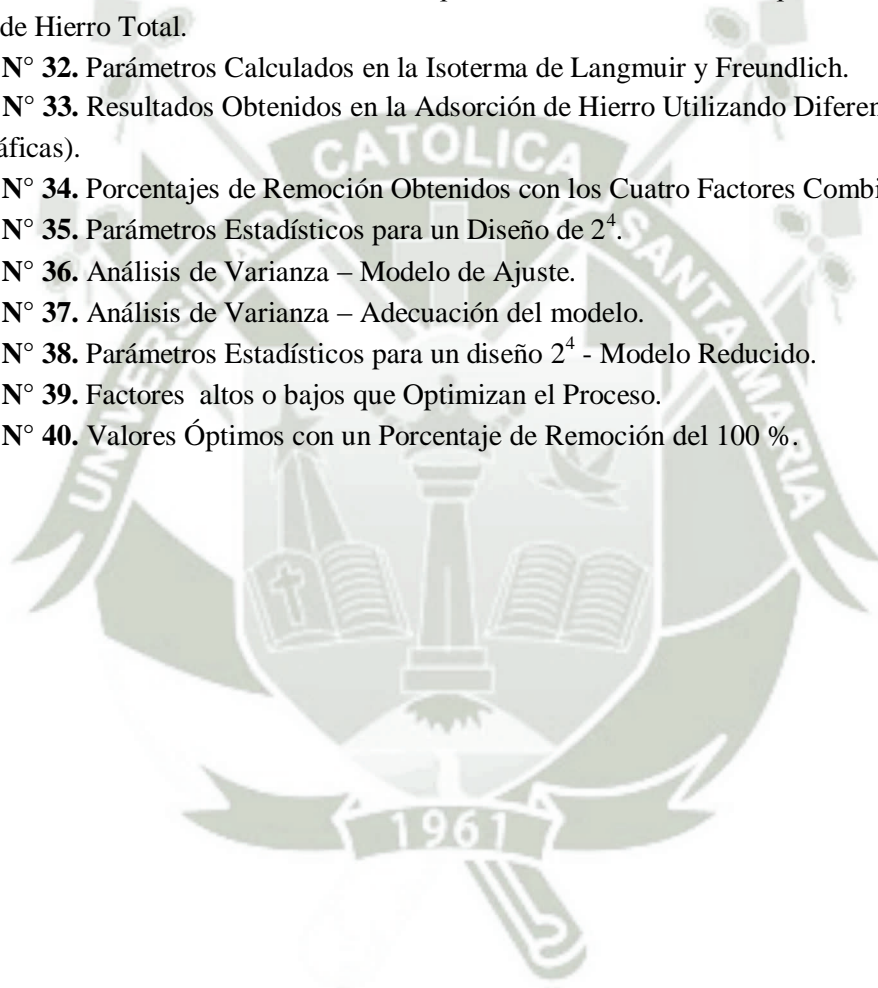
FIGURA N° 1. Reacción Reversible de Oxidación Reducción.	1
FIGURA N° 2. Potencial del sistema Fe(III) / Fe(II) ante los cambios de pH.	4
FIGURA N° 3. Estructuras Químicas de: (A) Quitina, (B) Quitosana, (C) Celulosa.	9
FIGURA N° 4. Pasos elementales en la obtención del quitosano.	10
FIGURA N° 5. Relación Estructural entre la Quitina, el Quitosano y el Quitano.	11
FIGURA N° 6. Ruta Biosintética de la Quitina.	12
FIGURA N° 7. <i>Emerita analoga</i> “muy muy”.	15
FIGURA N° 8. Abdomen de <i>Emerita analoga</i> (extremo posterior en vista frontal).	17
FIGURA N° 9. Etapa del desarrollo de la <i>Emerita analoga</i> , “muy muy”.	18
FIGURA N° 10. Gráfica del Modelo Langmuir, Freundlich y Lineal.	29
FIGURA N° 11. Gráfica del Modelo Langmuir.	31
FIGURA N° 12. Adsorción química Modelo Langmuir.	32
FIGURA N° 13. Gráfica del Modelo Freundlich.	33
FIGURA N° 14. Picadora Moulinex.	42
FIGURA N° 15. Tamiz con un tamaño de 150 μm y tamiz con un tamaño de 850 μm	42
FIGURA N° 16. Espectrofotómetro UV-VIS AGILENT CARY 60.	44
FIGURA N° 17. Jar Test.	51
FIGURA N° 18. Portafiltro para Jeringa de Polipropileno de 13 mm.	52
FIGURA N° 19. Quitina Nativa proveniente de los Exoesqueletos de la <i>Emerita analoga</i> “muy muy” de 150 μm (Izquierda) y 850 μm (Derecha).	63
FIGURA N° 20. Reacción Química del Hierro (II) con la 1, 10 Fenantrolina Monohidratada. ¹	64
FIGURA N° 21. Soluciones estándares o patrones para la Curva de Calibración.	64
FIGURA N° 22. Curva de Calibración del Hierro.	66
FIGURA N° 23. Proceso de Adsorción con el Jar Test.	71
FIGURA N° 24. Gráfico de Barras del Porcentaje de Hierro (II)/(III) a un pH de 3.5.	74
FIGURA N° 25. Gráfico de Barras del Porcentaje de Hierro (II)/(III) a un pH de 4.5.	75
FIGURA N° 26. Predominancia de especies de Hierro en función del pH.	76
FIGURA N° 27. Cinética de Primer Orden a una Concentración de Hierro Total de 4 mg/L.	78
FIGURA N° 28. Cinética de Primer Orden a una Concentración de Hierro Total de 20 mg/L.	79
FIGURA N° 29. Cinética de Segundo Orden a una concentración de Hierro Total de 4 mg/L.	82
FIGURA N° 30. Cinética de Segundo Orden a una concentración de Hierro Total de 20 mg/L.	83
FIGURA N° 31. Influencia de las Concentraciones de Hierro Total en la Capacidad de Adsorción “ q_1 ” y “ q_2 ” (mg Fe/g quitina nativa).	85
FIGURA N° 32. Modelo de Freundlich para la Adsorción de Hierro Total utilizando como adsorbente los exoesqueletos de <i>Emerita analoga</i> “muy muy” (quitina nativa).	88
FIGURA N° 33. Modelo de Langmuir para la Adsorción de Hierro Total utilizando los Exoesqueletos de <i>Emerita analoga</i> “muy muy” (quitina nativa).	89

FIGURA N° 34. Comparación del Modelo de Freundlich y Langmuir para la Adsorción de Hierro Total utilizando como adsorbente quitina nativa.	92
FIGURA N° 35. Principales efectos en el Porcentaje de Remoción.	94
FIGURA N° 36. Diagrama de Pareto de los Efectos Estandarizados sobre la Eficiencia de la Remoción de Hierro Total.	96
FIGURA N° 37. Interacción entre los Efectos para el Porcentaje Adsorbido.	100
FIGURA N° 38. Gráfico de Probabilidad Normal para la Remoción de Hierro Total.	101
FIGURA N° 39. Superficie de respuesta Tridimensional de pH y Dosis de quitina nativa, en relación al % de Remoción de Hierro Total.	105
FIGURA N° 40. Gráfica de Contornos de la Superficie de factores altos y bajos de pH y Dosis de quitina nativa, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.	105
FIGURA N° 41. Superficie de Respuesta Tridimensional de pH y Concentración, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.	106
FIGURA N° 42. Gráfica de Contornos de la Superficie de factores altos y bajos de pH y Concentración, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.	106
FIGURA N° 43. Superficie de Respuesta Tridimensional de Dosis y Tamaño, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.	107
FIGURA N° 44. Gráfica de Contornos de la Superficie de factores altos y bajos de Dosis y Tamaño de Partícula, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.	107
FIGURA N° 45. Superficie de Respuesta Tridimensional de Concentración y Tamaño de Partícula, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.	108
FIGURA N° 46. Gráfica de Contornos de la Superficie de factores altos y bajos de Concentración y Tamaño de Partícula, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.	108

ÍNDICE DE TABLAS

32 TABLA N° 1. Algunas Propiedades Químicas del Hierro.	5
TABLA N° 2. Composición Química de algunas Fuentes de Materia Prima para la Obtención de la Quitina/Quitosano.	14
TABLA N° 3. Preparación de Soluciones.	44
TABLA N° 4. Parámetros del Proceso de Adsorción.	51
TABLA N° 5. Factores Altos y Bajos.	58
TABLA N° 6. Principales Efectos para el Análisis del Diseño Factorial.	58
TABLA N° 7. Datos para la Cuantificación de Hierro Total.	65
TABLA N° 8. Datos de la Pendiente o linealidad.	66
TABLA N° 9. Datos de la Variable Independiente o de Proporcionalidad.	67
TABLA N° 10. Valores Orientativos del Coeficiente de Variación para la Repetitividad del Método.	68
TABLA N° 11. Absorbancias Obtenidas del Proceso de Adsorción a una Concentración de 4 mg/L de Hierro Total.	72
TABLA N° 12. Absorbancias obtenidas del proceso de adsorción a una concentración de 20 mg/L de Hierro Total.	72
TABLA N° 13. Concentración de Hierro Total para un pH 3.5.	73
TABLA N° 14. Concentración de Hierro (II) sin hidroxilamina para pH 3.5.	73
TABLA N° 15. Porcentaje de Hierro (II) y de Hierro (III) a diferentes rangos de tiempo a pH 3.5.	73
TABLA N° 16. Concentración de Hierro Total para un pH 4.5.	74
TABLA N° 17. Concentración de Hierro (II) sin hidroxilamina para pH 4.5.	74
TABLA N° 18. Porcentaje de Hierro (II) y de Hierro (III) a diferentes rangos de tiempo a pH 4.5.	75
TABLA N° 19. Resultados Experimentales y Teóricos del Proceso de Adsorción de Hierro Total, según el Modelo Matemático de Primer Orden a una Concentración de 4 mg/L.	77
TABLA N° 20. Resultados Experimentales y Teóricos del Proceso de Adsorción de Hierro Total, según el Modelo Matemático de Primer Orden a una Concentración de 20 mg/L.	78
TABLA N° 21. Parámetros Calculados en el Modelo Matemático de Primer Orden con todas las Concentraciones de Hierro Total.	79
TABLA N° 22. Resultados del Proceso de Adsorción de Hierro Total con los Exoesqueletos de <i>Emerita analoga</i> “muy muy” (quitina nativa), según el Modelo de Primer Orden, Correspondiente a los Coeficientes de Determinación “R ² ”	80
TABLA N° 23. Resultados Experimentales y Teóricos en el Proceso de Adsorción de Hierro Total utilizando el Modelo Matemático de Segundo Orden a una Concentración de 4 mg/L.	81
TABLA N° 24. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de Hierro Total utilizando el Modelo Matemático de Segundo Orden a una concentración de 20 mg/L.	82
TABLA N° 25. Parámetros Calculados en el Modelo Matemático de Segundo Orden con todas las Concentraciones de Hierro Total.	83

TABLA N° 26. Resultados del Proceso de Adsorción encontrados en los Modelos Matemáticos de Primer y Segundo Orden.	84
TABLA N° 27. Resultado de las Cantidades de Hierro Total Adsorbidas por cada tiempo en estudio “ q_t ” obtenidas a partir de todas las Concentraciones de Hierro Total.	87
TABLA N° 28. Resultados Obtenidos en la Isoterma de Freundlich a Diferentes Concentraciones de Hierro Total (4, 5, 7, 10, 15, 17 y 20 ppm).	88
TABLA N° 29. Resultados Obtenidos en la Isoterma de Langmuir a Diferentes Concentraciones de Hierro Total (4, 5, 7, 10, 15, 17 y 20 ppm).	89
TABLA N° 30. Parámetros del Factor Constante de Separación Adimensional “ R_L ”.	90
TABLA N° 31. Valores de la Constante de Separación adimensional “ R_L ” para las Concentraciones Iniciales de Hierro Total.	90
TABLA N° 32. Parámetros Calculados en la Isoterma de Langmuir y Freundlich.	91
TABLA N° 33. Resultados Obtenidos en la Adsorción de Hierro Utilizando Diferentes Adsorbentes (bibliográficas).	92
TABLA N° 34. Porcentajes de Remoción Obtenidos con los Cuatro Factores Combinados.	93
TABLA N° 35. Parámetros Estadísticos para un Diseño de 2^4 .	95
TABLA N° 36. Análisis de Varianza – Modelo de Ajuste.	97
TABLA N° 37. Análisis de Varianza – Adecuación del modelo.	98
TABLA N° 38. Parámetros Estadísticos para un diseño 2^4 - Modelo Reducido.	100
TABLA N° 39. Factores altos o bajos que Optimizan el Proceso.	109
TABLA N° 40. Valores Óptimos con un Porcentaje de Remoción del 100 %.	109



ÍNDICE DE ECUACIONES

(Ec. 1) Ecuación de Primer Orden	25
(Ec. 2) Ecuación de Segundo Orden.	25
(Ec. 3) Ecuación de la Isoterma de Adsorción	27
(Ec. 4) Ecuación del Modelo de Isoterma Langmuir	30
(Ec. 5) Ecuación del Modelo de Isoterma Freundlich.	32
(Ec. 6) Ecuación de la prueba t de Student.	45
(Ec. 7) Ecuación de Varianza residual.	45
(Ec. 8) Ecuación de la Varianza de la Pendiente.	46
(Ec. 9) Ecuación de la Pendiente.	46
(Ec. 10) Ecuación de intervalos de confianza de la pendiente.	46
(Ec. 11) Ecuación de varianza residual. (Término independiente)	47
(Ec. 12) Ecuación de la varianza residual del término independiente.	47
(Ec. 13) Ecuación de término Independiente.	47
(Ec. 14) Ecuación de intervalos de confianza para el término independiente.	47
(Ec. 15) Ecuación del Coeficiente de Variación.	48
(Ec. 16) Ecuación del Límite de Detección.	49
(Ec. 17) Ecuación del Límite de Cuantificación.	50
(Ec. 18) Ecuación de Primer Orden.	54
(Ec. 19) Ecuación de Segundo Orden.	54
(Ec. 20) Ecuación de la Isoterma de Adsorción.	55
(Ec. 21) Ecuación de la Isoterma Freundlich.	56
(Ec. 22) Ecuación del Modelo de Isoterma Langmuir	56
(Ec. 23) Factor constante de separación adimensional.	59
(Ec. 24) Ecuación de la Capacidad de Remoción.	59
(Ec. 25) Ecuación del Límite de Detección (LOD).	70
(Ec. 26) Ecuación del Límite de Cuantificación (LQD).	
(Ec. 27) El modelo codificado empleado de 2^4 para el diseño factorial	95

NOMENCLATURA

SÍMBOLO	DEFINICIÓN
q_t	Cantidad de sustancia adsorbida para cada tiempo de estudio. (mg/g).
C_o	Concentración inicial del ion metálico en solución. (mg/L).
C_t	Concentración del ion metálico en solución para cada tiempo en estudio. (mg/L).
V	Volumen de la solución. (L).
m	Cantidad de adsorbente adicionado. (g).
q_e	Cantidad adsorbida de ion metálico por unidad de adsorbente en equilibrio. (mg/g).
K_F	Constante de Freundlich (energía de unión) (debe de ser mayor a 1) (medida de la capacidad de adsorción. (mg/g). (L/mg) ^{1/n}
C_e	Concentración del ion metálico (adsorbato) en equilibrio.
n	Constante de Freundlich (caracteriza la heterogeneidad del sistema o intensidad de adsorción).(mg/L)
q_{max}	Cantidad máxima de sustancia adsorbida para formar monocapa completa en la superficie (capacidad de adsorción).(mg/g)
K_L	Constante de Langmuir relacionado con la afinidad entre los sitios de enlace y la energía de adsorción. (L/mg).
ppm	Partes por millón. (mg/L).
[Fe]	Concentración de Hierro (ppm).
q_{-1}	Cantidad adsorbida de ion metálico por unidad de adsorbente en equilibrio (q_e). (mg/g).
K_{-1}	Constante de adsorción de Primer Orden (velocidad de adsorción). (min ⁻¹)
T	Tiempo de contacto (min).
q_{-2}	Cantidad adsorbida de ion metálico por unidad de adsorbente en equilibrio (q_e).(mg/g).
K_{-2}	Constante de adsorción de Segundo Orden. (velocidad de adsorción) (min ⁻¹)
β_2	Constante de segundo Orden.
R_L	Factor constante de separación adimensional.
$y = mx + b$	Ecuación General de la recta $Y = a + bx$.
a	Coefficiente de posición (donde la línea se cruza con el eje Y).
b	Gradiente o pendiente (cuán inclinada es la línea).
R^2	Coefficiente de determinación o regresión (cercano a +1 indica que tanto se ajusta la línea de regresión a los datos).
Y_{bl}	Estimada por extrapolación de la respuesta a concentración cero en la curva de calibración obtenida.
S_{bl}	Desviación estándar de la respuesta. (Y_{bl}) a concentración cero en la curva de calibración obtenida.
LOD	Límite de Detección. (mg/L)
LQD	Límite de Cuantificación. 10 veces la desviación estándar. (mg/L)

CV	Coeficiente de variación.
f	Factor de respuesta.
S	Desviación Estándar de una muestra.
S_b	Desviación estándar de la pendiente de la recta de regresión.
S_a	Desviación estándar de la ordenada en el origen de la recta de regresión.
S^2	Varianza.
S^2_{xy}	Varianza residual.
n	Tamaño muestral.
T_{exp}	t-Student experimental.
T_{tablas}	t-Student tablas.
X	Media de x.
CV	Coeficiente de Variación.
C_t/C_o	Concentración experimental de la sustancia adsorbida.
Modelo 1	Concentración teórico de Hierro.
R%	Porcentaje de Remoción.
D	Dosis del adsorbente.
C	Concentración del Metal.
T	Tamaño de partícula.



RESUMEN

En la presente investigación se evaluó la capacidad de la quitina nativa como adsorbente de Hierro Total, proveniente de los exoesqueletos de la *Emerita analoga* “muy muy”, los cuales fueron recolectados de las orillas de las playas de Camaná, ya que esta materia prima es un desecho y se encuentra en abundancia en nuestro litoral.

En el estudio del proceso se desarrolló un análisis espectrofotométrico para determinar las concentraciones de Hierro presente, se utilizó el método de la fenantrolina con el cual se obtuvo un límite de detección “LOD” de 0.074 mg/L y el límite de cuantificación “LQD” 0.230 mg/L; lo que indica que valores por debajo de estas concentraciones el Hierro Total no fue detectable, ni cuantificable por el método utilizado.

Los factores considerados para realizar la cinética de adsorción fueron pH (4.5), tamaño de partícula (150 μm), y cantidad de adsorbente (2.5 g) lo cuales se probaron a distintas concentración (4, 5, 7, 10, 15, 17 y 20 mg/L) con agitación constante de 150 rpm en el Jar Test. Al evaluar la cinética de adsorción utilizando los modelos de primer orden y segundo orden que determinaron el mecanismo de la reacción además que predijo el tiempo en que el adsorbato fue removido (velocidad de atrapamiento), después de evaluar los datos experimentales se resuelve que el modelo matemático que describe mejor el proceso de adsorción del Hierro Total es el Modelo de Segundo Orden con un coeficiente de

determinación de “R²” 0.976, una velocidad de adsorción “K₂” de 0.038 min⁻¹ y una cantidad adsorbida de Hierro Total por unidad de quitina en equilibrio “q₂” de 1.784 mg/g, también se evaluó la eficiencia del adsorbente y sus propiedades (equilibrio del proceso) a través de las Isotermas de Adsorción Langmuir y Freundlich obteniendo una cantidad máxima adsorbida de Hierro Total por unidad de quitina nativa “q_{max}” de 2.546 mg/g, siendo Freundlich el que mejor se ajustó a los datos con un coeficiente de determinación de “R²” 0.944, obteniendo una capacidad de adsorción “K_F” de 0.796 g/L, una intensidad de adsorción “n” de 1.649, estos valores señalan la aplicabilidad y viabilidad de la quitina nativa proveniente de los exoesqueletos de *Emerita analoga* “muy muy” para la remoción de Hierro Total, siendo esta una adsorción de tipo física.

Se realizó el Análisis Factorial a partir de dieciséis experimentos con todas las combinaciones posibles de las variables, de acuerdo a sus niveles altos y bajos: pH (3.5 y 4.5), tamaño de partícula (150 μm y 850 μm), cantidad del adsorbente (0.5 g/L y 2.5 g/L), concentración inicial del metal (5 ppm y 20 ppm) los resultados fueron analizados utilizando **MINITAB 16.0**, el cual determinó que las mejores condiciones para una buena adsorción de Hierro Total fueron cantidad del adsorbente 2.5 g/L (65.01 %), pH 4.5 (61.42 %), concentración de Hierro Total de 5 mg/L (56.24 %) y tamaño de partícula de 150 μm (54.42 %), además la eficiencia de remoción de Hierro Total utilizando quitina nativa proveniente de los exoesqueletos de la *Emerita analoga* “muy muy” determinó que la dosis del adsorbente es el efecto más significativo en la remoción de Hierro Total.

De esta forma se está frente a una alternativa viable, ya que la metodología aplicada es sencilla, de muy bajo costo y factible, lográndose con ello descontaminar efluentes que contengan altas concentraciones de Hierro, que resultan ser muy tóxicos y dañan el ecosistema.

De acuerdo al camino de máximo ascenso, para obtener un porcentaje de adsorción de Hierro Total igual a 100 % los valores óptimos (teóricos) hallados fueron Dosis 3.6 g/L, pH 5.9, concentración 2.2 mg/L y tamaño de partícula de 46.6 μm.

Palabras Claves: quitina nativa, Hierro, adsorción.

SUMMARY

In the present study the ability of native chitin as adsorbent Iron Total, from the exoskeletons of the “muy muy” *Emerita analoga*, which were collected from the shores of the beaches of Camana was evaluated because this raw material is a waste and is found in abundance in our coast.

In studying the spectrophotometric analysis process was developed for determining the concentrations of iron present , phenanthroline method with which a detection limit “LOD” of 0.074 mg/L , and the limit of quantification “LQD” was obtained was used 0.230 mg/L , which indicates that values below these concentrations Total Iron was not detectable or quantifiable by the method used .

Factors considered for the adsorption kinetics were pH (4.5), particle size (150 microns) of, and amount of adsorbent (2.5 g) which different concentration as (4, 5, 7, 10 , 15, 17 were tested and 20 mg/L) with constant stirring at 150 rpm in the Jar Test . In evaluating the adsorption kinetics using the model of first order and second order that determined the reaction mechanism in addition to the predicted time when the adsorbate was removed (speed trapping), after evaluating the experimental data is resolved that the model mathematician best describes the adsorption process Iron Total is Model Second Order with a coefficient of determination “R²” 0.976 , a rate of adsorption “K₂” of 0.038 min⁻¹ and an

adsorbed amount of Iron Total per unit chitin balance " q_2 " of 1,784 mg/g , the efficiency of the adsorbent and its properties (equilibrium process) through Langmuir adsorption isotherms and Freundlich also evaluated by obtaining a maximum Iron Total adsorbed amount per unit of native chitin " q_{max} " of 2.546 mg/g, Freundlich being the best fit to the data with a coefficient of determination " R^2 " 0.944 , obtaining an adsorption capacity " K_F " of 0.796 g/L, adsorption intensity " n " 1,649 , these values indicate the applicability and feasibility of the native chitin from exoskeletons *Emerita analoga* "muy muy" for the removal of Total Iron , this being a physical adsorption type .

Factor analysis was conducted from sixteen experiments with all possible combinations of the variables according to their high and low pH (3.5 and 4.5) , particle size (150 microns and 850 microns) , amount of adsorbent (0.5 g/L and 2.5 g/L) , initial metal concentration (5 ppm and 20 ppm) results were analyzed using MINITAB 16.0, which determined that the best conditions for a good adsorption Iron Total were amount of adsorbent 2.5 g/L (65.01 %), pH 4.5 (61.42 %) , Total Iron concentration of 5 mg/L (56.24 %) and particle size of 150 microns (54.42 %) to further the removal efficiency of Total Iron using native chitin from the exoskeletons of *Emerita analoga* "muy muy" determined that the dose of adsorbent is the most significant effect on the removal of Total Iron .

This is against a viable alternative, since the methodology applied is simple, very low cost and feasible, thereby achieving decontaminate effluents containing high concentrations of iron, which are very toxic and damage the ecosystem.

According to the road rise up , to get a percentage adsorption Iron Total 100 % equal to the optimal values (theoretical) were found dose 3.6 g/L, pH 5.9, concentration 2.2 mg/L and particle size of 46.6 microns .

Keywords: native chitin, Iron, adsorption.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

A medida que aumenta el poder del hombre sobre la naturaleza y aparecen nuevas necesidades como consecuencia de la vida en sociedad, el medio ambiente que lo rodea se deteriora cada vez más.

La contaminación es uno de los problemas ambientales más importantes que afecta a nuestro mundo y surge cuando se produce un desequilibrio, como resultado de la adición de cualquier sustancia al medio ambiente, en cantidad tal, que cause efectos adversos en el hombre, en los animales, vegetales o materiales expuestos a dosis que sobrepasen los niveles aceptables en la naturaleza,¹¹³ esta situación despierta un amplio interés en la investigación y aplicación de nuevas técnicas que permiten disminuir los contaminantes. Dentro de los contaminantes que más afectan al medio ambiente y causan mayor toxicidad en los organismos vivos están los metales pesados.³³

Además que el agua es el solvente más abundante, y es capaz de incorporar una gran cantidad de sustancias al estar en contacto con los terrenos por los cuales circula. El uso de la tierra podría afectar las concentraciones de metales pesados, en las aguas superficiales y subterráneas, incrementando la movilidad de los metales de origen humano o geológico en el suelo.⁴⁸

Gran parte de las fuentes de abastecimiento de agua subterránea se ven afectadas por la presencia de Hierro (Fe) los cuales se encuentran en forma soluble, que al oxidarse, ya sea al momento de la cloración o con el oxígeno del aire, se precipitan generando un color rojo que manchan la ropa, obstruyen tuberías, accesorios y bombas.

Dichos precipitados en el interior de las tuberías reducen su capacidad, ocasionando grandes pérdidas de carga en la red de conducción; se han observado casos de reducción del diámetro de las tuberías de hasta 70 %. Estas incrustaciones propician el desarrollo de varios microorganismos causando la recontaminación de agua y por lo tanto, el aumento de la cantidad de cloro y/o otros oxidantes utilizados en la desinfección.⁷⁸

Los efectos del Hierro inciden no solamente en los sistemas de abastecimiento, sino también en el aspecto de agua; los óxidos de Hierro, arrastrados y agitados por el flujo en las tuberías, originan un color rojizo, también imparten un sabor metálico al agua, provocando así su rechazo por parte del consumidor.

De acuerdo a los Estándares de Calidad Ambiental para el agua (Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM) La Ley General de Aguas establece un valor límite de 0.3 mg/L para el Hierro,² coincidiendo con los parámetros determinados por la OMS (Organización Mundial de la Salud).

La adsorción ha demostrado ser un proceso eficiente para reducir la concentración de Hierro utilizando un biopolímero natural llamado quitina nativa. Dado que la quitina nativa proveniente de los exoesqueletos de la *Emerita analoga* “muy muy” contiene grupos N-acetilos y en menor proporción aminos libres funcionales⁶ es probable que adsorba el Hierro Total.

En la industria se generan considerables cantidades de Hierro en sus aguas residuales, este Hierro es proveniente principalmente de los equipos y tuberías oxidadas, también por la purga de reactores, calderas y torres de enfriamiento.

Este proyecto busca disminuir la concentración de Hierro Total, con quitina nativa proveniente de los exoesqueletos de la *Emerita analoga* “muy muy” la cual está ampliamente distribuida en la naturaleza, examinando las condiciones óptimas para determinar los factores determinantes que generan un porcentaje de adsorción alta.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Optimizar el proceso de adsorción de Hierro Total con quitina nativa de *Emerita analoga* “muy muy”, mediante análisis factorial.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la cinética del proceso de adsorción de Hierro Total con la quitina nativa proveniente de los exoesqueletos de *Emerita analoga* “muy muy” utilizando el Modelo Matemático de Primer Orden y Segundo Orden.
- Evaluar la capacidad de la quitina nativa, proveniente de los exoesqueletos de *Emerita analoga* “muy muy” para adsorber Hierro Total en equilibrio, empleando las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich.
- Diseñar un análisis factorial experimental 2^4 con el programa Minitab 16.0. para determinar la eficiencia de Remoción de Hierro Total, los efectos de los parámetros pH, tamaño de partícula, dosis del adsorbente y la concentración de Hierro Total, encontrar la combinación de variables que favorecen el proceso, identificar los valores óptimo



HIPÓTESIS

Debido a que ha detectado considerables concentraciones de Hierro tanto en aguas superficiales como subterráneas e involucra un impacto ambiental, que causa efectos adversos en el hombre, en los animales, vegetales o materiales expuestos, es que se podría utilizar como tratamiento alternativo la adsorción con quitina nativa proveniente de los exoesqueletos de *Emerita analoga* “muy muy” y que al realizar un análisis factorial se determinaría los valores óptimos de pH, tamaño de partícula, dosis del adsorbente, concentración, lográndose una mayor tasa de remoción de dicho metal optimizándose así el proceso.

VARIABLES E INDICADORES

Las Variables independientes y dependientes del proceso.

	VARIABLE	INDICADORES	
Variables Dependientes	Concentración de Hierro total	Disminución del metal luego del tratamiento.	mg/L ⁻¹
Variables Independientes	Quitina Nativa proveniente de los exoesqueletos de la <i>Emerita analoga</i> “muy muy”	Capacidad de adsorción	q ₁ q ₂
		Cantidad o dosis	0.5 g 2.5g
	Tamaño de partícula	150 μm 850 μm	
	Condiciones Medio Ambientales	pH	3.5 4.5
		Velocidad de agitación	150 rpm
	Tiempo	7 horas	

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. HIERRO.

Elemento químico, símbolo Fe, número atómico 26 y peso atómico 55.847. El Hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5 %). Es un metal maleable, tenaz, de color gris plateado y magnético. Los cuatro isótopos estables, que se encuentran en la naturaleza, tienen las masas 54, 56, 57 y 58. Los dos minerales principales son la hematita, Fe_2O_3 , y la limonita, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Las piritas, FeS_2 , y la cromita, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, se explotan como minerales de azufre y de cromo, respectivamente. El Hierro se encuentra en muchos otros minerales y está presente en las aguas freáticas y en la hemoglobina roja de la sangre.¹⁰⁷

El Hierro es un elemento de transición que se caracteriza por la relativa facilidad con la que puede cambiar su estado de oxidación **Figura N° 1**.

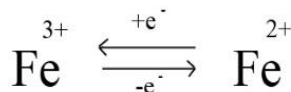


FIGURA N° 1. Reacción Reversible de Oxidación Reducción.⁴

El Hierro que es disuelto en las aguas subterráneas se reduce a su forma Hierro (II), esta forma es soluble y normalmente no causa ningún problema por sí misma. El Hierro (II) se oxida a formas de Hierro (III) que son hidróxidos insolubles en agua. Estos son compuestos rojos corrosivos que tiñen y provocan el bloqueo de pantallas, bombas, tuberías y sistemas de recirculación, etc. Si los depósitos de hidróxido de Hierro se producen por bacterias del

Hierro entonces son pegajosos y los problemas de manchas y bloqueo de sistemas son todavía más graves. La presencia de bacterias de Hierro puede venir indicada por sustancias limosas corrosivas dentro de lugares de distribución, la reducción del flujo del agua, olor desagradable del agua bombeada del agujero, depósitos limosos y pegajosos que bloquean líneas de distribución principales y laterales, manchas en el pavimento, caída de paredes.

Hay tres formas principales de Hierro:¹⁰⁷

- **Ferroso** - Este tipo de Hierro es regularmente llamado “Hierro de Agua Transparente” ya que no es visible cuando se sirve el agua. Se encuentra en agua que no contiene oxígeno, tales como agua de pozos hondos y agua de debajo de la tierra.¹⁰⁷
- **Férrico** - Hierro Férrico también es conocido como “Agua Roja de Hierro”. Este tipo de Hierro es básicamente de Hierro ferroso el cual ha estado expuesto a oxígeno, combinado con el Hierro para formar los iones férricos (Fe^{+++}). Estas partículas oxidadas generalmente son visibles en agua servida.¹⁰⁷
- **Hierro Bacterial** - Estos organismos crean una capa que es un limo rojo o café, descrito como biofouling de Hierro, el problema de la bacteria del Hierro es complejo y extenso. Ataca a los pozos y sistemas de agua alrededor del mundo en todo tipo de ambiente acuífero. En algunos lugares, esto causa gran daño, en otros, se considera una molestia menor.¹⁰⁷

Aunque muchas de las sales ferrosas y férricas como los cloruros son altamente solubles en el agua, los iones ferrosos son rápidamente oxidados en presencia de oxígeno a la forma férrica y dan lugar a un hidróxido insoluble. Este precipitado tiene aglutinarse. En aguas subterráneas, el pH y el potencial redox puede ser tal que permiten altas concentraciones de Hierro en solución, de este modo en aguas que contienen cantidades apreciables de Hierro, exentas de oxígeno disuelto y con alto contenido de anhídrido carbónico, el Hierro se encuentra presente bajo la forma divalente.⁹¹

El Hierro en la dieta, dependiendo de su procedencia puede clasificarse en:

- **El hémico** es de origen animal, y se absorbe en un 20 a 30%.y su principal fuente son las carnes rojas.¹²²
- **El no hémico** es de origen vegetal, es absorbido entre un 3% y un 8%y se encuentra en las legumbres, verduras de hoja verde como la col, salvado de trigo, frutos secos, vísceras y yema de huevo.¹²²

El hierro procedente de la dieta, especialmente el “no hémico”, es Hierro férrico y debe ser convertido en hierro ferroso a nivel gástrico antes que ocurra su absorción en esta forma (hierro ferroso) a nivel duodenal principalmente.¹²²

2.1.1. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL HIERRO.

Este metal es un buen agente reductor y dependiendo de las condiciones, puede oxidarse hasta el estado 2+, 3+. En la mayor parte de los compuestos de Hierro está presente el ion ferroso o Hierro (II) o también como el ion férrico o Hierro (III), como una unidad distinta. Por lo común, los compuestos ferrosos son de color amarillo claro hasta café verdoso oscuro; El ion férrico, por razón de su alta carga (3+) como se muestra en la **Tabla N° 1.** y su tamaño pequeño, tiene una fuerte tendencia a capturar aniones.¹⁰⁷

Dependiendo del valor del pH y de la concentración de oxígeno, el Hierro puede estar presente bajo la forma férrica y ferrosa. A pH neutro y en presencia de oxígeno, el Hierro ferroso soluble (Fe^{2+}) es oxidado a Hierro férrico (Fe^{3+}), el mismo que rápidamente es hidrolizado bajo la forma de un precipitado insoluble como hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A valores de pH por debajo de 6.0, la tasa de oxidación del Hierro ferroso hacia Hierro férrico es extremadamente lenta.³⁶

El potencial del sistema $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ es bastante elevado en medio ácido ($E^{\circ}_{\text{red}} = 0,77 \text{ V}$) pero disminuye al aumentar el pH por estabilizarse el $\text{Fe}(\text{III})$ en forma de hidróxido. En medio alcalino, el sistema se hace tan reductor que el $\text{Fe}(\text{II})$, estable en medio ácido, es

oxidado rápidamente por el oxígeno disuelto o el ambiente¹²⁰, como se muestra en la **Figura N° 2.**

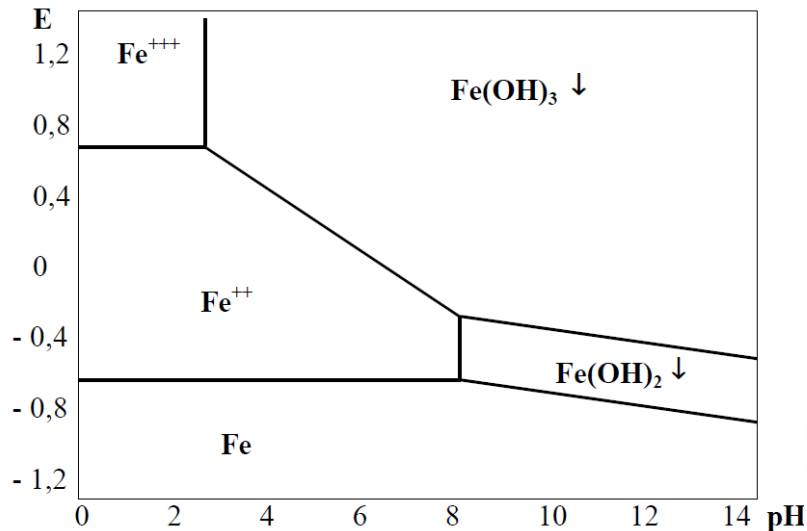


FIGURA N° 2. Potencial del sistema Fe(III) / Fe(II) ante los cambios de pH.¹²⁰

En cuerpos de agua lénticos y eutróficos la actividad respiratoria genera mucho CO₂ y consume O₂, provocando que el pH disminuya y el potencial redox baje a valores entre 0.2 y 0.3 voltios aproximadamente, bajo esas condiciones comienza la reducción del ión férrico al ion ferroso.³⁶

De otra parte, condiciones anaeróbicas son necesarias para que exista una apreciable concentración de Hierro soluble. Además a valores de pH por encima de 12 el hidróxido férrico se solubilizará como consecuencia de la formación del anión Fe (OH)₄. El Hierro ferroso y el férrico pueden también solubilizarse en presencia de cianuro dando lugar a los complejos ferro o ferricianatos. Estos compuestos presentan considerables dificultades para ser removidas.³⁶

TABLA N° 1. Algunas Propiedades Químicas del Hierro.¹¹³

PROPIEDADES QUÍMICAS	
Nombre	Hierro
Número Atómico	26
Valencia	2, 3
Estado de Oxidación	+3
Electronegatividad	1,8
Radio Covalente (Å)	1.25
Radio Iónico (Å)	0.64
Configuración Electrónica	3d ⁶ 4s ²
Estado de la materia	Sólido (ferromagnético)
Masa Atómica (g/mol)	55.847
Densidad (g/cm ³)	7.86
Punto de fusión	1808 K
Punto de ebullición	3023 K
Entalpía de fusión	13,8 kJ/mol
Presión de vapor	7,05 Pa a 1808 K

2.1.2. TOXICIDAD.

Los Estándares de Calidad Ambiental para el agua (Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM) La Ley General de Aguas y la OMS (Organización Mundial de la Salud) establecen valor límite de 0.3 mg/L de Hierro para aguas que puedan ser potabilizadas con desinfección² como se pueden apreciar estos límites en el **Anexo N°5**.

2.1.2.1. Efectos del Hierro sobre la Salud.

Existe un alto potencial de tener toxicidad de Hierro dado que muy poca cantidad de Hierro es excretado por el organismo. Además el Hierro tiende a acumularse en los tejidos y órganos cuando sus depósitos están saturados.⁶³

Estudios epidemiológicos humanos muestra que el exceso de Hierro genera una alta producción de radicales libres lo que conlleva más riesgo de desarrollar cáncer especialmente de colon e hígado, diabetes, artritis, problemas hepáticos, enfermedades del corazón y alteraciones neurológicas como la Enfermedad de Parkinson.⁶³

El Hierro puede además provocar conjuntivitis, coriorretinitis, y retinitis si contacta con los tejidos y permanece en ellos. La inhalación crónica de concentraciones excesivas de vapores o polvos de óxido de Hierro puede resultar en el desarrollo de una neumoconiosis benigna, llamada siderosis. La inhalación de concentraciones excesivas de óxido de Hierro puede incrementar el riesgo de desarrollar cáncer de pulmón en trabajadores expuestos.¹¹⁰

El exceso de hierro puede aparecer en forma de hemocromatosis o hemosiderosis, con exceso de depósito en diferentes órganos (cerebro, hígado, corazón).¹²²

2.1.2.2. Efectos Ambientales del Hierro.

El Hierro es un elemento esencial para los cultivos. Las plantas no pueden realizar su ciclo vital en su ausencia, ya que está involucrado en el metabolismo de la planta de una manera específica pero en cantidades excesivas reducen el crecimiento y provocan acumulaciones indeseables en los tejidos.⁶³

A la hora de analizar los efectos de la toxicidad del Hierro en el vegetal debemos tener en cuenta que de los dos estados de oxidación que presenta el Hierro, es el ión ferroso el que puede causar clorosis férrica. En condiciones aeróbicas es muy extraño que se produzca una acumulación de Fe (II) en el suelo, sin embargo, en condiciones anaeróbica, el Fe (III) se reducirá a Fe (II) siendo esta la especie más abundante e incrementando la solubilidad

del Hierro en el suelo. Por lo que la toxicidad de Hierro no se conoce en condiciones normales de cultivos, sin embargo en los arrozales esta situación es muy común por lo que la toxicidad del Fe (II) puede ser un aspecto nutricional importante que se debe controlar. En el arroz dicha toxicidad se denomina “Bronzing”, y se inicia con pequeños puntos rojizos a marrones sobre la base de las hojas que acaba propagándose a toda la hoja, que pardea. Las hojas de arroz contienen entonces más de 300 ppm de Hierro.⁴⁷

El Hierro se asocia al oxígeno con facilidad lo que puede resultar que en medio acuoso produzca su carencia y como resultado la asfixia de peces, plantas y organismos marinos que tanto la requieren.⁵⁰ También puede propiciar el crecimiento de la bacteria del Hierro lo que resulta en olores fétidos y taponamiento de los sistemas de agua.⁹¹ Aguas con Hierro al entrar en contacto con el aire y al absorber oxígeno se vuelve turbia e inaceptable desde el punto de vista estético, debido a la oxidación del Hierro a Fe^{3+} y a la precipitación de los coloides la cual conduce al manchado de la ropa y artículos.⁹¹

2.2. BIOPOLÍMEROS.

Los biopolímeros, son especies químicas de alto peso molecular, gran tamaño y forma predominantemente alargada, que forman parte de las paredes celulares de células animales y vegetales así como de exoesqueletos (esqueleto exterior) de invertebrados y endoesqueletos (esqueleto interior) de vertebrados.⁴⁰

Existen dos grandes grupos de polímeros:

- **Polímeros naturales**, como el colágeno, la albúmina o el quitosano.⁹⁴

Entre los biopolímeros de origen vegetal o natural están la celulosa, el biopolímero más abundante en la naturaleza, su unidad monomérica es la glucosa.

En las algas los principales bioadsorbentes son los alginatos, formados de cadenas que incluyen al ácido manurónico y glucurónico como monómeros.

En los vertebrados, las células óseas contienen principalmente el biopolímero colágeno formado de los aminoácidos glicina junto a las llamadas prolinas.

El endoesqueleto de invertebrados contiene en promedio 20 % de quitina, segundo biopolímero más abundante después de la celulosa,³⁹

- **Polímeros sintéticos**, entre los que se distinguen: Polímeros biodegradables, como los ácidos poliláctico y poliglicólico y los polímeros no biodegradables, como los ácidos poliacrílicos.⁹³

2.3. QUITINA.

La quitina fue aislada por primera vez por *Braconnot*²⁰ en 1811, mientras estudiaba las sustancias derivadas del *Agaricus volvaceus* y otros hongos. Posteriormente *Odier*⁷², en un artículo sobre insectos reportó que había encontrado en algunos insectos la misma sustancia que forma la estructura de las plantas, llamándola “quitina” (del griego *tunic*, envoltura). *Payen*⁶⁰ inició una controversia sobre las diferencias entre la quitina y la celulosa, en parte porque se pensaba que la presencia de nitrógeno reportada en algunas investigaciones se debía a residuos de proteínas que no podían ser completamente eliminados de las muestras.⁶⁰

La quitina es un biopolímero que se encuentra presente en el exoesqueleto de artrópodos como: langostas, cangrejos, camarón, insectos y también se encuentra en la pared celular de las diatomeas, algas, y hongos; este material por sí mismo no es tóxico, por lo que su aplicación es ambientalmente aceptable.⁴³

Hackman define como “quitina nativa” al material asociado en su matriz respectiva.⁸³

La quitina nativa contiene en sus cadenas, mayoritariamente, el grupo N-acetilo y en menor proporción, grupos aminos libres.⁶

La matriz de los exoesqueletos de crustáceos está formada por quitina asociada a proteínas, pigmentos y sales inorgánicas.⁸⁴ En la microestructura de la matriz de los crustáceos se reconocen dos zonas denominadas epicutícula y endocutícula. La primera no posee quitina

y está compuesta por taninos fenólicos-lipoproteínas que dan el color característico y material calcáreo que le imprime dureza y resistencia.⁶

La endocutícula presenta quitina en sus tres capas sucesivas: la capa pigmentada con depósitos granulares de pigmentos tipo melaninas, fuertemente calcificada; la denominada capa calcificada, de color azul difuso por contener probablemente derivados de carotenoides; y la capa descalcificada constituida por asociaciones quitina-proteína, denominada pro-cutícula.⁶

La quitina es el segundo biopolímero de mayor importancia en nuestro planeta (sólo después de la celulosa); es un polisacárido que contiene grupos funcionales acetamidas, cuando a la quitina se le eliminan esos grupos mediante el proceso denominado desacetilación se obtiene la quitosana, el cual sigue siendo un biopolímero con una distribución regular de grupos amino.⁴³

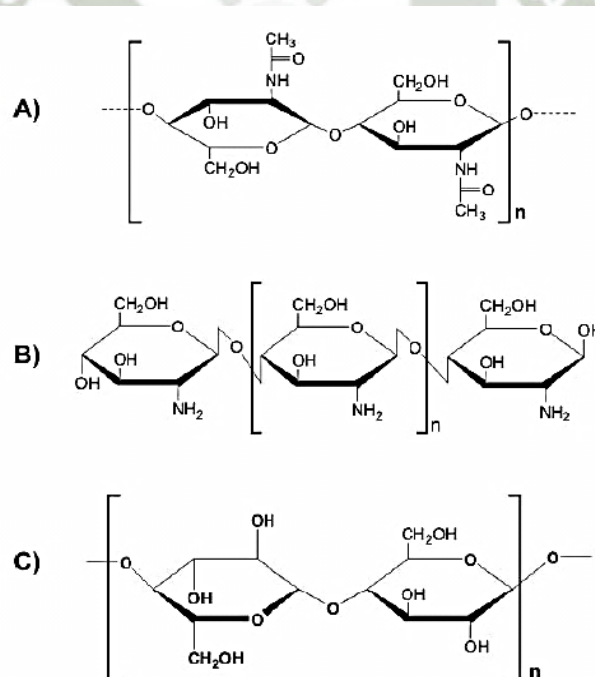


FIGURA N° 3. Estructuras Químicas de: (A) Quitina, (B) Quitosana, (C) Celulosa.⁴³

La quitina y el quitosano ambos biopolímeros están químicamente emparentados; la quitina, por su parte, es una poli (β -N-acetil-glucosamina) **Figura N° 3.(A)**, la cual, mediante una reacción de desacetilación se elimina al menos un 50 % de sus grupos acetilo, se convierte en quitosano (poli (β -N-acetil-glucosamina-co- β -glucosamina)) se aprecia en la **Figura N° 3.(B)**.

El quitosano fue descubierto por *Rouget* en 1859, quien encontró que al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos. Esta “quitina modificada”, como él la llamó, se tornaba de color violeta en soluciones diluidas de yoduro y ácido, mientras la quitina era verde.

En 1894, *Hoppe-Seyler* le dio el nombre de “quitosano” o “quitosana” (chitosan en inglés) ³². En la **Figura N° 4.** se describen los pasos elementales en la obtención del quitosano, para obtener la quitina se necesita Desproteínizar y descalcificar los exoesqueletos.

Cuando el grado de desacetilación alcanza el 100 % el polímero se conoce como quitano. Estos dos biopolímeros poseen la ventaja de ser conocidos por la naturaleza desde hace millones de años.²⁷

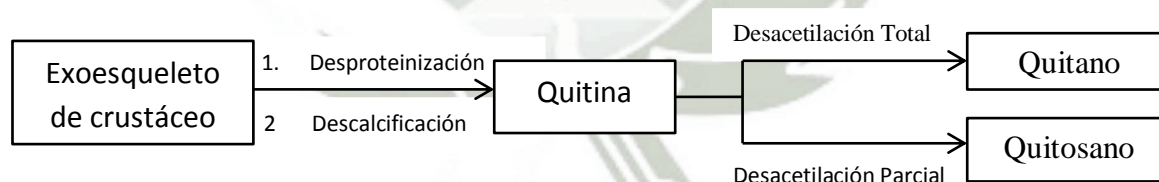


FIGURA N° 4. Pasos elementales en la obtención del quitosano.⁷¹

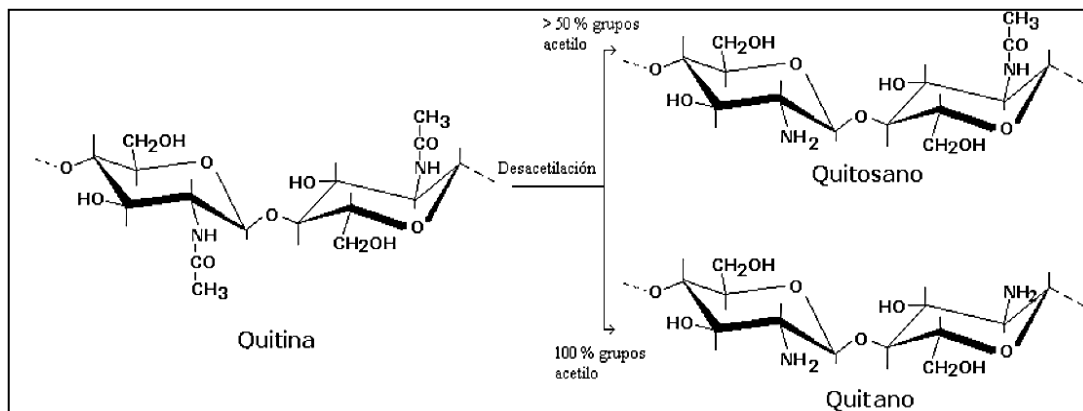


FIGURA N° 5. Relación Estructural entre la Quitina, el Quitosano y el Quitano.⁵³

Tanto la composición de las cadenas de quitina y quitosano **Figura N° 5.** Tanto la quitina como el quitosano se diferencian por la presencia de grupos n-acetilo y aminos libres, como sus dimensiones varían en dependencia con el material de partida y la rigurosidad del método de obtención. La determinación del grado de acetilación y su masa molecular son parámetros de obligatorio conocimiento para caracterizar una muestra de dichos polisacáridos, ya que ambos tienen una gran incidencia en sus propiedades. Otras características, tales como las propiedades en solución, el contenido de humedad, proteínas y cenizas son también de obligado conocimiento.¹⁸

2.3.1. FUENTES DE QUITINA.

2.3.1.1. Quitina Nativa en la Naturaleza.

La quitina se encuentra ampliamente distribuida en la naturaleza (Hongos, Algas, Protozoos, Moluscos, Artrópodos entre otros), sin embargo el exoesqueleto de artrópodos es la fuente más accesible, en especial los crustáceos marinos como cangrejos y camarones ya que se encuentran disponibles en las orillas de nuestro mar y como desecho de la industria marisquera.⁵⁵

La quitina nativa se produce por biosíntesis en los organismos antes mencionados según la ruta mostrada en la **Figura N° 6.** Donde se produce a partir de la glucosa, luego sigue la ruta Biosintética ayudado por una enzima muy importante llamada quitin sintetasa el cual sintetiza y genera la quitina nativa parcialmente desacetilada.

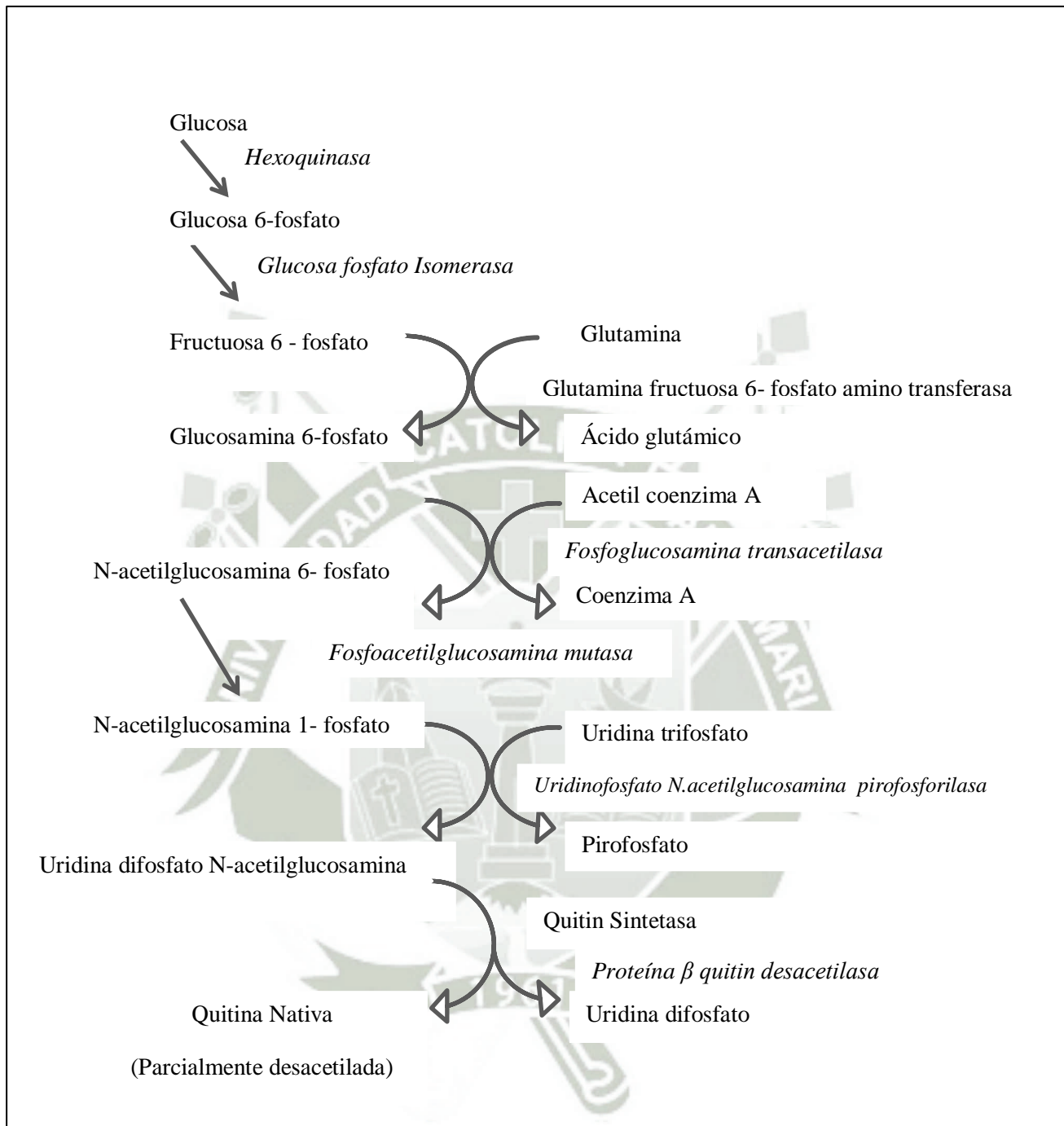


FIGURA N° 6. Ruta Biosintética de la Quitina.⁶

2.3.1.2. Quitina de Crustáceos.

La quitina se encuentra en la naturaleza ligada a otros componentes estructurales como: minerales, proteínas, glicoproteínas y proteoglicanos estos últimos para formar paredes celulares en los hongos. En insectos y otros invertebrados la quitina se encuentra siempre ligada a proteínas específicas mediante enlaces covalentes y no covalentes presentando estructuras ordenadas, con diferentes grados de mineralización, en particular calcificación y esclerotización, interacciones con grupos fenólicos y lípidos.¹⁰²

Los crustáceos son la mayor fuente de quitina a nivel industrial con una producción de entre 2200 Ton.¹⁰⁵ El contenido de quitina en crustáceos varía entre 2 y 20 % del total de masa corporal, el contenido de quitina, proteína, minerales y carotenoides en el exoesqueleto de crustáceos varía dependiendo de la especie, parte del organismo, estado de nutrición y ciclo reproductivo. El exoesqueleto contiene alrededor del 15-40 % de quitina (α -quitina), proteínas alrededor del 20 al 40 % y carbonato de calcio entre 20-50 %, como componentes principales, y presenta en menor cantidad pigmentos y otras sales metálicas. La proteína proviene del tejido conectivo, el contenido de minerales está influenciado con la edad y ciclo reproductivo del crustáceo, las especies más viejas presentan un exoesqueleto mucho más calcificado y baja cantidad de quitina y la cantidad de lípidos es generalmente debido a residuo de musculo o vísceras.⁷¹ En la **Tabla N° 2.** se muestran los porcentajes de proteínas, cenizas, lípidos y quitina presentes en algunas especies de crustáceos estudiados, donde los exoesqueletos de cangrejos y jaibas tienen más quitina.

A pesar de que la quitina está ampliamente distribuida en la naturaleza (Fungi, Algae, Protozoa, Cnidaria, Aschelminthes, Endoprocta, Bryozoa, Phoronida, Brachiopoda, Echiurida, Annelida, Mollusca, Onychophora, Arthropoda, Chaetognatha, Pogonophora, Tunicata),⁵⁴ la producción industrial de este biomaterial prácticamente se basa en el tratamiento de las conchas de diversos tipos de crustáceos (camarones, langostas, cangrejos y krill), debido a la facilidad de encontrar estos materiales como desecho de las plantas procesadoras de estas especies.⁵⁹

TABLA N° 2. Composición Química de algunas Fuentes de Materia Prima para la Obtención de la Quitina/Quitosano.⁷⁰

Origen	Composición Química (%)				
	Humedad	Proteínas	Cenizas	Lípidos	Quitina
Caparazones de Jaiba y Cangrejo					
<i>Callinectes sapidus</i>	46.8	7	38.5	0.4	7.3
<i>Paralithodes camtschaticus</i>	50	11	23	0.5	15.5
<i>Chionectes opilio</i>	—	10.3	57.9	1.35	26.65
Camarón (langostino)					
<i>Penaeus spp.</i>					
Cabeza	77.04	12.9	5.2	2.06	2.8
Cáscara	65	22.1	9.2	0.5	6.2
Krill					
<i>Euphasia superba</i>	—	41	23	11.6	24
Langosta					
<i>Linuparus trigonus</i>	13.5	17.0	54.7	—	—
<i>Panulirus argus</i>	11.8	14.0	55.0	—	10.6
Pluma de Calamar					
<i>Dosidicus gigans</i>	60	24.16	0.4	0.26	18.9
<i>Loligo spp.</i>	50	32.75	0.25	—	17

Desde el punto de vista químico, los procesos para obtener la quitina y el quitosano son relativamente sencillos, aunque el tratamiento con álcali concentrado a temperaturas relativamente altas implica riesgos importantes para los operadores de las plantas de producción y hostilidad hacia el ambiente.⁶⁰

2.4. *Emerita analoga* “muy muy”.

Emerita analoga, “muy muy” en Perú, “pulga de mar” en Chile o “cangrejo del Pacífico de arena”. Es un crustáceo pequeño, anomuro (abdomen incompleto y replegado por debajo del Cefalotórax y a menudo atrofia de los pleópodos), filtrador decápodo (que posee diez patas) perteneciente a la familia *Hippidae* que construye madrigueras en arena. El género *Emerita* es muy común en playas de arena, donde juega un importante papel en las tramas tróficas. Viven en la arena a lo largo de las costas templadas occidentales de América.³¹ Se encuentra en playas arenosas expuestas a la resaca de la zona intermareal.

La *Emerita analoga* o “muy muy”, es un pequeño cangrejo que crece hasta 35 mm de largo y 25 mm de ancho. La hembra es casi dos veces más grande que el macho y puede ser identificado por la masa de huevo naranja que a menudo lleva bajo su telson.

El adulto es de color arena y no tiene garras o espinas, tiene cinco pares de patas y tres pares de ellas son pleópodos. El “muy muy” muda periódicamente (ecdisis) por lo que su exoesqueleto puede encontrarse varado en la playa.³

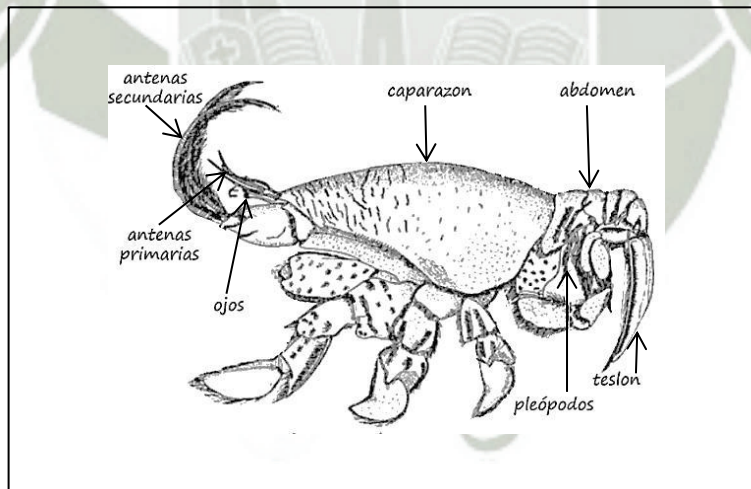


FIGURA N° 7. *Emerita analoga* “muy muy”.²²

2.4.1. MORFOLOGÍA.

Se distinguen en él dos regiones como se aprecia en la **Figura N° 7**:

- **Cefalotórax:** Reúne bajo un fuerte caparazón la cabeza y el tórax. En la cabeza lleva dos pares de antenas; los ojos, que son pedunculados, y la boca masticadora, con tres pares de piezas.¹¹²

- Las *antenas* son apéndices multisegmentados, están presentes en los dos primeros segmentos de la cabeza, llamándose al par más pequeño anténulas.¹¹⁹ Las antenas están articuladas a la cabeza pudiendo rotar en su base. Alojan multitud de sensilias (unidades sensoriales) táctiles, olfatorios, gustativos y termo-higroreceptores, que le permiten percibir la presencia de objetos tocándolos, oír, percibir el movimiento del aire, percibir aromas y sabores, así como captar la temperatura y humedad del ambiente y los objetos tocados por ellas. La percepción de todos estos estímulos es una definitiva ventaja biológica.¹¹²

- El *tórax* tienen cinco pares de patas articuladas, terminados en pinza los tres primeros pares, y muy desarrollado el primer par.¹¹²

- Los *Pleópodos* son las patas natatorias de los crustáceos. En ocasiones sirven para portar los huevos, capturar comida, el primer o dos primeros pares pueden ser usados por los machos para la fertilización, y reciben el nombre de gonópodos.¹¹¹

Debajo del caparazón están las *branquias*, por donde respiran.¹¹²

- **Abdomen:** Está formado por seis anillos, que llevan en su parte inferior unos apéndices pequeños, que sirven para transportar los huevos, respiración, locomoción. Terminan en un abanico caudal de cinco piezas.¹¹²

- El *telson* es una pieza que se encuentra al final del abdomen. No se considera un verdadero segmento porque no está presente en estado embrionario.¹¹³ El telson es la pieza central de los urópodos, y es impar como se muestra en la **Figura N° 8**.

Los *urópodos* son la parte final del cuerpo; están a continuación del abdomen y normalmente son laminares o aplanados; el telson junto con los urópodos, en ocasiones utilizan estos apéndices para ayudarse en sus desplazamientos (natación), ya que con un movimiento brusco del abdomen, del telson y de los urópodos consiguen propulsarse rápidamente hacia atrás.⁶⁵

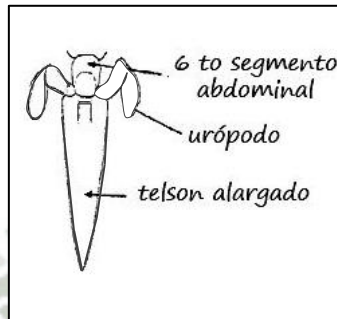


FIGURA N° 8. Abdomen de *Emerita analoga* (extremo posterior en vista frontal).⁶⁵

El cangrejo de arena está bien adaptado a la vida en la arena. Los ojos y las anténulas se alargan con el fin de proyectarse sobre la superficie de la arena. Las antenas más largas son retráctiles. Cuando existe una sobrecarga de agua, se proyectan por encima de la superficie de la arena con el fin de recoger las partículas de alimentos. Los apéndices tienen márgenes peludos para ayudar en la excavación y para su uso en la recolección de alimentos y su transferencia a la boca.²²

Siempre se mueve hacia atrás cuando escarba en la arena. También puede nadar (al revés) y avanzar en el agua con las patas traseras. Se trata de un alimentador de suspensión. Se entierra al revés en la arena frente al mar. A medida que cada ola se retira, se extiende las antenas y capturan los organismos flotantes. Cuando es cubierto por el agua, se enroscan sus antenas hacia atrás y se retira a su madriguera hacia el sitio más profundo en la arena. La dieta es el plancton, en su mayoría compuesto por dinoflagelados.³

El apareamiento de la *Emerita analoga* o “muy muy” es en primavera y verano. La hembra pone hasta 45.000 huevos al mes y los lleva por debajo de su abdomen protegidos bajo el telson. Los huevos eclosionan alrededor de las cuatro semanas.

Las larvas tienen cinco etapas planctónicas zoea y una etapa megalopa final como se aprecia en la **Figura N° 9**. Los estadios zoea duran hasta 130 días. En la etapa megalopa se asientan en las playas de arena donde mudan y se convierten en jóvenes, que maduran en adultos en pocas semanas. La larga etapa planctónica significa que las larvas pueden llegar a ser muy dispersa y colonizar nuevas áreas. Los adultos se reproducen tanto en los veranos como en la primavera y la mayoría muere en el otoño de su segundo año.¹¹⁷

En las playas pueden ser numerosos, estas especies son un importante eslabón en las tramas tróficas de este ecosistema debido a que contribuyen a disminuir la turbidez en el agua, sirven de alimentación a peces, aves marinas, en ocasiones es utilizada por pescadores como cebo en redes de malla y para algunos pobladores constituye un recurso alimenticio excelente como es el caso de habitantes ribereños de La Libertad, al Norte de Perú.⁸

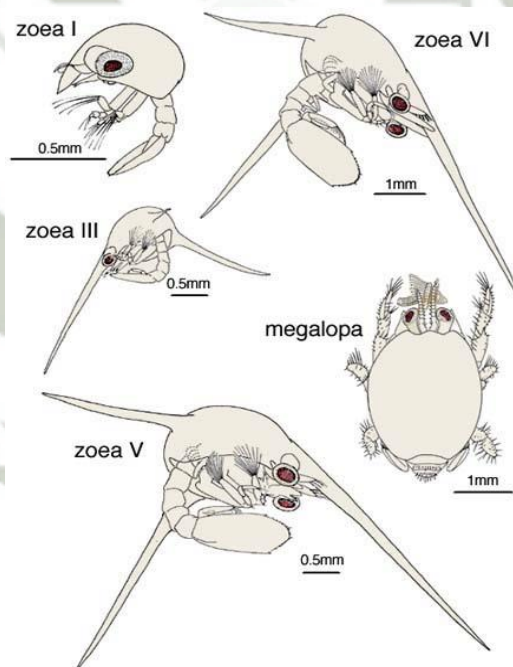
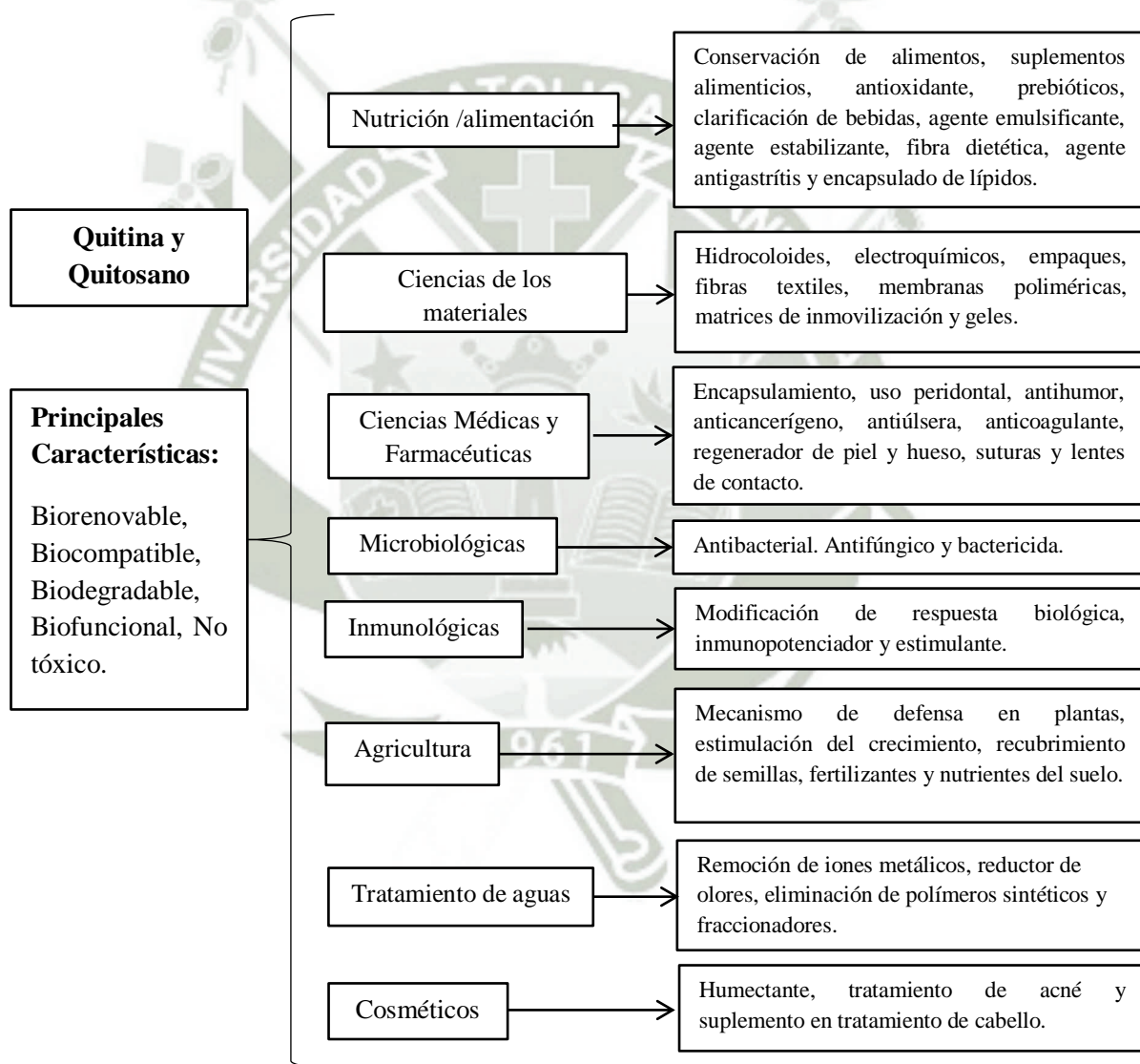


FIGURA N° 9. Etapa del desarrollo de la *Emerita analoga*, “muy muy”.⁵²

2.5. APLICACIONES.

Algunas de las propiedades funcionales de la quitina y del quitosano son: biodegradabilidad, biocompatibilidad, mucoadhesión, promotor de absorción, actividad antimicrobiana, anticolesterolémica y antioxidante.¹¹

El quitosano al ser el único biopolímero catiónico presenta diferentes aplicaciones, en soluciones como gel, formación de recubrimientos y fibras.⁸⁰ En el **Esquema N° 1**, se muestran algunas de las aplicaciones del quitosano con base al área de aplicación.



ESQUEMA N° 1. Aplicaciones de la Quitina y el Quitosano de acuerdo al Área.^{50, 87, 92}

Las principales aplicaciones que tienen actualmente estos materiales de acuerdo a las áreas pueden ser:

a. Agricultura

Son muchísimas las aplicaciones en este campo que se han venido desarrollando. Entre las más comunes tenemos:

- Recubrimiento de semillas con películas de quitosano para su conservación durante el almacenamiento.
- Sistemas liberadores de fertilizantes.
- Agente bactericida y fungicida para la protección de plántulas (inicio de las plantaciones).⁶⁰

b. Medicina

Hoy en día se sabe que la quitina y el quitosano han sido usados desde la antigüedad para acelerar el sanamiento de heridas. Por ejemplo, los antepasados de los coreanos usaban la quitina en el tratamiento de abrasiones (obteniéndola a partir del calamar) y los antepasados de los mexicanos aplicaban la quitina para la aceleración de la cicatrización de heridas (obteniéndolo de las paredes celulares de algunos hongos).

En la actualidad, entre los usos médicos más sencillos de estos materiales podemos mencionar:⁶⁰

- Producción de suturas quirúrgicas a partir de quitina.
- Producción de gasas y vendajes tratados con quitosano.
- Cremas bactericidas para el tratamiento de quemaduras.

c. Cosméticos

Es amplia la aplicación de ambos biopolímeros en este campo. Se mencionan tres de las más conocidas:

- Fabricación de cápsulas para adelgazar, denominadas “atrapagrasas”. Quizás sea la aplicación más extensamente aprovechada del quitosano (Outfat es solo una de las marcas más conocidas).

- Aditivo bactericida en jabones, champús, cremas de afeitar, cremas para la piel, pasta dental, etc.
- Agente hidratante para la piel, debido a que sus geles pueden suministrar agua y evitar la resequeidad. Además, el quitosano forma una película que ayuda a dosificar otros principios activos.⁶⁰

d. Biosensores

Son numerosísimas las aplicaciones de la quitina y el quitosano en este campo, especialmente como soporte para la inmovilización de enzimas sensibles a un sustrato específico. Algunos ejemplos son:

- Sensor para glucosa en sangre humana, basado en la inmovilización de la enzima glucosa oxidasa sobre quitosano, usando adicionalmente Azul de Prusia.
- Sensor para la detección de fenoles en aguas de desecho en plantas industriales, basado en la inmovilización de la enzima tirosinasa.
- Sensores basados en la inmovilización de nanopartículas espacialmente ordenadas.⁶⁰

e. Tratamiento de Aguas.

Es una de las áreas más importantes debido a que el quitosano y la quitina son sustancias “Ambientalmente Amigables”.

La quitina y el quitosano han sido empleados como un efectivo agente coagulante en reactor de lodo activado en plantas de tratamiento biológico secundario de aguas de origen doméstico e industrial, de esta manera el quitosano ha formado aglomerados y retenido las impurezas en su estructura.⁷¹

Sin embargo, es claro que el mayor impacto en el control ambiental de la quitina, el quitosano y sus derivados es el potencial tremendo que poseen en sistemas de tratamiento de aguas residuales que contienen metales tales como el Cu (II), Cd (II), Pb (II), Fe (III), Mn (II), Ag (I). Este hecho se debe a la capacidad que presentan estos polímeros de sufrir reacciones de quelación con ellos.⁷¹

Entre los principales usos que se hacen en la actualidad de estos biomateriales, y algunos de sus derivados, en este campo tenemos:

- Coagulante primario para aguas residuales de alta turbidez y alta alcalinidad.
- Floculante para la remoción de partículas coloidales sólidas y aceites de pescado y demás residuos orgánicos. Este polímero cargado positivamente tiene la habilidad de combinarse con moléculas con carga negativas.⁶
- Captura de metales pesados y pesticidas en soluciones acuosas. Algunos copolímeros de injerto del quitosano muestran alta efectividad para remover metales pesados.⁴⁹
- La quitina y el quitosano son usados para decolorar aguas residuales aprovechando la alta afinidad de estos polímeros con colorantes de diversos tipos.³³

Las industrias mineras y en general, las industrias químicas inorgánicas generan efluentes con contenido de iones metálicos. Estas aguas, para poder ser rehusadas o sencillamente eliminadas en el ambiente, se someten a procesos primarios de precipitación y posterior centrifugación y filtración; de esta manera, se retienen la mayor parte de los iones metálicos.⁷⁴

La quitina y el quitosano pueden usarse para remover metales como mercurio, cadmio, plomo y cobre. La eficiencia de este último proceso dependerá de las condiciones como la concentración del metal, la temperatura, el tamaño de partícula de la muestra, la calidad y cantidad del biopolímero usado.²³

Se cree que las propiedades quelantes del quitosano con metales de transición tienden a promover la formación de los radicales hidroxilo cerca del esqueleto del quitosano, ello favorece la formación del macro-radical en vez de la homopolimerización del monómero.⁷¹

2.6. ASPECTOS DE LA ADSORCIÓN.

El proceso de transferencia de una sustancia desde una fase hasta la superficie de otra donde se enlazan mediante un tipo de fuerzas intermoleculares se denomina adsorción. La sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente.

Las características principales de la adsorción son:

- La adsorción es altamente selectiva. La cantidad adsorbida depende en gran medida del tratamiento previo al que se haya sometido a la superficie del adsorbente, así como la naturaleza de la sustancia adsorbida. Al aumentar la superficie del adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida.⁹
- Dado que los procesos de adsorción son generalmente exotérmicos, al aumentar la temperatura disminuye la cantidad adsorbida.
- Son muchos los tipos de adsorción existentes (sólido-gas; sólido-líquido; líquido-gas) siendo el estudio más común la adsorción sólido-líquido, ya que los sólidos son capaces de adsorber uno o más componentes de la mezcla líquida.⁹

Dependiendo de las fuerzas intermoleculares entre el adsorbato y el adsorbente se distinguen tres tipos de adsorción:

a. Adsorción por Intercambio.

Es el proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en la superficie de otra a través de enlaces electrostáticos. Para dos adsorbatos iónicos, la carga del ión es un factor determinante para la adsorción, mientras que para iones de igual carga es el tamaño molecular el que determina la preferencia para la adsorción.⁹

b. Adsorción Física o Fisorción.

Es el tipo de adsorción que se debe a las fuerzas de Van der Waals. En este caso la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie del adsorbente, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción generalmente predomina a temperaturas bajas.⁹

c. Adsorción Química, Adsorción Activa o Quimisorción.

Es cuando el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes que se localizan en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele darse a temperaturas elevadas.⁹

La adsorción es usada en gran diversidad en procesos industriales entre los que se destacan el saneamiento, purificación de efluentes acuosos de las industrias. Dentro de los materiales adsorbentes de mayor relevancia se encuentra el sílica gel, el carbón activado, las arcillas activadas, las zenofitas, las diatomitas, los quitosanos, la mallas y tamices moleculares.⁷⁵

Se da cuando las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, en este caso se forman y se rompen enlaces, el calor de adsorción tiene intervalos de valor es análogos a los de una reacción química hasta unas 100 Kcal. La adsorción química no va más allá de una monocapa en la superficie, por lo tanto la isoterma de Langmuir predice el calor de adsorción independiente de la fracción de superficie cubierta en el equilibrio.⁷⁵

2.7. CINÉTICA DE ADSORCIÓN.

El estudio de la cinética de adsorción en las aguas residuales es importante porque permite entender mejor la ruta de reacción y el mecanismo de la reacción. Además, es importante para predecir el tiempo en que el adsorbato será removido de la solución acuosa la aplicación del modelo cinético solo depende de la concentración inicial y final de la solución a diferentes intervalos de tiempo. Actualmente, existen ciertos modelos matemáticos empíricos que se utilizan en la obtención de parámetros cinéticos que pueden ser útiles en cálculos posteriores. Como son los Modelos cinéticos de primer Orden y Segundo Orden.²⁸

a. Modelo Cinético de Primer Orden.

Lagergren (1898),⁵⁶ propuso esta ecuación de cinética de velocidad para la adsorción en sistemas líquido-sólido, la cual se deriva a partir de la capacidad de adsorción del sólido. Es una de las ecuaciones de velocidad más usadas para la adsorción de un soluto en una solución acuosa.²⁸

Este Modelo de adsorción de Primer Orden (Lagergren) queda expresado mediante la siguiente ecuación: ^{45, 50, 61}

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{mq_{11}}{C_0V} [1 - e^{-K_{11}t}]$$

(Ec. 1)

En la **Ecuación N° 1.** se tiene dos incógnitas que viene a ser q_{11} y K_{11} .

Donde:

C_t : Concentración del ión metálico para cada tiempo en estudio (mg/L).

C_0 : Concentración inicial del ión metálico (mg/L).

q_{11} : Cantidad adsorbida de ión metálico por unidad de adsorbente en equilibrio (mg/g).

K_{11} : Constante de adsorción de Primer Orden (velocidad de adsorción) (min^{-1}).

V : Volumen de la solución (L).

m : Cantidad de adsorbente adicionado (g).

t : Tiempo de contacto (min).

b. Modelo Cinético de Segundo Orden.

Ho y McKay (1999) ¹¹⁷ utilizaron un modelo basado en una Ecuación de Segundo Orden para describir la cinética de remoción de metales pesados en un adsorbente en particular.

Este modelo de Segundo Orden queda expresado mediante la siguiente ecuación: ^{46, 61}

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{mq_{22}}{C_0V} \left[1 - \frac{1}{\beta_2 + K_{22}t} \right]$$

(Ec. 2)

En la **Ecuación N° 2.** se tiene tres incógnitas q_2 , β_2 y K_2 .

Donde:

C_t : Concentración del ión metálico para cada tiempo en estudio (mg/L).

C_0 : Concentración inicial del ión metálico (mg/L).

q_2 : Cantidad adsorbida de ión metálico por unidad de adsorbente en equilibrio (mg/g).

K_2 : Constante de adsorción de Segundo Orden (velocidad de adsorción) (min^{-1}).

β_2 : Constante de Segundo Orden.

V : Volumen de la solución (L).

m : Cantidad de adsorbente adicionado (g).

t : Tiempo de contacto (min).

Marquardt–Levenberg: Se hallan las variables de las Ecuaciones de Primer y Segundo Orden, utilizando este método el cual ha demostrado ser una popular herramienta para resolver problemas no lineales de mínimos cuadrados. Fue publicado primeramente por Kenneth Levenberg⁶¹ y perfeccionado por Donald Marquardt.⁶⁸

En las matemáticas y la computación, el algoritmo de Levenberg-Marquardt, también conocido como el método de mínimos cuadrados amortiguado “DLS”, proporciona una solución numérica para el problema de la minimización de una función, por lo general no lineal. Estos problemas surgen especialmente en minimización de mínimos cuadrados de ajuste de curva y la programación no lineal. Este método es un muy popular algoritmo de ajuste de curvas se utiliza en muchas aplicaciones de software para resolver los problemas de ajuste de curvas genéricas.^{61, 68} Encontrar el mejor ajuste para un conjunto de datos.

2.8. ISOTERMA DE ADSORCIÓN.

La cantidad de adsorción de un metal pesado (adsorbato) por un sólido (adsorbente) depende de la temperatura y concentración de la sustancia adsorbida, así como de la naturaleza del sólido.

Si la temperatura se mantiene constante, la cantidad adsorbida aumenta con la concentración del adsorbato y la relación entre la cantidad adsorbida del metal “ q_t ” y la concentración del adsorbato en el equilibrio “ C_t ” se conoce como isoterma de adsorción.⁴⁵

La cantidad de sustancia adsorbida “ q_t ” se halla mediante la siguiente ecuación:⁵⁰

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V$$

(Ec. 3)

Donde:

q_t : Cantidad de sustancia adsorbida para cada tiempo de estudio (mg/g).

C_0 : Concentración inicial del ión metálico en solución (mg/L).

C_t : Concentración del ión metálico para cada tiempo en estudio (mg/L).

V : Volumen de la solución (L).

m : Cantidad de adsorbente adicionado (g).

Para estudiar la adsorción de un compuesto químico se puede usar cualquiera de las siguientes técnicas de laboratorio: experiencias en batch y experiencias con columna.

Las Experiencias en Batch: Es un sistema que ofrece una mayor superficie del adsorbente, además la velocidad de flujo puede ser nula.

Consiste en mezclar y agitar una cantidad determinada de adsorbente a diferentes concentraciones del adsorbato (metal pesado) favoreciendo ciertas reacciones como son el

intercambio iónico o adsorción de metales, que al aumentar el tiempo de contacto y la superficie del adsorbente dan lugar a una mejor adsorción.³³

Las Experiencias en Columnas: En un sistema abierto en el que el adsorbato es continuamente añadido y extraído, este adsorbente reacciona con el adsorbato, y se investiga el proceso de adsorción en condiciones de no-equilibrio ya que permite modificar la velocidad de flujo y las condiciones del adsorbato.³³

Consiste en permitir el tránsito del adsorbente y el adsorbato por una columna.³³

2.9. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN.

Las isothermas de adsorción nos ayudan a determinar las propiedades de los adsorbentes como el volumen y tamaño del poro, la energía de distribución y el área superficial específica. Las isothermas también pueden ser utilizadas para obtener información referente al mecanismo de desorción que está ligado estrechamente con las interacciones de las moléculas del adsorbato y adsorbente.²⁹

Por lo tanto, la eficiencia de un adsorbente puede estimarse a través de las isothermas de adsorción. La interpretación correcta de las isothermas de adsorción experimentales se puede realizar en función de ecuaciones matemáticas. Estas ecuaciones se derivan suponiendo un modelo físico ideal para el sistema de adsorción. Las suposiciones del modelo son el resultado de las observaciones experimentales. Las isothermas de adsorción proporcionan información valiosa para la estimación del rendimiento en un proceso a gran escala. En primer lugar, ayudan a determinar la posibilidad de alcanzar un alto nivel de pureza para un adsorbente dado. Esto es importante cuando existen varias impurezas y una o más son pobremente adsorbidas. En segundo lugar, las isothermas de adsorción permiten calcular la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio “ q_e ”, la cual tiene un mayor impacto sobre la economía del proceso, también pueden ser usadas para predecir el comportamiento relativo de diferentes tipos de adsorbentes.²⁹ La adsorción de una especie química (adsorbato) presente en una solución que contienen una fase sólida o adsorbente, ocurre debido a la interacción entre la superficie activa de las partículas sólidas con el adsorbato.

La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no sólo de la composición del medio sino de la especie química de la se trata y de su concentración en la solución.

Generalmente, la adsorción del metal pesado ha sido evaluada mediante la utilización de isotermas que describen el equilibrio del proceso. Los modelos de Langmuir⁵⁷ y Freundlich⁴¹ han sido posiblemente los más utilizados para describir con éxito el equilibrio de adsorción.¹⁰⁵ **Figura N° 10.** Donde la gráfica Langmuir es lineal la cual se ve afectado por sus sitios activos llegando a una meseta y la gráfica de Freundlich se ocupan las moléculas de mayor afinidad y luego el resto por lo cual describe la gráfica.

El proceso de adsorción tiene lugar entre una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (solvente), que generalmente es agua, que contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas (sorbato), en este caso iones metálicos. Si existe una afinidad del adsorbente por el adsorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida. Este equilibrio de adsorción es descrito por modelos matemáticos (isotermas de adsorción) que relacionan la cantidad retenida de adsorbato y la que permanece en disolución cuando alcanza el equilibrio.⁴⁵

Los modelos de isotermas bastante usados en el caso de adsorción de iones metálicos en la bibliografía por su simplicidad y el buen ajuste para describir con éxito el equilibrio de adsorción son: Freundlich y Langmuir.³³

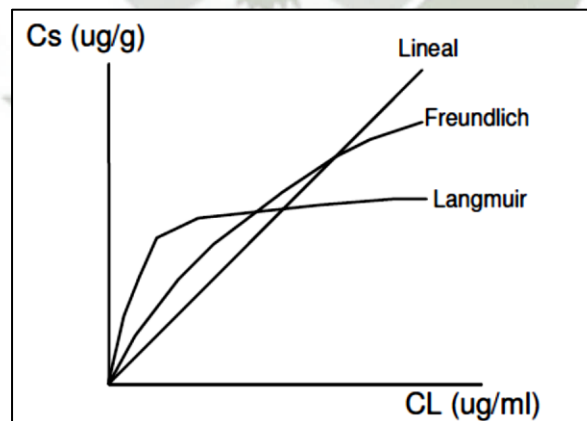


FIGURA N° 10. Gráfica del Modelo Langmuir, Freundlich y Lineal.

a. Modelo de Isotherma Langmuir.

El modelo Langmuir⁵⁶ fue aplicado originalmente para representar la adsorción de gas-sólido con carbón activo, y ha sido generalmente utilizado para estudiar la adsorción de un soluto desde una fase líquida en su aplicación se asume, por un lado, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del adsorbente y por otro, que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra adsorción en este mismo sitio¹⁰⁸ admitiendo la formación de una monocapa. Los parámetros del modelo reflejan la capacidad máxima de adsorción del sólido y la afinidad del mismo.¹⁰⁸

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 alcanzar una meseta¹⁰⁸, como se puede apreciar en la **Figura N° 11**.

Este Modelo Langmuir se expresa mediante la siguiente ecuación:⁵¹

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Ec. 4})$$

En la **Ecuación N° 4**, se tiene tres incógnitas q_e , q_{\max} y K_L .

Donde:

q_e : Cantidad adsorbida de ion metálico por unidad de adsorbente en equilibrio (mg/g).

q_{\max} : Cantidad máxima de sustancia adsorbida para formar una monocapa completa (capacidad de adsorción) (mg/g).

K_L : Constante de Langmuir, relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y la energía de adsorción (L/mg).

C_e : Concentración del ion metálico (adsorbato) en equilibrio (mg/L).

La isoterma de Langmuir considera a la adsorción como un fenómeno químico que provee información del comportamiento usual del proceso de adsorción en el equilibrio.

Ese modelo supone que la superficie del sólido es cubierta por un gran número de sitios, y cada sitio puede ser ocupado por una molécula adsorbida. Los sitios son todos equivalentes y se considera que las moléculas adsorbidas no interactúan unas con las otras, ni saltan de un sitio a otro. Además, la adsorción se completa cuando todos los sitios fueren ocupados, correspondiendo a una monocapa de adsorbato.³³

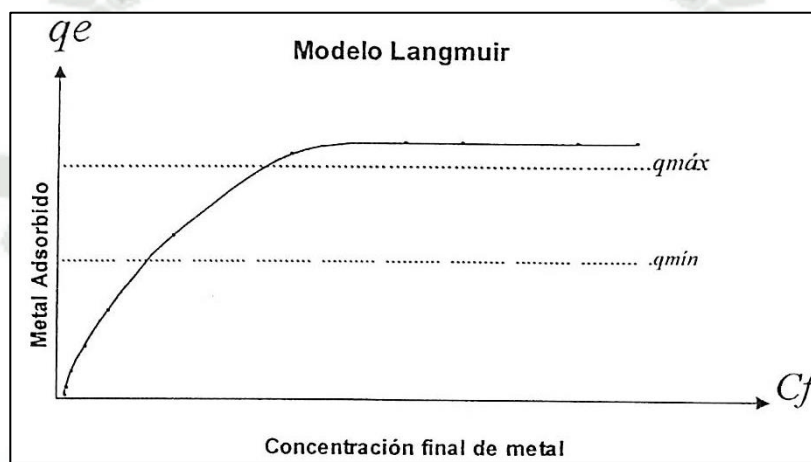


FIGURA N° 11. Gráfica del Modelo Langmuir.³³

En este modelo se supone que:⁵⁸

- El adsorbato forma una capa monomolecular sobre la superficie (la superficie se satura en monocapa).
- Todos los sitios activos de la superficie del adsorbente son equivalentes, solo se adsorbe una molécula sobre cada posición; al adsorbato, como se puede apreciar en la **Figura N° 12**.
- No hay interacción entre especies adsorbidas y las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.
- La adsorción es química y localizada (específica).
- La energía de adsorción de los sitios es idéntica e independiente de la presencia de moléculas adsorbidas en los sitios vecinos.¹⁰⁸

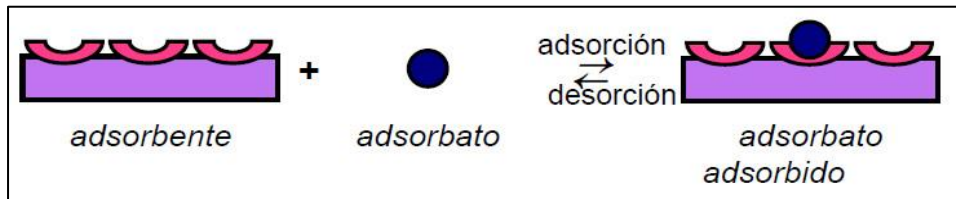


FIGURA N° 12. Adsorción química Modelo Langmuir.

b. Modelo de Isotherma Freundlich.

En 1906 Freundlich⁴¹ estudiando la sorción de un material en carbón de origen animal, encuentra una relación de tipo potencial entre el soluto sorbido y la concentración de equilibrio.

Este Modelo Freundlich se expresa mediante la siguiente ecuación:⁵⁰

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

(Ec. 5)

En la **Ecuación N° 5** se tiene tres incógnitas q_e , K_F y n .

Donde:

q_e : Cantidad adsorbida de ion metálico por unidad de adsorbente en equilibrio (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich (relacionado con la capacidad de adsorción) (mg/g).(L/mg)^{1/n}.

C_e : Concentración del ion metálico (adsorbato) en equilibrio (mg/L).

n : Constante de Freundlich, caracteriza la heterogeneidad del sistema o intensidad de adsorción

La isoterma de Freundlich considera que a temperatura constante, la cantidad adsorbida “ q_e ” aumenta con la concentración del adsorbato. La relación entre cantidad adsorbida en equilibrio “ q_e ” y la concentración en el equilibrio “ C_e ” se conoce como isoterma de adsorción, la cual se debería dar a muy bajas concentraciones del adsorbato.⁴⁴

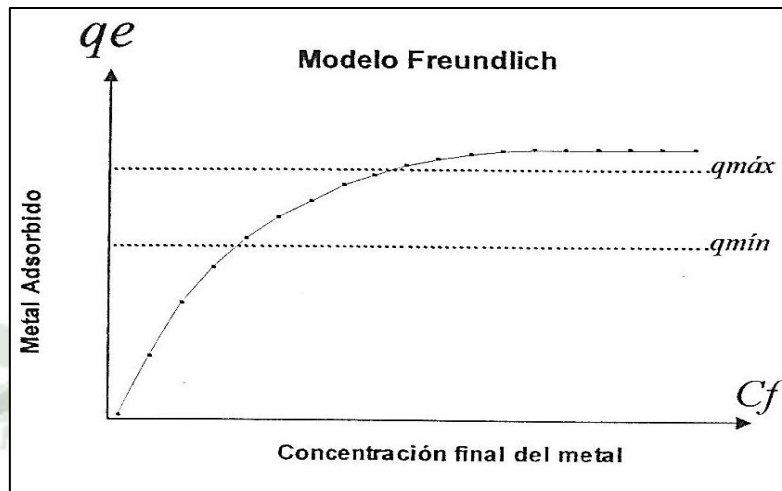


FIGURA N° 13. Gráfica del Modelo Freundlich.³²

El modelo Freundlich supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto; así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico.^{7, 33}

Es 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, como se aprecia en la **Figura N° 13.** fue desarrollada por el matemático, físico y astrónomo alemán Herwin Finlay Freundlich.⁴¹

Para aplicar la isoterma Freundlich se debe tener en cuenta lo siguiente:⁴⁶

- No hay quimisorción sino una adsorción física.
- Hay una distribución exponencial de la energía de interacción soluto-adsorbente.
- La superficie del adsorbente es heterogénea.⁹⁴

Por tanto la isoterma Freundlich será válida cuando la adsorción sea solamente un proceso físico.⁵⁰

2.10. ADSORCIÓN CON QUITINA PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS.

a. Adsorción de Metales.

La interacción de la quitina con iones de metales de transición es una de las propiedades más estudiadas de estos polisacáridos. Una gran variedad de investigaciones se han llevado a cabo para elucidar los mecanismos por lo que ocurren estas interacciones específicas.⁷⁵

La interacción de la quitina con los iones metálicos es un mecanismo complejo que implica la quelación, el intercambio iónico y la adsorción.

La quitina es un polímero básico carácter dado por contener en su estructura grupos aminos que le permiten ser un quelante de iones metálicos. El par de electrones de cada átomo de nitrógeno permite establecer enlaces covalentes, de manera particular con los metales de transición.⁷⁵

Por ser un polímero básico, es capaz de formar sales de amina bajo diferentes medios ácidos de reacción como ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico.

b. Mecanismos de Adsorción de la Quitina sobre el Ion Metálico.

Los mecanismos son:

- Atracción electrostática en medio ácido.
- Intercambio iónico con el grupo amino protonado, mediante el intercambio del protón o de un anión.⁷⁵
- Quelación de iones metálicos.

c. Factores que Influyen en la Adsorción.

Los principales factores que afectan directamente la adsorción de metales sobre la quitina son:⁶⁷

- pH de la muestra.
- Fuente de origen de la quitina.
- Tamaño de partícula y la porosidad del polímero.
- La velocidad y el tiempo de agitación.
- La presencia de otros iones.

d. Propiedades de la quitina como adsorbente de metales pesados.

- Su alta sensibilidad y resistencia a la humedad.
- Su carácter catiónico asociado a su actividad quelante.

Debido a sus propiedades de formar complejos con metales. La quitina se puede utilizar en la recuperación de iones metálicos de efluentes mineras y aguas industriales.⁷⁵

e. Quitina como Adsorbente de Iones Metálicos.

En el proceso de adsorción los iones metálicos y moléculas orgánicas se adhieren formando un complejo con el adsorbente, se conoce diferentes etapas que controlan dichos procesos, se proponen tres etapas en el proceso de adsorción.⁵⁵

- **Difusión:** Transferencia de los iones metálicos desde la solución hacia la película límite que bordea la superficie del adsorbente.
- **Difusión Intraparticular:** Transferencia de los iones metálicos de la superficie líquida hacia los centros activos del adsorbente.
- **Reacción Química:** Es la fijación del ion metálico mediante quelación, intercambio iónico o complejación.

Dentro de los factores que influyen en la adsorción se describen los siguientes:

- El pH de la Solución.

Esta es una de las variables controlables, debido a que todas las reacciones químicas dependen en gran medida del pH por lo que es tomada muy en cuenta en el proceso de adsorción.⁷⁵

- **La Concentración del Adsorbato.**

A mayor concentración del adsorbato, se alcanza una mayor capacidad de adsorción del adsorbente.⁷⁵

- **El Tiempo de Contacto.**

Esta variable permite el estudio de la cinética de adsorción del adsorbato, basado en el tiempo de contacto infinito es decir, de la velocidad con la cual el adsorbato en solución es adsorbido por el adsorbente.⁷⁵

- **Granulometría**

Es la condición física del adsorbente en tamaño y porosidad que permite un área efectiva para la adsorción, si la adsorción es solamente superficial los tamaños más pequeños de la partícula proveen mayor área adsorbente. Es importante que el tamaño se adecúe al sistema, partículas muy pequeñas limitan el flujo del efluente, asimismo partículas muy grandes no proveen un contacto adecuado entre las especies metálicas y los sitios de adsorción.⁶⁴

2.11. DISEÑOS FACTORIAL.

En un diseño factorial 2^k , para cada factor se consideran dos niveles, que pueden codificarse en los valores +1 (para el más alto) y -1 (para el más bajo). Considerando todas las posibles combinaciones de los niveles de los k factores, se obtiene una matriz de diseño de 2^k filas, cada una de las cuales representa un tratamiento.¹²⁴

Los orígenes de la metodología de superficies de respuesta (en inglés, Response Surface Methodology - RSM) se remiten al trabajo de Box y Wilson (1951).¹²³

Es una estrategia de experimentación secuencial y modelación que permite estimar las condiciones óptimas de operación de un proceso y mejorar significativamente su resultado en cuanto a costos, tiempos, eficiencia, productividad, cumplimiento de especificaciones y en fin, mejorar su calidad.¹²⁴

La superficie de respuesta permite que el investigador inspeccione de manera visual, la respuesta promedio para cierta zona de los niveles de los factores de interés y evaluar su sensibilidad a dichos factores.

Los desarrollos incorporados hasta ahora en programas computacionales (por ejemplo MINITAB) permiten analizar fácilmente y en forma gráfica modelos polinomiales de primer (efectos lineales y de interacción) y segundo orden (efectos lineales, cuadráticos y de interacción).¹²⁴

En términos generales, para aplicar el diseño factorial se requiere cumplir con los siguientes pasos:

Reducción de dimensionalidad: Algunos autores lo llaman cribar, otros tamizar; pero consiste esencialmente en seleccionar de entre muchos, los factores que más significativamente afectan la característica o características de calidad que se pretenden optimizar.¹²⁴

Experimento con modelo de primer orden: Una vez cumplida la etapa de reducción de dimensionalidad, se efectúa un estudio más completo y controlado de dichos factores. - Diseños 2^k : el cuál indica que se estimará el efecto que sobre la característica de calidad presentan k factores, cada uno de estos probado en 2 niveles (nivel alto y nivel bajo); se probarán entonces 2^k tratamientos.¹²⁴

Método de máxima pendiente en ascenso: El método de máxima pendiente en ascenso consiste en ejecutar una secuencia de experimentos a lo largo de la línea de máximo incremento de la respuesta. Si el modelo ajustado de primer orden es adecuado, la información que éste proporciona se utiliza para determinar una dirección en la cual se espere observar mayores valores de la variable respuesta. A medida que se avanza sobre la superficie ajustada en la dirección en que se incrementan los valores de la respuesta y se va llegando a una región en la que haya curvatura en la superficie real, el incremento en la respuesta se estabilizará en el punto más alto de la superficie ajustada. Si se continúa en esta dirección y la altura de la superficie disminuye, se lleva a cabo un nuevo conjunto de experimentos y se ajusta de nuevo el modelo de primer orden. Se determina una nueva dirección hacia valores crecientes de la respuesta y se ejecuta otra secuencia de experimentos en la dirección determinada. Este proceso continúa hasta que se hace evidente

que a partir del método no se puede obtener un incremento en la respuesta o éste es muy pequeño.¹²⁴

2.12. PERSPECTIVAS FUTURAS.

El trabajo de investigación tiene como perspectivas futuras la implementación como parte del proceso a plantas pilotos para el tratamiento de agua en zonas rurales en donde el agua llega de forma muy escasa y con un contenido de metales elevado y en zonas donde se extrae aguas subterráneas para el consumo humano.

La utilización de quitina nativa proveniente de los exoesqueletos de la *Emerita analoga* “muy muy” no haría necesario el uso de productos químicos para la remoción del Hierro Total presente, lo cual minimizaría costos ya que dichos productos son de elevado precio en el mercado, esto haría que el proyecto ayude a la disminución de contaminación por productos químicos siendo un proyecto ambientalmente amigable.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. LUGAR DE EJECUCIÓN.

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Procesos H-101, Laboratorio de Análisis Instrumental H-104, Laboratorio de Investigación Docente H-202 y Laboratorio de Farmacotecnia H-203 de la Universidad Católica Santa María, durante el periodo de Agosto del 2012 hasta Enero del 2013.

3.2. MATERIALES

Material de Estudio.

Se utilizó exoesqueletos (caparazones) de *Emerita analoga* “muy muy” pulverizados también llamado quitina nativa (cuando está asociado a su matriz), el cual fue recolectado de las playas de Camaná en el mes de Mayo época de muda.

Material de Laboratorio.

- Beakers de 25 ml, 50 ml y 250 ml.
- Buretas de 25 ml.
- Matraz de 250 ml.
- Fiolas de 25 ml y 50 ml.
- Probetas de 25 ml y 50 ml.
- Pipetas de 1 ml, 2 ml, 5 ml, y 25 ml.
- Frascos de vidrio.
- Embudos.
- Morteros.

- Termómetro.
- Varillas de vidrio.
- Soporte.
- Perilla de goma.
- Portafiltro para jeringa de 13mm.
- Pipeta Pasteur.

Equipos de Laboratorio.

- Estufa Esterilizador Memmert.
- Espectrofotómetro Cary 60 Agilent.
- Agitador con Superficie de Refrigeración y Calefacción (Jar Test).
- Balanza Analítica Ohaus Adventurer AR31.
- pH metro Jenway 3510 pH Meter.
- Trituradora Molino Picatodo Moulinex.

Reactivos.

- Sulfato ferroso amoniacal $[\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. P.A. Merck.
- 1, 10 fenantrolina monohidratada. P.A. Rieder-de-haën.
- Clorhidrato de hidroxilamina. P.A. Merck.
- Ácido Sulfúrico concentrado. P.A. Merck. 95 %.
- Hidróxido de Amonio. P.A. Merck 25 %
- Ácido clorhídrico concentrado. P.A. Merck 37 %
- Acetato de amonio. P.A. Diproquim.98 %
- Ácido acético glacial. P.A. Diproquim.98 %
- Agua destilada.

Buffers

- Buffer de calibración pH 4.01, pH 7.01, pH 10. P.A. Biodips SAC.
- Buffer acetato.

Otros Materiales.

- Algodón.
- Bolsas plásticas de polipropileno.
- Cámara fotográfica.
- Frascos de vidrio transparente 20 ml y 500 ml.
- Frasco de color ámbar 500 ml, 1000 ml.
- Papel filtro.
- Picetas.

3.3. MÉTODOS.

3.3.1. RECOLECCIÓN DEL ADSORBENTE.

La muestra se recolectó de la orilla de las playas de Camaná en el mes de Mayo, en época de muda, fenómeno conocido con el nombre específico de ecdisis, que es la renovación de los recubrimientos del cuerpo o exoesqueleto.

3.3.2. PREPARACIÓN DEL ADSORBENTE.

Para la preparación de la muestra se zarandó el material para eliminar la arena adherida, luego se comenzó con la separación de los materiales contaminantes y los restos que pudieron haber quedado, el siguiente paso consistió en el lavado con abundante agua de los exoesqueletos (caparzones) con ello se logró eliminar los restos que aun quedaron de masa y de arena.

Seguidamente todo el material ya limpio y enjuagado con agua destilada se procedió al secado que consistió en exponerlos a la acción del sol durante tres horas.

Posteriormente se molió los caparazones utilizando una Picadora Moulinex, **Figura N° 14**. La cual nos ayudó a obtener partículas más pequeñas luego se tamizó utilizando los tamices número 20 el cual pertenece al tamaño de 850 μm con una apertura de 18 mm y debajo el tamiz N° 25 de tamaño 700 μm las partículas que quedaron sobre el tamiz N°25 fueron las utilizadas como adsorbente y el número 100 con un tamaño de 150 μm con una apertura de 0.0059 inches (0.15 mm) la cual se colocó sobre el tamiz N° 125 de tamaño 120 μm las partículas que quedaron sobre este tamiz fueron las seleccionadas, como se puede apreciar en la **Figura N° 15**. este material tamizado se colocó en frascos de vidrio, debidamente limpios y rotulados para su posterior utilización.



FIGURA N° 14. Picadora Moulinex.



FIGURA N° 15. Tamiz con un tamaño de 150 μm (izquierda) y tamiz con un tamaño de 850 μm (derecha).

3.3.3. PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN.

Para realizar la curva de calibración se preparó las siguientes soluciones:⁹⁶

- **Solución Stock de Hierro:** La solución se preparó a partir del sulfato ferroso amoniacal $[\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Para ello se disolvió 0.7020 gramos del reactivo, calidad analítica, en 50 ml de agua destilada y 1 ml de ácido sulfúrico concentrado, se pasó a una fiola de un litro, se diluyó exactamente hasta el enrase y se homogenizó. La concentración de la solución es de 0.1 mg de Hierro por mililitro de solución (0.1 mg Fe/ml de solución o 100 ppm).
- **Solución de Hidroxilamina:** Se disolvió 10.0 gramos de reactivo en 100 ml de agua destilada.
- **Solución de Fenantrolina:** Se disolvió 0.250 gramos de 1, 10 fenantrolina monohidratada en 100 ml de agua destilada, se añadió 2 gotas de ácido clorhídrico en el agua destilada.
- **Solución Buffer:** Se disolvió 250 gramos de acetato de amonio en 150 ml de agua destilada, y se añadió 700 ml de ácido acético glacial.
- **Soluciones Estándar o Patrones:** Estas soluciones fueron preparadas instantes antes del análisis porque son inestables. Se dispuso de 6 matraces aforados de 25 ml y se rotuló del uno al seis; se agregó a la fiola número uno, 0.2 ml, a la segunda fiola, 0.25 ml, a la tercera 0.5 ml, y a la cuarta fiola 0.75 ml, a la quinta se añadió 1 ml. A la sexta fiola no se le añadió dicho reactivo pues esta fue nuestra solución blanco, como se aprecia en la **Tabla N° 3**. Donde están todas las concentraciones de Hierro y las cantidades de reactivos (hidroxilamina, fenantrolina y buffer acetato) las cuales se adicionó para determinar la curva de calibración.

Luego se agregó a cada fiola, 1.5 ml de solución de hidroxilamina, 1.5 ml de solución de fenantrolina y se ajustó el pH de la solución a 3.5 con la solución buffer; se diluyó cada solución con agua destilada hasta el aforo, se tapó la fiola, se homogenizó y se dejó en reposo durante media hora.

TABLA N° 3. Preparación de Soluciones.

N° estándar	Volumen del Stock ml	Hidroxilamina ml	Fenantrolina ml	Concentración mg/ml	Volumen final ml
1	0.20	1.5	1.5	0.0008	25
2	0.25	1.5	1.5	0.0010	25
3	0.50	1.5	1.5	0.0020	25
4	0.75	1.5	1.5	0.0030	25
5	1.00	1.5	1.5	0.0040	25
6	0.00	1.5	1.5	0.0000	25

- Determinación de la Longitud de Onda Analítica.

Se utilizó un Espectrofotómetro CARY 60 AGILENT **Figura N° 16.** donde se realizó un barrido completo de longitudes de onda para identificar la máxima absorbancia del Hierro.

Seguidamente se midió las absorbancias de cada solución en una Cubeta 1 cm.

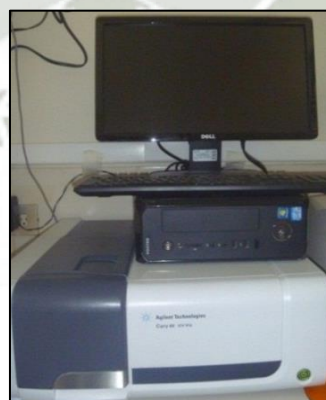


FIGURA N° 16. Espectrofotómetro UV-VIS AGILENT CARY 60.

3.3.4. VALIDACIÓN DEL MÉTODO.

Se validó el método para la determinación de Hierro, empleando los siguientes parámetros: Linealidad, precisión y límites de detección.

3.3.4.1. Linealidad.

La linealidad es la capacidad del método para proporcionar resultados que son directamente (o por medio de transformaciones matemáticas) proporcionales a la concentración del analito en la muestra dentro de un rango establecido.⁷³

Dentro de los procedimientos para verificar la linealidad utilizamos:

- **Significación Estadística de la Desviación Estándar de la Pendiente.**

Partiendo de la **Ecuación N°6**, se comprobó la existencia de una pendiente significativamente distinta a cero mediante la prueba t de Student.

$$t_{\text{exp}} = \frac{b}{S_b}$$

(Ec. 6)

Donde S_b se obtuvo del cálculo de la varianza residual S^2_{xy} a partir de la siguiente ecuación:

$$S^2_{xy} = \frac{\sum y^2 - a \sum y - b \sum xy}{n-2}$$

(Ec. 7)

Donde:

S^2_{xy} : Varianza Residual.

y : Variable dependiente

x : Variable independiente.

n : Tamaño muestral.

y S_b : variancia de la pendiente.

$$S_b = \frac{s^2_{xy}}{\sqrt{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$$

(Ec. 8)

A partir de la siguiente ecuación se halló la Pendiente b:

$$b = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}$$

(Ec. 9)

Se obtuvo los intervalos de confianza de la pendiente “b” utilizando la siguiente fórmula:

$$b \pm t_{\text{tablas}} * S_b$$

(Ec. 10)

Donde “t” es el valor de la distribución Student para n-2 grados de libertad y un nivel de significación α igual a 0.05.

- **Test de Proporcionalidad.**

El test de proporcionalidad nos permitió evaluar si la recta pasa por el origen de coordenadas determinando si la variable independiente es significativamente distinta a cero.⁷³

Para llevar a cabo este test de recurrió como el caso anterior a una prueba de significación t de Student (n-2 grados de libertad, $\alpha= 0.05$).

$$t_{\text{exp}} = \frac{a}{S_a}$$

(Ec. 11)

Donde S_a (desviación estándar de la ordenada en el origen de la recta de regresión) se obtiene a partir del cálculo de la varianza residual del término independiente S^2_{xy} :

$$S_a = \sqrt{S_b^2 \frac{\sum x^2}{n}}$$

(Ec. 12)

A partir de la siguiente ecuación se halló el término Independiente a:

$$a = \frac{\sum y - b \sum x}{n}$$

(Ec. 13)

Se pueden obtener los intervalos de confianza utilizando la siguiente fórmula:

$$a \pm t_{\text{tablas}} * S_a$$

(Ec. 14)

3.3.4.2. Precisión.

Para evaluar la precisión del sistema se calculó el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación haciendo uso del programa Microsoft Excel a concentraciones de 2, 4, y 6 ppm.

La precisión fue verificada evaluando las condiciones de repetitividad del sistema. La cual fue expresada matemáticamente por el coeficiente de variación a determinadas medidas y se utilizó la siguiente ecuación:

$$CV(\%) = \frac{s}{x} * 100$$

(Ec. 15)

Donde:

s: Desviación Estándar.

x: Media aritmética.

CV : Coeficiente de Variación.

Esta experimentación se realizó por triplicado.

3.3.4.3. Determinación de los Límites de Detección y Cuantificación.

En este caso para determinar tanto el Límite Cuantificación como en el Límite de Determinación, “ Y_{bl} ” y “ S_{bl} ” fueron hallados por el Método basado en la Extrapolación de la Recta de Calibrado a concentración cero. Se trata de un procedimiento aplicable también a métodos analíticos instrumentales que proporcionan resultados numéricos y dirigido a evitar el cálculo, en ocasiones costoso en tiempo, de la señal media del blanco y su desviación estándar. Utilizando la pendiente de la recta de calibrado, pero en este caso sustituye el valor real de un blanco, por la extrapolación de dicha recta.⁵

- **Límite de Detección.**

El Límite de Detección de un procedimiento analítico corresponde a la cantidad o concentración mínima de un analito que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto.⁵

La mayoría de criterios coinciden en que el Límite de Detección se define como la mínima cantidad de analito en la muestra que se puede detectar aunque no necesariamente cuantificar bajo dichas condiciones experimentales.

El Límite de Detección es un término solo cualitativo.⁵

De acuerdo a la siguiente ecuación:

$$LOD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

(Ec. 16)

Donde:

LOD: Límite de detección.

b: Pendiente de la curva de calibración .

Y_{bl} : Respuesta de la recta de calibración, estimada por extrapolación de la respuesta a concentración cero.

S_{bl} : Desviación estándar de la respuesta a concentración cero en la curva de calibración obtenida.

n: Tamaño muestral.

- **Límite de Cuantificación.**

La cantidad más pequeña de un analito que se pueda cuantificar confiablemente por el instrumento. La concentración más baja para mediciones cuantitativamente precisas.

Analito presente en la muestra que se puede cuantificar, bajo las condiciones experimentales descritas, con una adecuada precisión y exactitud.⁵

Fue hallado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$LQD = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

(Ec. 17)

Donde:

LQD: Límite de cuantificación.

b: pendiente de la recta de regresión.

Y_{bl} : Respuesta de la recta de calibración, estimada por extrapolación de la respuesta a concentración cero.

S_{bl} : Desviación estándar de la respuesta a concentración cero en la curva de calibración obtenida.

n: Tamaño muestral.

3.3.5. PROCESO DE ADSORCIÓN DE HIERRO TOTAL CON QUITINA NATIVA.

Se añadió a cada vaso 250 ml de cada solución estándar de Hierro Total con concentraciones de 4, 5, 7, 10, 15, 17 y 20 mg/L, a las cuales se les midió el pH y se ajustó hasta pH 4.5 con buffer acetato.

Se tomó 2 ml de muestra este será el referente al tiempo cero, se colocó en viales para su posterior determinación.

Se pesó 2.5 g de quitina nativa proveniente de los exoesqueletos de la *Emerita analoga* “muy muy” de tamaño de partícula de 150 μm , las cuales fueron añadidos en cada uno de los vasos.

Se colocó la solución en agitación en el Jar Test **Figura N° 17**. El cual consiste en seis paletas las cuales están en movimiento constante agitando la solución a 150 rpm, con una temperatura 18 °C (temperatura ambiente).

Se tomó 2 ml de muestra y se hizo pasar por un Portafiltro para jeringa de 13 mm el cual se muestra en la **Figura N° 18**. Donde al pasar los 2 ml extraídos de la disolución Hierro-quitina a través del Portafiltro el cual tiene en el medio un disco de papel filtro se obtiene una muestra libre de quitina nativa, Este procedimiento se hizo a los 10, 20, 30, 60, 150, 240, 330 y 420 minutos.

En el presente trabajo de investigación se evaluó la cinética de adsorción, cumpliendo con los parámetros mencionados en la **Tabla N° 4**.

TABLA N° 4. Parámetros del Proceso de Adsorción.

PARÁMETROS	UNIDAD
pH	4.5
Masa de adsorbente	2.5 g
Tamaño de partícula	150 μm
Volumen	0.250 L
Tiempo	420 min
Temperatura	18°C



FIGURA N° 17. Jar Test.



FIGURA N° 18. Portafiltro para Jeringa de Polipropileno de 13 mm.

3.3.6. DETERMINACIÓN DEL HIERRO TOTAL.

El método de la fenantrolina consistió en reducir el Hierro a su estado ferroso con el reactivo orgánico cloruro de hidroxilamina en un medio ácido se ajustó a más o menos el pH a 3.5, con solución buffer, en estas condiciones se agregó el reactivo complejante 1,10 fenantrolina.

Este procedimiento se realizó por triplicado.

3.3.7. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE HIERRO (II) Y HIERRO (III) EN EL TIEMPO.

Esta prueba se realizó para determinar el porcentaje de Hierro Total y Hierro (II) presentes en nuestra solución y por diferencia se calculó el porcentaje de Hierro (III).¹²⁵

Para esta prueba se tomó 25 ml de la solución patrón de Sulfato ferroso amoniacal [$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] la cual corresponde a una concentración de 10 ppm, fue colocado en un beaker y se ajustó el pH a 3.5 y se enrasó hasta los 250 ml con agua destilada, no fue agregada la quitina nativa pues se desea determinar si hay alguna variación en la concentración de Hierro Total en el tiempo; luego fue puesto en agitación en el Jar Test a 150 rpm, a una temperatura de 18°C y se tomaron dos muestras cada una de 2 ml a tiempo 0, 10, 60, 150, 330 y 420 minutos. Este procedimiento se realizó por triplicado. En la determinación de Hierro se tomó la primera muestra y se procedió a determinar el Hierro Total el cual consistió en agregar 1.5 ml de hidroxilamina, 1.5 ml de fenantrolina y se ajustó el pH a 3.5 con Buffer Acetato y se diluyó con agua destilada hasta el aforo, se tapó la fiola de 25 ml, se homogenizó y se dejó en reposo durante media hora para luego determinar su absorbancia a una longitud de onda de 510 nm. La segunda muestra tomada en el mismo tiempo cero se procedió a determinar el Hierro(II) presente, se adicionó 1.5 ml

de fenantrolina, pero en este ensayo no fue agregada la Hidroxilamina pues es un agente cuya función es reducir el Hierro (III) a Hierro (II), lo que quiere decir que al no agregar la hidroxilamina no hay reducción y solo se determinará el Hierro (II) presente¹²⁵, se ajustó el pH a 3.5 con Buffer Acetato y se diluyó con agua destilada hasta el aforo en una fiola de 25 ml, se homogenizó y se dejó en reposo durante media hora para luego determinar su absorbancia a una longitud de onda de 510 nm. Se realizó el mismo procedimiento en los diferentes tiempos de tomada las muestras.

Para determinar el Hierro (III) se restó el Hierro Total y el Hierro (II).¹²⁵ Esta prueba se hizo también a pH 4.5 utilizando la técnica anteriormente descrita.

Además mediante el programa de Equilibrium Diagrams Software (Hydra-Medusa), se estableció el diagrama químico dominante en la solución preparada según la concentración y en función del pH.

3.3.8. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN.

La cinética de la adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interfase sólido-disolución y además su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado, por tal razón se requiere el conocimiento de las leyes de velocidad que describen el sistema de adsorción, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso.¹⁶

En general, la remoción de iones metálicos de soluciones acuosas por adsorción depende de los mecanismos químicos que involucran las interacciones de los iones metálicos con los grupos activos específicos asociados con la pared celular del biosorbente. Por lo tanto la cinética de la bioadsorción indica la evolución de cada una de las etapas a través de las cuales ésta se lleva a cabo y cuál de ellas es la que controla el proceso (reacción química, difusión y/o transferencia de masa).¹⁶

Se determinó la Cinética de adsorción de nuestra investigación a través de los Modelos Matemáticos de Primer y Segundo Orden.

3.3.8.1. Modelo Matemático de Primer Orden.

Este Modelo de adsorción de Primer Orden (Lagergren) queda expresado mediante la siguiente ecuación: ^{46, 61}

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{mq_{_1}}{C_o V} [1 - e^{-K_{_1}t}]$$

(Ec. 18)

En la **Ecuación N° 18.** se hallaron dos incógnitas que viene a ser $q_{_1}$ y $K_{_1}$.

Donde:

C_t : Concentración del Hierro Total para cada tiempo en estudio (mg/L).

C_o : Concentración inicial de Hierro Total (mg/L).

$q_{_1}$: Cantidad adsorbida de Hierro Total por unidad de quitina nativa en equilibrio (mg/g).

$K_{_1}$: Constante de adsorción de Primer Orden, (velocidad de adsorción) (min^{-1}).

V : Volumen de la solución (L).

m : Cantidad de quitina nativa adicionada (g).

t : Tiempo de contacto (min).

3.3.8.2. Modelo Matemático de Segundo Orden.

Este modelo de Segundo Orden queda expresado mediante la siguiente ecuación: ^{46, 61}

$$\frac{C_t}{C_o} = 1 - \frac{mq_{_2}}{C_o V} \left[1 - \frac{1}{\beta_2 + K_{_2} t} \right]$$

(Ec. 19)

En la **Ecuación N° 19.** se hallaron tres incógnitas $q_{_2}$, β_2 y $K_{_2}$.

Donde:

C_t : Concentración del Hierro Total para cada tiempo en estudio (mg/L).

C_o : Concentración inicial de Hierro Total (mg/L).

q_2 : Cantidad adsorbida de Hierro Total por unidad de quitina nativa en equilibrio (mg/g).

K_2 : Constante de adsorción de Segundo Orden (velocidad de adsorción) (min^{-1}).

β_2 : Constante de Segundo Orden.

V : Volumen de la solución (L).

m : Cantidad de quitina nativa adicionada (g).

t : Tiempo de contacto (min).

Se pudo hallar las variables de las E-cuaciones de Primer y Segundo Orden, utilizando el procedimiento Marquardt –Levenberg. Esto se hizo con ayuda de la función “Solver” de Excel; los valores estadísticos de incertidumbre y el coeficiente de regresión “R²” fueron determinados utilizando el software “Solvstat”.

3.3.9. DETERMINACIÓN DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN PARA EL HIERRO TOTAL CON QUITINA NATIVA.

La cantidad de sustancia adsorbida “ q_t ” se halló mediante la siguiente ecuación:⁵⁰

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m}$$

(Ec. 20)

Donde:

q_t : Cantidad de Hierro Total adsorbido para cada tiempo de estudio (mg /g).

C_o : Concentración inicial de Hierro Total en solución (mg/L).

C_t : Concentración de Hierro Total para cada tiempo en estudio (mg/L).

V : Volumen de la solución (L).

m : Cantidad de quitina nativa adicionada (g).

Las Isotermas de adsorción fueron evaluadas mediante ecuaciones matemáticas que describieron el proceso de adsorción, siendo los modelos utilizados el de Freundlich y Langmuir.⁵⁰

3.3.9.1. Modelo de Isoterma Freundlich.

Este modelo de Freundlich se expresa mediante la siguiente ecuación:⁴¹

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Ec. 21})$$

En la **Ecuación N° 21.** se hallaron tres incógnitas q_e , K_F y n .

Donde:

q_e : Cantidad adsorbida de Hierro Total por unidad de quitina nativa en equilibrio (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich (relacionado con la capacidad de adsorción) (mg/g).(L/mg)^{1/n}.

C_e : Concentración del Hierro Total en equilibrio (mg/L).

n : Constante de Freundlich, caracteriza la heterogeneidad del sistema o intensidad de adsorción.

3.3.9.2. Modelo de Isoterma Langmuir.

Este modelo Langmuir se expresa mediante la siguiente ecuación:⁵⁸

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Ec. 22})$$

En la **Ecuación N° 22.** se hallaron tres incógnitas q_e , q_{\max} y K_L .

Donde:

q_e : Cantidad adsorbida de Hierro Total por unidad de quitina nativa en equilibrio (mg/g).

q_{max} : Cantidad máxima de Hierro Total adsorbido para formar una monocapa completa (capacidad de adsorción) (mg/g).

K_L : Constante de Langmuir, relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y la energía de adsorción (L/mg).

C_e : Concentración del Hierro Total en equilibrio (mg/L).

La intensidad de adsorción característica principal de la Isoterma de Langmuir se puede expresar en términos del Factor Constante de Separación Adimensional " R_L ", y la ecuación se define así: ^{7,33}

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_o)}$$

(Ec. 23)

Donde:

K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

C_o : Concentración inicial de Hierro Total (mg/L).

3.3.10. DISEÑO FACTORIAL PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE HIERRO TOTAL CON QUITINA NATIVA.

A partir de sulfato ferroso amoniacal [$FeSO_4 (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$] se preparó una solución stock de 100 mg/L para luego tomar alícuotas y así obtener concentraciones iniciales de 5 y 20 mg/L en vasos de 250 ml, ajustando el pH a 3.5 y 4.5 y con una dosis de 0.5 y 2.5 g respectivamente, la solución de Hierro Total fue agitada continuamente por 420 minutos (tiempo de contacto) a una temperatura de 18 °C (ambiente), tomándose muestras a los 0, 10, 30, 60, 150, 240, 330, 390 y 420 minutos.

Se hizo un diseño experimental de 2^4 lo que quiere decir 4 factores (pH, Tamaño de partícula, [Fe] y dosis del adsorbente) y 2 Niveles (altos+1 y bajo -1). Dieciséis experimentos con todas las combinaciones posibles de las variables, se realizaron por duplicado y una matriz específica se estableció de acuerdo a sus niveles altos y bajos, como se muestra en las siguientes, **Tablas N° 5 y 6.**

TABLA N° 5. Factores Altos y Bajos.

FACTOR	Bajo (-1)	Alto (+1)
Tamaño de Partícula (μm)	150	850
pH	3.5	4.5
Concentración Inicial (mg/L)	5	20
Dosis (g/L)	0.5	2.5

TABLA N° 6. Principales Efectos para el Análisis del Diseño Factorial.

Ensayo	pH	Dosis (g/L)	[Fe] ppm	Tamaño(μm)
1	3.5	0.5	5	150
2	4.5	0.5	5	150
3	3.5	2.5	5	150
4	4.5	2.5	5	150
5	3.5	0.5	20	150
6	4.5	0.5	20	150
7	3.5	2.5	20	150
8	4.5	2.5	20	150
9	3.5	0.5	5	850
10	4.5	0.5	5	850
11	3.5	2.5	5	850
12	4.5	2.5	5	850
13	3.5	0.5	20	850
14	4.5	0.5	20	850
15	3.5	2.5	20	850
16	4.5	2.5	20	850

El procedimiento seguido para encontrar los valores óptimos fue el siguiente:

- **Eficiencia del Proceso de Remoción (%)**.

La importancia de todos los factores se pudo evaluar simultáneamente con menor número de experimentos. El tamaño de partícula, la dosis del adsorbente, la concentración inicial del metal (Hierro Total), y el pH, que fueron los factores importantes para la optimización de la adsorción, esta interacción entre factores fue analizado en dos niveles. Así mismo, en el presente estudio se determinó la capacidad de remoción del metal.

La eficiencia de remoción fue definida como:

$$R\% = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100$$

(Ec. 24)

Donde:

C_i = Concentración inicial de Hierro Total en solución.

C_f = Concentración final de Hierro Total en solución.

- **Parámetros Estadísticos para un Diseño de 2⁴**.

Los resultados fueron analizados utilizando el programa **MINITAB 16.0** para Windows y fueron determinados los principales efectos e interacciones entre los factores.

- **Ecuación del Modelo**.

Se sustituyó los coeficientes de regresión para obtener la ecuación del modelo que relaciona el nivel de los parámetros y la eficiencia de remoción del metal.

- **T-Student.**

Se hizo el Diagrama de Pareto con el programa **MINITAB 16.0** para determinar la importancia individual y la interacción entre los efectos. Donde la t de Student se realizó para determinar si los efectos calculados fueron significativamente diferentes a cero.

- **Análisis de la Varianza (ANOVA).**

Para la determinación de la varianza se utilizó una gráfica de interacciones para visualizar el efecto de interacción de dos factores en la respuesta y para comparar la fuerza relativa de los efectos.

- **Modelo de Ajuste.**

Se ajustó el modelo de acuerdo al estadístico R^2 ajustada, que es más apropiado para comparar modelos con diferente número de variables independientes y se hizo la adecuación del modelo con los efectos estadísticamente significativos del resultado reducido de ANOVA y se procedió a la refinación de la ecuación.

Minitab dibujó una gráfica de interacciones entre los factores para el porcentaje Adsorbido. Para cada combinación de factores, Minitab grafica la respuesta y conecta los puntos para el nivel bajo y alto del factor graficado en el eje X. Una interacción está presente cuando el cambio en la media de respuesta del nivel bajo al nivel alto de un factor depende del nivel de un segundo factor.⁷⁹

Se graficó la probabilidad Normal para la remoción de Hierro Total con Quitina nativa, con esta gráfica se prueba si la ecuación sigue la tendencia de la recta, si los datos están cercanos y si se ajusta.

- **Efectos Significativos de las Variables en el Proceso de Adsorción.**

Se determinó los efectos más significativos de acuerdo al porcentaje de remoción en relación al pH, dosis, concentración y tamaño de partícula.

- Gráfica de Superficie y Contorno.

Las gráficas de contorno y superficie son útiles para establecer valores de respuesta y condiciones operativas deseables.

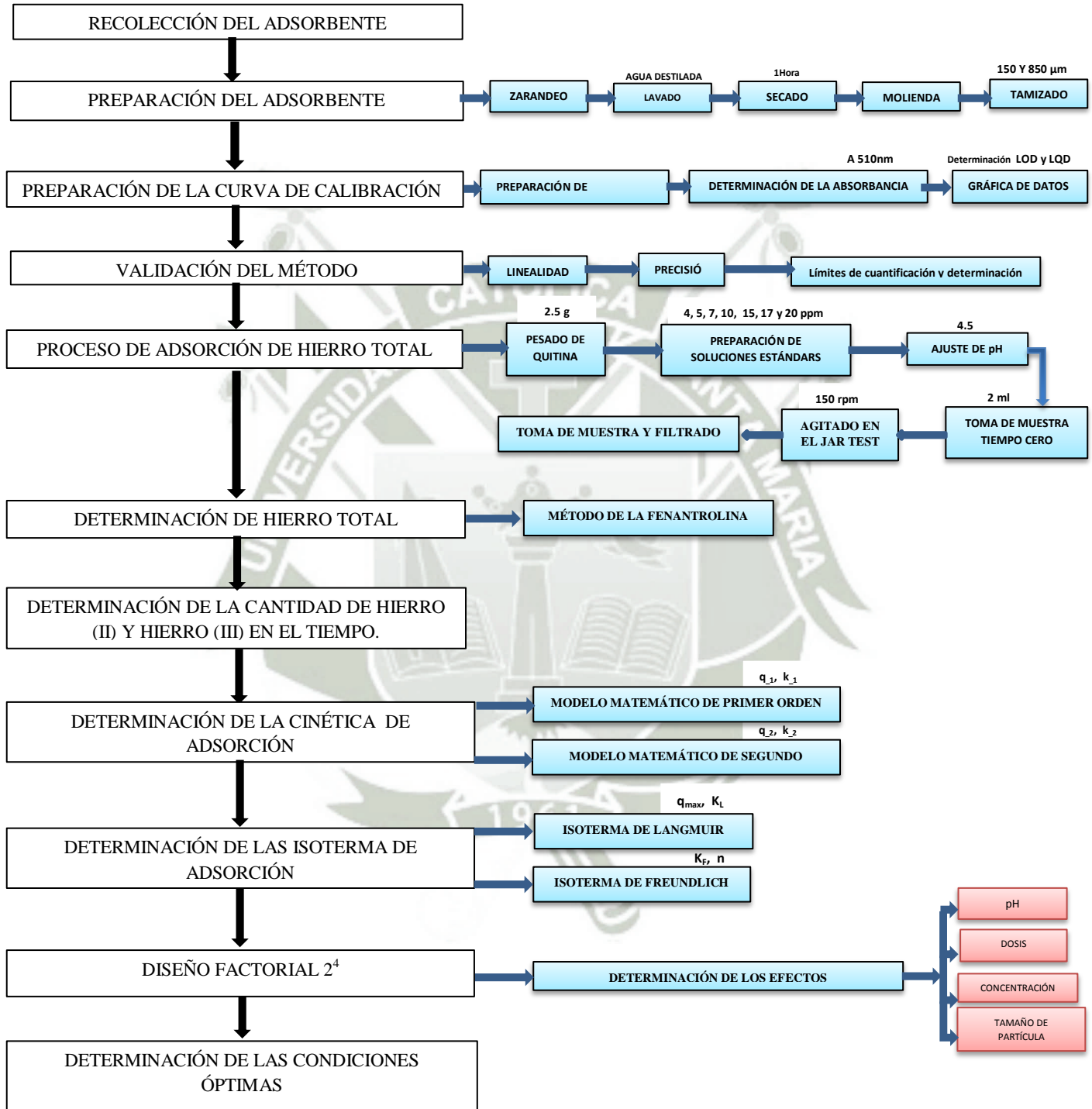
Una gráfica de contorno provee una vista bidimensional donde todos los puntos tienen la misma respuesta y están conectados para producir líneas de contorno de respuestas constantes.

Una gráfica de superficie provee una vista tridimensional que puede suministrar una imagen más clara de la superficie de respuesta.

- Valores Óptimos.

Se determinó el camino de máximo ascenso para la remoción de Hierro Total, este es el trayecto, desde el centro de la región experimental actual, a través del cual la respuesta estimada cambia más rápidamente con un cambio menor en los factores experimentales. El programa también calculó la Remoción estimada en cada uno de los puntos del trayecto, con los cuales se pudo comparar los resultados y obtener los valores óptimos para el proceso de adsorción de Hierro Total con quitina nativa proveniente de *Emerita analoga* “muy muy”.

3.4. FLUJOGRAMA DE ACTIVIDADES.



CAPÍTULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. RECOLECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

Los exoesqueletos al ponerlos en contacto con el sol para su secado pasaron de tener un color arena a un color naranja, luego se procedió a la molienda y posteriormente al tamizado; se obtuvo quitina nativa con un tamaño de 150 μm y 850 μm respectivamente como se aprecia en la **Figura N° 18**.



FIGURA N° 19. Quitina Nativa proveniente de los Exoesqueletos de la *Emerita analoga* “muy muy” de 150 μm (Izquierda) y 850 μm (Derecha).

4.2. RESULTADOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN.

Determinación de Hierro Total por el Método Espectrofotométrico.

El método espectrofotométrico permitió cuantificar las concentraciones de Hierro divalente en forma independiente, se redujo el Hierro al estado ferroso con el reactivo cloruro de hidroxilamina en un medio ácido, en estas condiciones se agregó el reactivo acomplejante 1,10 fenantrolina monohidratada; se formó un complejo de Hierro fenantrolina de color rojo naranja y que fue medido luego espectrofotométricamente a una longitud de onda de 510 nm. La intensidad del color es directamente proporcional a la concentración de Hierro; dicha reacción se aprecia en la **Figura N° 20**.

Ya que la fenantrolina es un compuesto orgánico heterocíclico, un quelante de iones metálicos en este caso el Hierro (II), los ligando potenciales que tiene la hidroxilamina se unen a un catión de Hierro uniéndose a través de los dos electrones que tiene sobre el nitrógeno de la fenantrolina uniéndose por enlaces coordinados, también llamado covalente dativo o bipolar, donde dos átomos van a compartir dos electrones pero estos dos electrones son donados por uno de los átomos en este caso el Nitrógeno, cuando se forman los 6 enlaces se dará un color rojo-naranja el cual podrá ser leído a 510 nm en el espectrofotómetro.

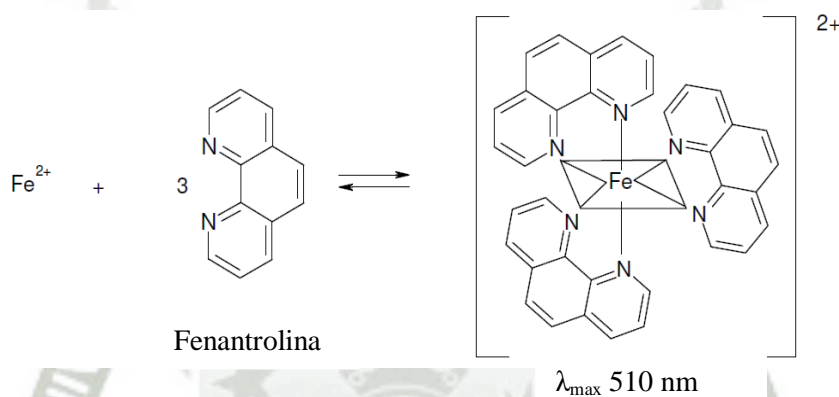


FIGURA N° 20. Reacción Química del Hierro (II) con la 1, 10 Fenantrolina Monohidratada.¹

Teniendo como fin determinar las concentraciones de Hierro para los experimentos de captación de Hierro Total por la quitina nativa se utilizó el método de la fenantrolina. Como se puede apreciar en la **Figura N° 21.** donde se aprecian las soluciones estándares con las diferentes concentraciones de 0.8, 1, 2, 3 y 4 ppm.



FIGURA N° 21. Soluciones estándares o patrones para la Curva de Calibración.

Se

realizó un gráfico de calibración con los datos obtenidos los cuales se realizaron por triplicado, los datos se detallan en la siguiente **Tabla N° 7**.

TABLA N° 7. Datos para la Cuantificación de Hierro Total.

STD	[Fe] mg/L	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	Desviación Estándar
1	0.8	0.167	0.161	0.177	0.169	0.008
2	1	0.213	0.191	0.209	0.204	0.012
3	2	0.407	0.409	0.382	0.399	0.015
4	3	0.627	0.604	0.626	0.619	0.013
5	4	0.822	0.799	0.807	0.810	0.012

Estos datos al graficarlos y al ser procesados en la hoja de cálculo EXCEL se obtuvo la siguiente ecuación de la recta donde “a” es la ordenada en el origen, “b” es la pendiente de la recta (cuan inclinada esta nuestra recta), “y” es nuestra variable dependiente (absorbancia) y “x” es nuestra variable independiente (concentración), cuya ecuación nos ayudó a determinar las concentraciones de nuestras diferente soluciones sustituyendo la absorbancia dada por el espectrofotómetro.

$$y = a + bx$$

$$a = 0.0031$$

$$b = 0.2023$$

$$R^2 = 0.9994$$

El valor de $R^2 = 0.9994$ el cual es nuestro coeficiente de determinación nos sugiere un buen ajuste de los datos de nuestra línea recta muy cercano a uno.

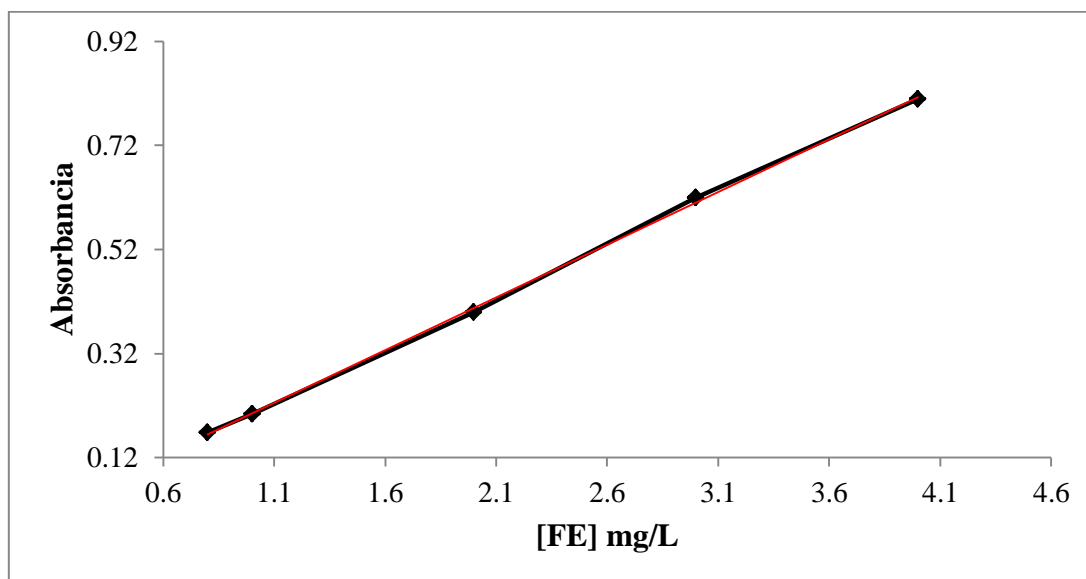


FIGURA N° 22. Curva de Calibración del Hierro.

4.3. VALIDACIÓN DEL MÉTODO.

4.3.1. Linealidad.

El test realizado de la pendiente o de linealidad se puede apreciar en la **Tabla N° 8**.

TABLA N° 8. Datos de la Pendiente o linealidad.

b	0.202
S^2_{xy}	0.0001
S_b	0.003
T_{exp}	71.279
t_{tablas}	3.182

Los datos obtenidos cumplen con el Test Student de la pendiente ya que $t_{exp} > T_{tablas}$

Intervalos de confianza: 0.202 ± 0.009 (0.211; 0.193).

Nuestros intervalos de confianza no incluyen al cero, comprobándose la existencia de una pendiente significativamente distinta a cero.

Y ya que $t_{\text{exp}} > T_{\text{tablas}}$ concluimos que si existe una correlación lineal significativa, entonces la pendiente “b” es significativamente distinta a cero ($b \neq 0$).

El test realizado de la variable independiente o de proporcionalidad se puede apreciar en la **Tabla N° 9**.

TABLA N° 9. Datos de la Variable Independiente o de Proporcionalidad.

a	0.0031
S^2_{xy}	0.0001
S_a	0.0070
t_{exp}	0.4413
t_{tablas}	3.1824

Al analizar nuestros resultados llegamos a la conclusión que cumple con el test de Student de la variable independiente ya que $t_{\text{exp}} < t_{\text{tablas}}$.

Intervalos de Confianza: 0.003 ± 0.022 (0.025; -0.019).

Los intervalos de confianza incluyen al cero con lo cual cumple el test de proporcionalidad ya que la ordenada en el origen es estadísticamente igual a cero para el grado de significancia dado.

Y ya que $t_{\text{exp}} < T_{\text{tablas}}$ concluimos que si existe una correlación lineal significativa, entonces el punto en la ordenada “a” es significativamente igual a cero ($a=0$).

4.3.2. Precisión.

TABLA N° 10. Valores Orientativos del Coeficiente de Variación para la Repetitividad del Método.

CONCENTRACIÓN DE HIERRO			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
	2 ppm	4 ppm	6 ppm
	0.4288	0.8656	1.2738
	0.4135	0.8445	1.2733
	0.4193	0.8836	1.3126
	0.4076	0.8474	1.3227
	0.4205	0.8655	1.2712
	0.4424	0.8559	1.2878
x	0.4220	0.8604	1.2902
S	0.01119	0.01312	0.02033
CV %	3	2	2

En el análisis realizado, se muestra las absorbancias obtenidas para cada concentración de Hierro Total (2 ppm, 4 ppm y 6 ppm), es decir tres muestras y seis replicaciones, obteniendo así, el Promedio, la Desviación Estándar y el Coeficiente de Variación. Se obtuvo como resultado que los valores de coeficiente de variación **Tabla N° 10.** no superan el 2 % del límite establecido ya que un coeficiente superior al 5 % sería indicativo de una posible falta de precisión, siendo recomendable valores no superiores al 2 %. para la metodología analítica.² Los resultados mostrados cumplen las especificaciones establecidas para que el método sea confiable en relación a la precisión.

4.3.3. Determinación de los Límites de Detección y Cuantificación.

Método Basado en la Extrapolación de la Recta de Calibrado a concentración Cero.

Para la determinación de los Límites de Detección y Cuantificación se procedió de la siguiente manera:

Ecuación obtenida de la Curva de Calibración.

$$y = 0.0031 + 0.2023x$$

$$y = a + bx$$

Calculando la respuesta a concentración 0:

$$Y_{bl} = 0.0031 + 0.2023(0)$$

$$Y_{bl} = 0.0031$$

Cálculo de la Desviación Estándar de la absorbancia a la concentración 0:

Ecuación obtenida de la Curva de la Desviación Estándar.

$$y = 0.0008x + 0.0101$$

$$y = a + bx$$

Calculando la respuesta a concentración 0:

$$S_{bl} = 0.0008(0) + 0.0101$$

$$S_{bl} = 0.0101$$

Calculando el Límite de detección y límites de cuantificación para el Hierro:

- **Límite de Detección para el Hierro (LOD):**

$$LOD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

(Ec. 25)

$$LOD = \frac{0.0031 + 3(0.0101)}{0.2023} \times \frac{1}{\sqrt{5}}$$

$$LOD = 0.074 \text{ mg/L}$$

- **Límite de Cuantificación para el Hierro (LQD):** El límite de cuantificación se obtuvo considerando 10 veces la desviación Estándar; se empleó la siguiente ecuación.

$$LQD = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

(Ec. 26)

$$LQD = \frac{0.0031 + 10(0.0101)}{0.2023} \times \frac{1}{\sqrt{5}}$$

$$LQD = 0.230 \text{ mg/L}$$

En los resultados de la gráfica de calibración obtenida para la cuantificación del Hierro muestra un Límite de Detección de 0.074 mg/L y un Límite de Cuantificación de 0.230 mg/L; lo que indica que valores por debajo de estas concentraciones no son detectables ni cuantificables con el método utilizado y el nivel de exactitud no sería aceptable.

4.4. RESULTADO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE HIERRO TOTAL CON QUITINA NATIVA DE LOS EXOESQUELETOS DE *EMERITA ANALOGA* “MUY MUY”.

Las lecturas fueron hechas por triplicado para cada una de las concentraciones, en determinados espacios de tiempo **Figura N° 23**. estas absorbancias obtenidas sirvieron para determinar la cantidad de Hierro Total presente en las diferentes soluciones.



FIGURA N° 23. Proceso de Adsorción con el Jar Test.

Las concentraciones obtenidas en los diferentes intervalos de tiempo fueron cuantificables y detectables en su totalidad, así como se aprecia en las **Tablas N° 11 y 12**. el resto de tablas se encuentran en el **Anexo N°1**.

TABLA N° 11. Absorbancias Obtenidas del Proceso de Adsorción a una Concentración de 4 mg/L de Hierro Total.

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Fe] mg/L
1	0	0.071	0.070	0.068	0.069	4.095
2	10	0.044	0.042	0.039	0.042	2.373
3	20	0.034	0.030	0.031	0.032	1.765
4	30	0.027	0.027	0.030	0.028	1.528
5	60	0.027	0.023	0.011	0.020	1.044
6	150	0.014	0.012	0.009	0.012	0.531
7	240	0.010	0.010	0.009	0.010	0.416
8	330	0.010	0.009	0.009	0.009	0.393
9	420	0.009	0.009	0.009	0.009	0.381

TABLA N° 12. Absorbancias obtenidas del proceso de adsorción a una concentración de 20 mg/L de Hierro Total.

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Fe] mg/L
1	0	0.338	0.320	0.324	0.327	20.028
2	10	0.221	0.208	0.212	0.214	13.005
3	20	0.215	0.200	0.199	0.204	12.442
4	30	0.207	0.199	0.183	0.197	11.952
5	60	0.155	0.154	0.148	0.152	9.217
6	150	0.094	0.094	0.097	0.095	5.693
7	240	0.061	0.063	0.067	0.064	3.732
8	330	0.055	0.059	0.063	0.059	3.452
9	420	0.054	0.054	0.055	0.054	3.166

4.5. RESULTADO DE LA CANTIDAD DE HIERRO (II) Y HIERRO (III) EN EL TIEMPO.

Estos fueron los datos obtenidos al determinar Hierro (II) y Hierro (III), para lo cual se realizaron dos pruebas tanto con pH 3.5 y pH 4.5. ya que según la metodología, la diferencia entre Hierro Total y Hierro (II) nos da como resultado la concentración de Hierro (III),¹²⁵ como se muestra en las siguientes **Tablas N° 13 y 14.**

TABLA N° 13. Concentración de Hierro Total para un pH 3.5.

N°	Tiempo	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Fe] mg/L
1	0	0.170	0.169	0.169	0.170	9.916
2	10	0.168	0.165	0.166	0.166	9.699
3	60	0.167	0.166	0.166	0.166	9.709
4	150	0.161	0.157	0.160	0.159	9.249
5	330	0.157	0.160	0.155	0.158	9.190
6	420	0.156	0.158	0.154	0.157	9.684

TABLA N° 14. Concentración de Hierro (II) sin hidroxilamina para pH 3.5.

N°	Tiempo	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Fe] mg/L
1	0	0.150	0.155	0.151	0.152	8.636
2	10	0.149	0.151	0.146	0.150	8.508
3	60	0.148	0.154	0.149	0.151	8.562
4	150	0.148	0.146	0.148	0.147	8.328
5	330	0.147	0.137	0.141	0.142	7.982
6	420	0.144	0.136	0.137	0.140	7.857

TABLA N° 15. Porcentaje de Hierro (II) y de Hierro (III) a diferentes rangos de tiempo a pH 3.5.

N°	Tiempo	% Fe (II)	% Fe (III)
1	0	87.1	12.9
2	10	85.8	14.2
3	60	86.3	13.7
4	150	84.0	16.0
5	330	80.5	19.5
6	420	79.2	20.8

Se graficó los porcentajes de concentración de Hierro (II) y Hierro (III) a pH 3.5 **Figura N°24**. En esta experimentación se pudo determinar que el porcentaje de Hierro (II) es de 84 % en promedio como se aprecia en la **Tabla N° 15**. y un 16 % de Hierro (III).

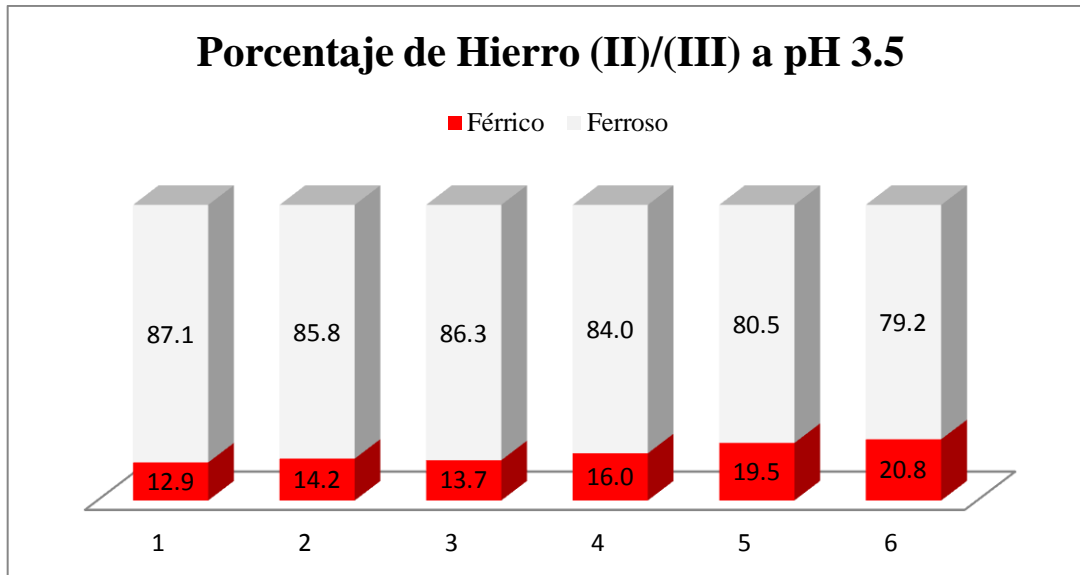


FIGURA N° 24. Gráfico de Barras del Porcentaje de Hierro (II)/(III) a un pH de 3.5.

TABLA N° 16. Concentración de Hierro Total para un pH 4.5.

N°	Tiempo	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Fe] mg/L
1	0	0.168	0.162	0.170	0.165	9.612
2	10	0.158	0.143	0.156	0.151	8.678
3	60	0.151	0.144	0.146	0.148	8.487
4	150	0.151	0.143	0.144	0.147	8.438
5	330	0.150	0.146	0.144	0.148	8.522
6	420	0.149	0.142	0.141	0.146	8.351

TABLA N° 17. Concentración de Hierro (II) sin hidroxilamina para pH 4.5.

N°	Tiempo	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Fe] mg/L
1	0	0.157	0.158	0.151	0.158	9.005
2	10	0.144	0.143	0.148	0.144	8.094
3	60	0.140	0.141	0.145	0.141	7.905
4	150	0.139	0.141	0.136	0.140	7.850
5	330	0.131	0.137	0.133	0.134	7.453
6	420	0.129	0.130	0.124	0.130	7.196

TABLA N° 18. Porcentaje de Hierro (II) y de Hierro (III) a diferentes rangos de tiempo a pH 4.5.

N°	Tiempo	% Fe (II)	% Fe (III)
1	0	93.7	6.3
2	10	84.2	15.8
3	60	82.2	17.8
4	150	81.7	18.3
5	330	77.5	22.5
6	420	74.9	25.1

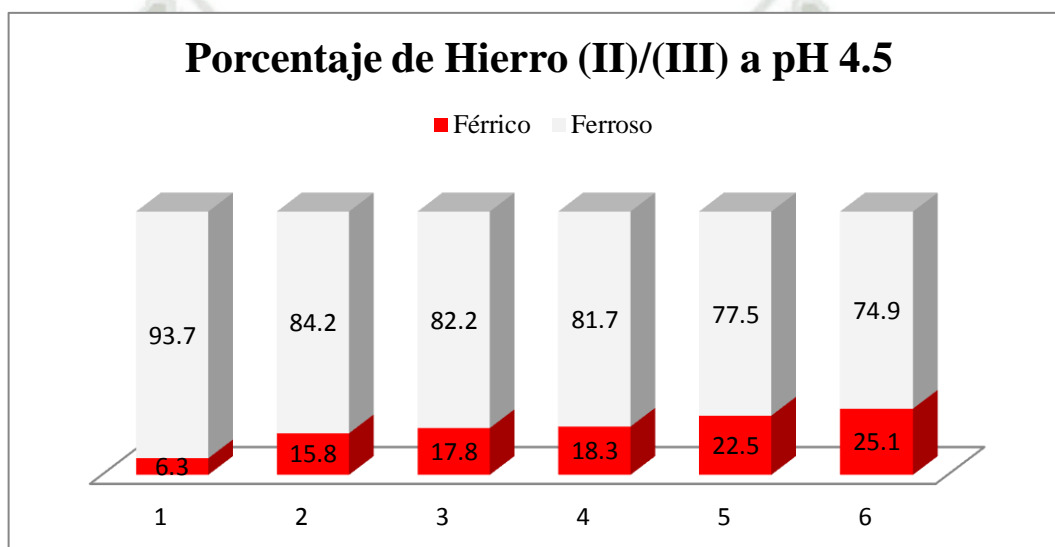


FIGURA N° 25. Gráfico de Barras del Porcentaje de Hierro (II)/(III) a un pH de 4.5.

Se graficó los porcentajes de concentración de Hierro (II) y Hierro (III) a pH 4.5, **Figura N° 25**, en esta experimentación se pudo determinar que el porcentaje de Hierro (II) presente en solución es de 82 % en promedio como se aprecia en la **Tabla N° 18**. y un 17 % de Hierro (III) para un pH de 4.5.

Se pudo concluir que a medida que aumenta el pH la cantidad de Hierro (III) empiezan a aumentar influido también por la agitación constante, donde se genera oxígeno disuelto y impulsando la agitación, pero este aumento se dio lentamente por la oposición al cambio brusco de pH por el buffer acetato

Dependiendo del valor de pH y de la cantidad de oxígeno disuelto, el Hierro puede estar presente bajo la forma férrica y ferrosa. A pH neutro y en presencia de oxígeno, el Hierro ferroso soluble (Fe^{2+}) es oxidado a Hierro férrico (Fe^{3+}), el mismo que rápidamente es hidrolizado bajo la forma de un precipitado insoluble como hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$, a valores de pH por debajo de 6.0, la tasa de oxidación del Hierro ferroso hacia Hierro férrico es extremadamente lenta.³⁶

Según el programa Medusa, en el intervalo de concentración de Hierro elegida para el trabajo (5-20 mg/L) el pH de precipitación del Hierro se encuentra entre 10 y 11, debajo de estos valores las especie dominante son Fe^{2+} y FeOH^+ , más allá de este valor de pH, nos encontramos con los precipitados de Hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como se muestra en la **Figura N° 26.**

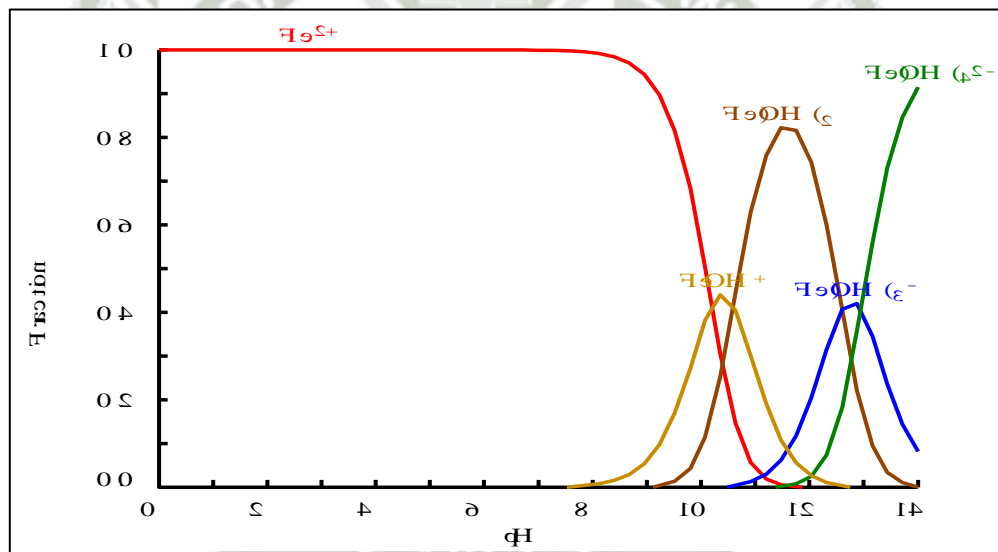


FIGURA N° 26. Predominancia de especies de Hierro en función del pH.

4.6. RESULTADOS DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN.

Una vez registrado las concentraciones de Hierro Total a diferentes tiempos, controlando los parámetros como la cantidad de adsorbente, el pH y el tamaño de partícula, se aplicó una cinética de adsorción utilizando los Modelos Matemáticos de Primer y Segundo orden, y así obtener datos que describen el proceso de adsorción.

4.6.1. Modelo Matemático de Primer Orden.

De acuerdo a este Modelo, se pudo calcular “ q_1 ” y “ K_1 ”, siendo estas la cantidad de sustancia adsorbida y la constante de adsorción (velocidad de adsorción) respectivamente para cada concentración de Hierro Total. Los resultados experimentales y teóricos se obtuvieron gracias al modelamiento Matemático de Primer Orden se aprecian en la **Tabla N° 19**, que corresponde a una concentración de Hierro Total de 4 mg/L y en la y **Tabla N° 20**, que corresponde a la mayor concentración 20 mg/L. Los demás resultados se muestran en el **Anexo N°2**. Con los datos obtenidos se alcanzó el tiempo de equilibrio a los 420 minutos de contacto con el adsorbente. Cuando la concentración del metal disminuye la proporción de la superficie es alta, dando como resultado que los iones metálicos puedan interactuar con mayor facilidad con el adsorbente y ser removidos de la solución, se ve disminuida la adsorción cuando aumentamos la concentración de Hierro Total.

TABLA N° 19. Resultados Experimentales y Teóricos del Proceso de Adsorción de Hierro Total, según el Modelo Matemático de Primer Orden a una Concentración de 4 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C_t/C_o (experimental)	Modelo 1° (calculado)
1	0	4.095	1.024	1.000
2	10	2.373	0.593	0.668
3	20	1.765	0.441	0.463
4	30	1.528	0.382	0.335
5	60	1.044	0.261	0.176
6	150	0.531	0.133	0.127
7	240	0.416	0.104	0.126
8	330	0.393	0.098	0.126
9	420	0.381	0.095	0.126

TABLA N° 20. Resultados Experimentales y Teóricos del Proceso de Adsorción de Hierro Total, según el Modelo Matemático de Primer Orden a una Concentración de 20 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C_t/C_o (experimental)	Modelo 1° (calculado)
1	0	20.028	1.0014	1.0000
2	10	13.005	0.6502	0.8131
3	20	12.442	0.6221	0.6702
4	30	11.952	0.5976	0.5609
5	60	9.217	0.4608	0.3647
6	150	5.693	0.2846	0.2203
7	240	3.732	0.1866	0.2074
8	330	3.452	0.1726	0.2062
9	420	3.166	0.1583	0.2061

De acuerdo con los resultados obtenidos en la **Tablas N° 19. y 20.** la cinética de adsorción de Hierro Total muestra una dependencia a la interacción que existe entre el adsorbato-adsorbente. En ésta interacción los elementos vitales para la evaluación del proceso son: los mecanismos de adsorción y la velocidad de reacción. Además la tasa de adsorción se determinó por el tiempo de contacto requerido, para poder completar la reacción el cual fue de 420 minutos, como se muestra en las **Figuras N° 27, 28.** y en el **Anexo N°2.**

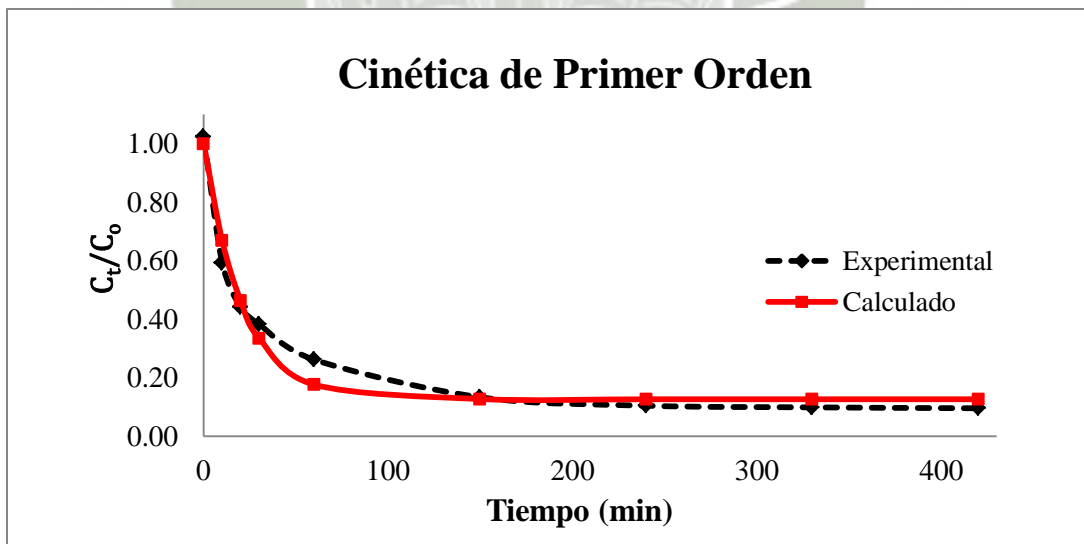


FIGURA N° 27. Cinética de Primer Orden a una Concentración de Hierro Total de 4 mg/L.

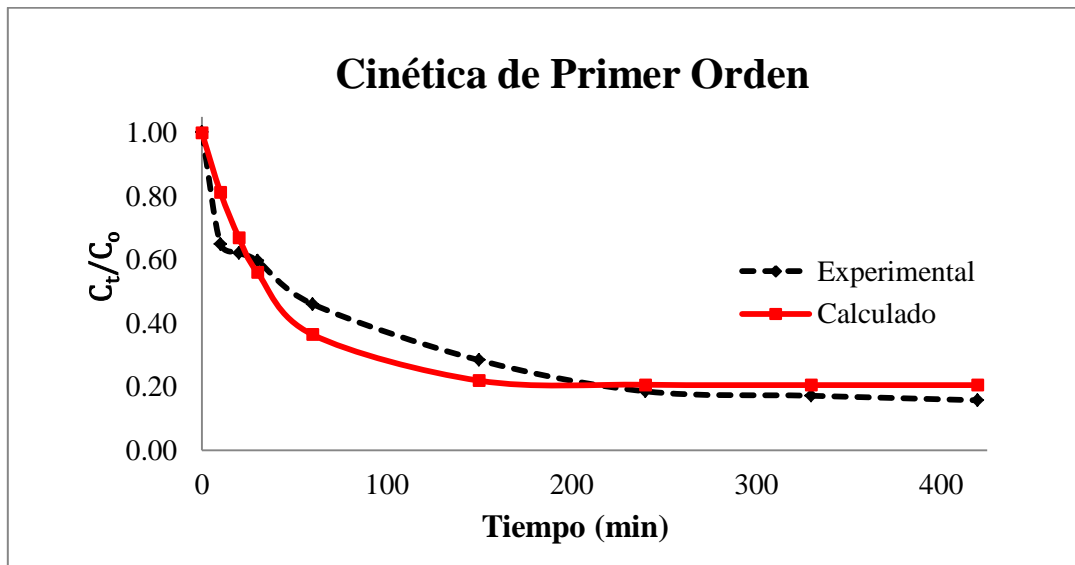


FIGURA N° 28. Cinética de Primer Orden a una Concentración de Hierro Total de 20 mg/L.

En todos los experimentos desarrollados a lo largo de este trabajo de investigación, se pudo deducir que conforme avanza el tiempo de contacto entre el adsorbato-adsorbente las concentraciones de Hierro Total disminuyen.

Los parámetros hallados en el Modelo Matemático de Primer Orden “ q_1 ”, “ K_1 ” y el coeficiente de determinación “ R^2 ” de acuerdo con la experimentación desarrollada trabajando con todas las concentraciones de Hierro Total se muestran en la **Tabla N° 21**.

TABLA N° 21. Parámetros Calculados en el Modelo Matemático de Primer Orden con todas las Concentraciones de Hierro Total.

[Fe] mg/L	PARÁMETROS		
	q_1 (mg Fe/g)	K_1 (min^{-1})	R^2
4	0.350	0.048	0.954
5	0.442	0.020	0.976
7	0.616	0.034	0.914
10	0.864	0.016	0.974
15	1.161	0.040	0.903
17	1.357	0.015	0.971
20	1.588	0.027	0.882
Promedio		0.029	0.939

El aumento en la concentración inicial de Hierro Total conduce a un aumento de la capacidad de adsorción o cantidad de sustancia adsorbida “ q_1 ” (mg/g), utilizando los exoesqueletos de *Emerita analoga* “muy muy” (quitina nativa). Esto se debe al aumento del gradiente de concentración y la superficie de la quitina nativa con el aumento de la concentración inicial de Hierro Total.

Los coeficientes de determinación “ R^2 ” calculados en el modelo matemático de Primer Orden, trabajando con todas las concentraciones de Hierro Total muestran que los datos experimentales tienen un valor cercano a “+1”; lo que indica que los datos “ C_t/C_o ” se ajustan a los datos hallados en el modelo.

La constante de adsorción de Primer Orden “ K_1 ” muestra que la velocidad de adsorción es igual a 0.029 min^{-1} , se pudo comprobar que a una concentración menor de Hierro Total la velocidad de adsorción es más rápida. y en cuanto a la capacidad de adsorción “ q_1 ” se obtuvo 1.588 mg Fe/g de adsorbente.

En la **Tabla N° 22.** observamos el promedio de los coeficientes de determinación ($R^2=0.939$) de Primer Orden a diferentes concentraciones de Hierro Total, los cuales fueron calculados para ser comparados posteriormente con los “ R^2 ” del Modelo Matemático de Segundo Orden para evaluar cual se ajusta mejor.

TABLA N° 22. Resultados del Proceso de Adsorción de Hierro Total con los Exoesqueletos de *Emerita analoga* “muy muy” (quitina nativa), según el Modelo de Primer Orden, Correspondiente a los Coeficientes de Determinación “ R^2 ”

[Fe] mg/L	R^2
4	0.954
5	0.976
7	0.914
10	0.974
15	0.903
17	0.971
20	0.882
Promedio	0.939

4.6.2. Modelo Matemático de Segundo Orden.

De acuerdo al modelo de Segundo orden, se pudo calcular “ q_2 , K_2 y β_2 ”, siendo estas la cantidad de sustancia adsorbida (mg/L) y las constantes de adsorción respectivamente para cada concentración de Hierro Total.

Después de analizar las absorbancias en el espectrofotómetro, se hicieron los cálculos correspondientes para hallar las concentraciones de Hierro Total en intervalos de tiempo, mostrando solo el promedio de estas.

Los resultados experimentales y teóricos obtenidos gracias al moldeamiento Matemático de Segundo Orden se aprecian en la **Tabla N° 23**, que corresponde a una concentración de Hierro Total de 4 mg/L y en la **Tabla N° 24**, que corresponde a la mayor concentración 20 mg/L. Los demás resultados obtenidos se muestran en el **Anexo N°3**.

TABLA N° 23. Resultados Experimentales y Teóricos en el Proceso de Adsorción de Hierro Total utilizando el Modelo Matemático de Segundo Orden a una Concentración de 4 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C_t/C_o (experimental)	Modelo 2° (calculado)
1	0	4.095	1.024	1.019
2	10	2.373	0.593	0.613
3	20	1.765	0.441	0.449
4	30	1.528	0.382	0.360
5	60	1.044	0.261	0.239
6	150	0.531	0.133	0.143
7	240	0.416	0.104	0.115
8	330	0.393	0.098	0.101
9	420	0.381	0.095	0.093

TABLA N° 24. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de Hierro Total utilizando el Modelo Matemático de Segundo Orden a una concentración de 20 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C_t/C_o (experimental)	Modelo 2° (calculado)
1	0	20.028	1.001	0.952
2	10	13.005	0.650	0.757
3	20	12.442	0.622	0.635
4	30	11.952	0.598	0.552
5	60	9.217	0.461	0.409
6	150	5.693	0.285	0.261
7	240	3.732	0.187	0.211
8	330	3.452	0.173	0.185
9	420	3.166	0.158	0.170

Conforme a los resultados obtenidos en el modelamiento de Segundo Orden la eficiencia de adsorción disminuye cuando la concentración inicial del metal aumenta y de acuerdo al tiempo de contacto, este equilibrio se halló a los 250 - 420 minutos, como se muestra en las **Figuras N° 29. y 30.** Donde el máximo C_t/C_o que es la concentración total que queda de Hierro en la solución líquida, empieza con 1 pues al comienzo no hay adsorción y es el máximo de hierro en solución y va disminuyendo la cantidad de hierro hasta el equilibrio Las restantes Figuras se encuentran en el **Anexo N°3.**

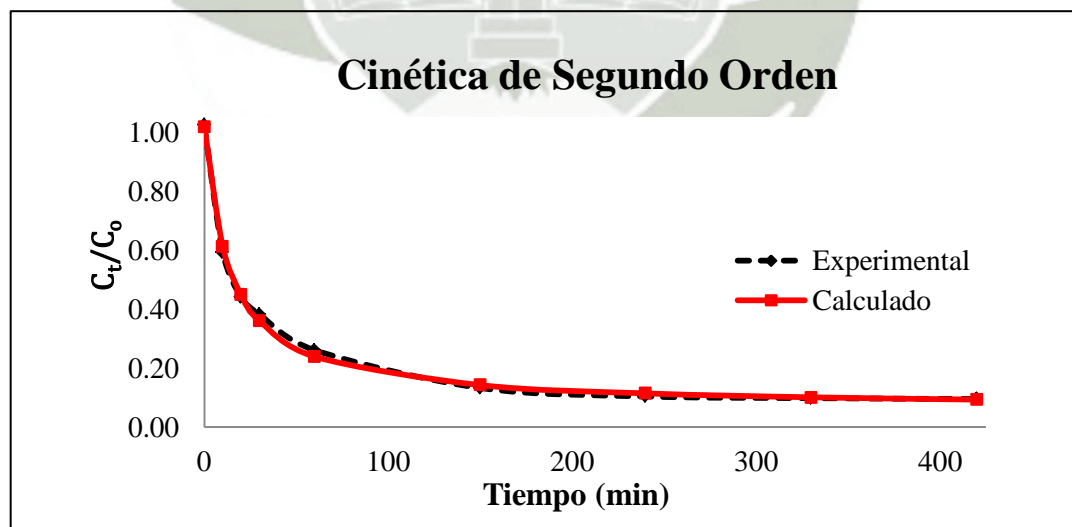


FIGURA N° 29. Cinética de Segundo Orden a una concentración de Hierro Total de 4 mg/L.

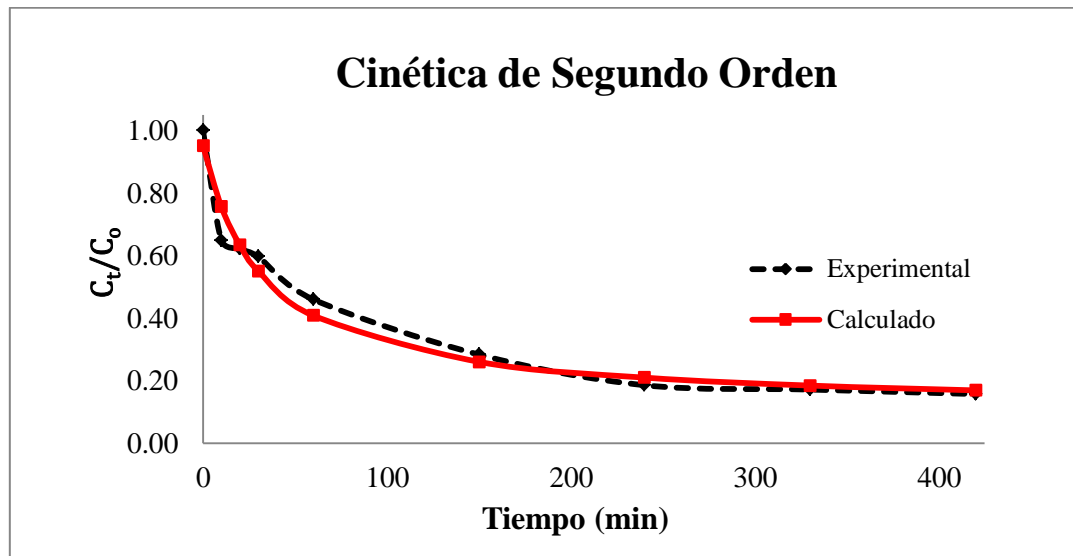


FIGURA N° 30. Cinética de Segundo Orden a una concentración de Hierro Total de 20 mg/L.

En todos los experimentos desarrollados a lo largo de este trabajo de investigación, se puede deducir que conforme avanza el tiempo de contacto entre el adsorbato-adsorbente las concentraciones de Hierro Total disminuyen.

Los parámetros calculados en el modelo matemático de Segundo Orden “ q_2 ”, “ K_2 ”, “ β_2 ” y el coeficiente de determinación “ R^2 ” de acuerdo con la experimentación desarrollada con todas las concentraciones de Hierro Total se muestran en la **Tabla N° 25**.

TABLA N° 25. Parámetros Calculados en el Modelo Matemático de Segundo Orden con todas las Concentraciones de Hierro Total.

[Fe] mg/L	PARÁMETROS		
	q_2 (mg Fe/g)	K_2 (min^{-1})	R^2
4	0.375	0.073	0.996
5	0.509	0.023	0.985
7	0.674	0.046	0.970
10	1.022	0.017	0.982
15	1.261	0.056	0.969
17	1.617	0.016	0.990
20	1.784	0.032	0.969
Promedio		0.038	0.976

Los coeficientes de determinación “R²” calculados en el Modelamiento de Segundo Orden, muestra un valor más cercano a “+1” lo que nos indicaría que los datos experimentales obtenidos “C_t/C₀” se ajustan mejor a los datos calculados en el modelo, se obtuvo (R²=0.976). En la **Tabla N° 26**, obtenemos los resultados de los parámetros cinéticos de ambos modelos encontrando un buen ajuste de los datos experimentales, el cual se ve reflejado en los coeficientes de determinación, sin embargo los datos obtenidos en el modelo de Segundo Orden se ajustan mucho mejor al modelo, obteniéndose “R²” 0.976 frente al coeficiente de determinación “R²” del Modelo de Primer Modelo 0.939, es decir que el modelo de Segundo Orden describe mejor al proceso de adsorción de Hierro Total y en cuanto a la capacidad de adsorción máxima obtenemos un “q₁” de 1.588 mg/g y “q₂” 1.784 mg/g, comprobando que el modelo de segundo orden se ajusta mucho mejor, como se ve en la **Figura N° 31**, también podemos determinar que la velocidad de adsorción en caso del modelo de Primer Orden fue de 0.029 min⁻¹ y el modelo de Segundo Orden fue de 0.038 min⁻¹, reafirmando que el Modelo de Segundo Orden se ajusta mucho mejor al tener valores más altos.

TABLA N° 26. Resultados del Proceso de Adsorción encontrados en los Modelos Matemáticos de Primer y Segundo Orden.

[Fe] mg/L	Modelo de Primer Orden			Modelo de Segundo Orden		
	q ₁ (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q ₂ (mg/g)	K ₂ (min ⁻¹)	R ²
4	0.350	0.048	0.954	0.375	0.073	0.996
5	0.442	0.020	0.976	0.509	0.023	0.985
7	0.616	0.034	0.914	0.674	0.046	0.970
10	0.864	0.016	0.974	1.022	0.017	0.982
15	1.161	0.040	0.903	1.321	0.056	0.969
17	1.357	0.015	0.971	1.617	0.016	0.990
20	1.588	0.027	0.882	1.784	0.032	0.939
Promedio		0.029	0.939		0.038	0.976

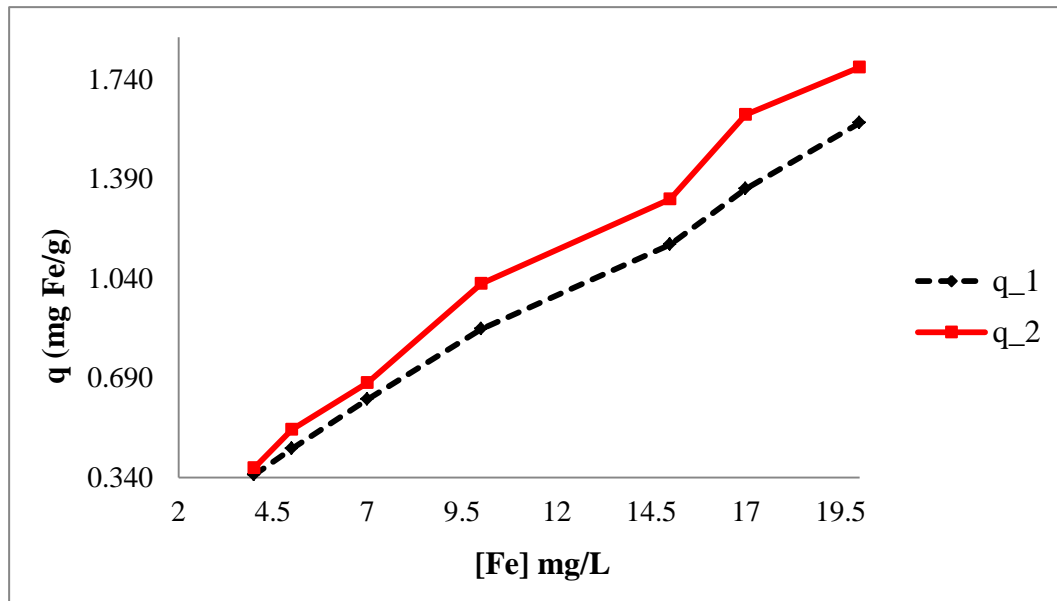


FIGURA N° 31. Influencia de las Concentraciones de Hierro Total en la Capacidad de Adsorción “q₁” y “q₂” (mg Fe/g quitina nativa).

Las ecuaciones teóricas obtenidas se utilizan para correlacionar los datos experimentales de la cinética de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato. Las predicciones de la teoría obtenidas con el Segundo Modelo Matemático están en excelente acuerdo con los datos experimentales, ya que su coeficiente de correlación fueron más alto que el del Primer Modelo.

4.7. RESULTADOS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

Para determinar las características de la superficie de la quitina nativa proveniente de los exoesqueletos de *Emerita analoga* “muy muy” y la capacidad de adsorción, dos modelos de isotermas fueron desarrolladas teniendo en cuenta los parámetros establecidos en la **Tabla N° 4**, cuyos resultados fueron evaluados en los modelos de Freundlich y Langmuir que son los más utilizados en el proceso de adsorción.

Al evaluar estos resultados en los modelos de isotermas se tuvo que hallar “ q_t ” la cantidad de sustancia adsorbida para cada tiempo de estudio y “ C_t ” concentración de Hierro Total para cada tiempo de estudio (4, 5, 7, 10, 15, 17 y 20 mg/L).

Al trabajar con todas las concentraciones en conjunto se logró establecer un tiempo de 420 minutos en cual se alcanzó el equilibrio, es decir hasta que en el proceso de adsorción se establezca un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida.

Los datos en equilibrio están convenientemente representados por las isotermas de adsorción, que corresponden a “ C_e ” que es la concentración de Hierro Total en equilibrio [Fe mg/L]_{equilibrio} y “ q_e ” que es la cantidad de Hierro Total por unidad de masa de quitina nativa en equilibrio [mg Fe/g quitina nativa]_{equilibrio}, el cual equivale a los datos experimentales; se ajustaron tanto a Freundlich como a la isoterma de Langmuir los cuales se muestran en la **Tabla N° 27**. y que van en un rango “ C_e ” de 0.381 - 3.166 [Fe mg/L]_{equilibrio} y “ q_e ” de 0.371 - 1.686 [mg Fe/g de quitina nativa]_{equilibrio}.

TABLA N° 27. Resultado de las Cantidades de Hierro Total Adsorbidas por cada tiempo en estudio “ q_t ” obtenidas a partir de todas las Concentraciones de Hierro Total.

Tiempo (min)	CONCENTRACIÓN DE HIERRO TOTAL													
	4 mg/L		5 mg/L		7 mg/L		10 mg/L		15 mg/L		17 mg/L		20 mg/L	
	[Fe] mg/L	q_t (mg/g)	[Fe] mg/L	q_t (mg/g)	[Fe] mg/L	q_t (mg/g)	[Fe] mg/L	q_t (mg/g)	[Fe] mg/L	q_t (mg/g)	[Fe] mg/L	q_t (mg/g)	[Fe] mg/L	q_t (mg/g)
0	4.095	0.000	5.077	0.000	6.939	0.000	10.306	0.000	15.167	0.000	17.190	0.000	20.028	0.000
10	2.373	0.172	3.936	0.114	4.231	0.271	7.812	0.249	9.462	0.570	14.271	0.292	13.005	0.702
20	1.765	0.233	3.685	0.139	3.732	0.321	7.645	0.266	8.527	0.664	13.664	0.353	12.442	0.759
30	1.528	0.257	2.700	0.238	3.273	0.367	6.708	0.360	7.190	0.798	11.231	0.596	11.952	0.808
60	1.044	0.305	2.119	0.296	2.443	0.450	4.962	0.534	6.086	0.908	8.826	0.836	9.217	1.081
150	0.531	0.356	1.003	0.407	1.009	0.593	2.305	0.800	4.029	1.114	6.027	1.116	5.693	1.434
240	0.416	0.368	0.622	0.445	0.715	0.622	1.899	0.841	3.242	1.193	4.025	1.317	3.732	1.630
330	0.393	0.370	0.482	0.460	0.636	0.630	1.265	0.904	2.735	1.243	3.213	1.398	3.452	1.658
420	0.381	0.371	0.486	0.459	0.552	0.639	1.073	0.923	2.465	1.310	2.778	1.441	3.166	1.686
q_e	C_e	q_e	C_e	q_e	C_e	q_e	C_e	q_e	C_e	q_e	C_e	q_e	C_e	q_e

4.7.1. Modelo de Isoterma de Freundlich.

Freundlich supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto.^{7,33}

La isoterma de Freundlich permitió hallar el coeficiente de determinación “R²” que fue 0.944 además la energía de unión “K_f” y la intensidad de adsorción “n”, los cuales confirman la factibilidad de la adsorción de Hierro en la superficie del adsorbente, fueron 1.649 y 0.796 respectivamente.

TABLA N° 28. Resultados Obtenidos en la Isoterma de Freundlich a Diferentes Concentraciones de Hierro Total (4, 5, 7, 10, 15, 17 y 20 ppm).

[Fe] mg/L	C _e [Fe]mg/L	q _e (mg/g) (experimental)	Modelo Freundlich (calculado)
4	0.381	0.371	0.444
5	0.486	0.459	0.514
7	0.552	0.639	0.555
10	1.073	0.923	0.831
15	2.465	1.310	1.375
17	2.778	1.441	1.479
20	3.166	1.686	1.660

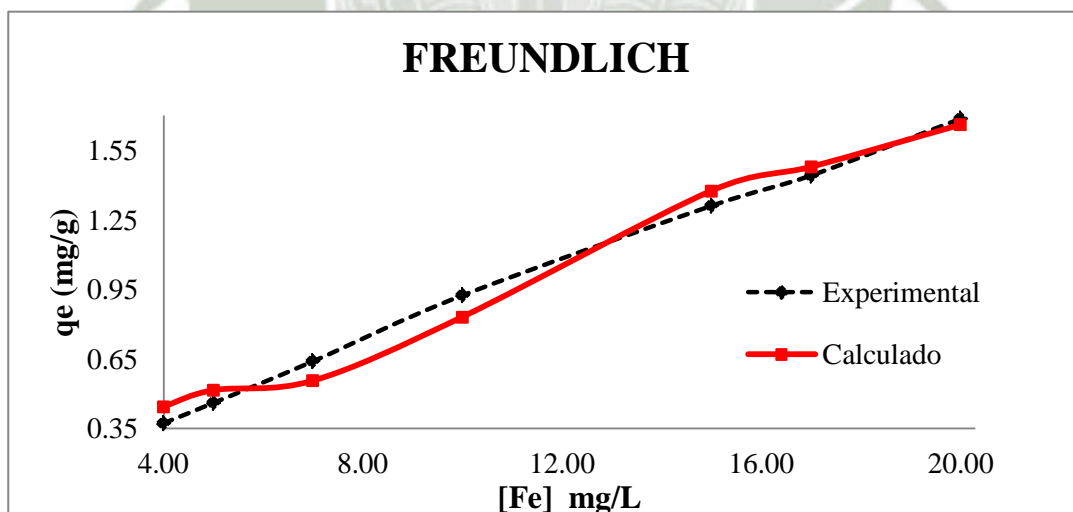


FIGURA N° 32. Modelo de Freundlich para la Adsorción de Hierro Total utilizando como adsorbente los exoesqueletos de *Emerita analoga* “muy muy” (quitina nativa).

4.7.2. Modelo de Isoterma de Langmuir.

El modelo de Langmuir asume un número infinito de sitios activos a los cuales se unirá el Hierro Total, estos sitios están distribuidos homogéneamente sobre la superficie del adsorbente.

En la **Tabla N° 29**, obtenemos los datos experimentales “ q_e ” (cantidad de sustancia adsorbida en equilibrio) y los calculados por el Modelo Langmuir la cual ajusta sus valores a partir de los datos experimentales, asumiendo la formación de una monocapa homogénea sobre la superficie del adsorbente, la **Figura N° 33**, representa los datos en equilibrio versus los ajustados por Langmuir.

TABLA N° 29. Resultados Obtenidos en la Isoterma de Langmuir a Diferentes Concentraciones de Hierro Total (4, 5, 7, 10, 15, 17 y 20 ppm).

[Fe] mg/L	C_e [Fe]mg/L	q_e (mg/g) (experimental)	Modelo Langmuir (calculado)
4	0.381	0.371	0.407
5	0.486	0.459	0.497
7	0.552	0.639	0.550
10	1.073	0.923	0.888
15	2.465	1.310	1.405
17	2.778	1.441	1.479
20	3.166	1.686	1.559

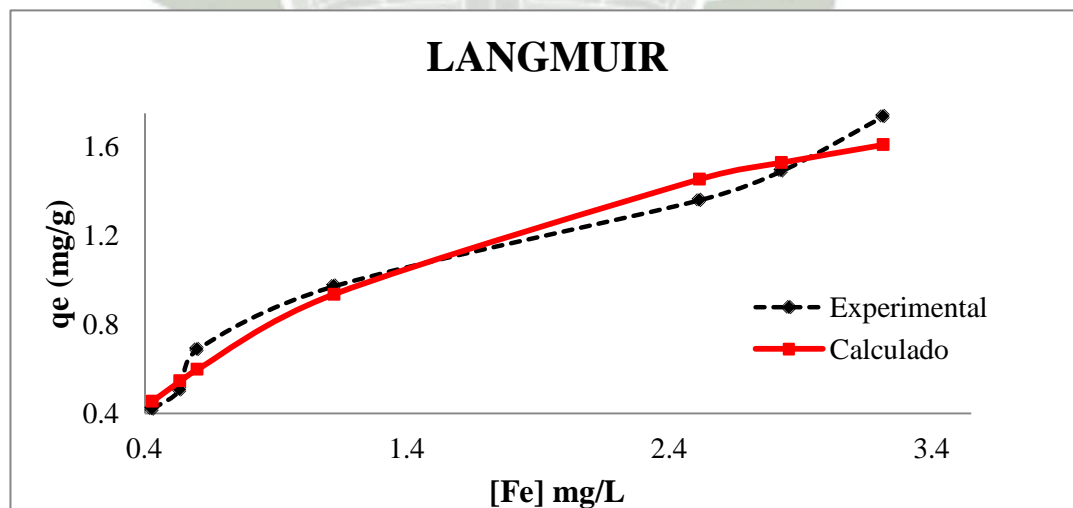


FIGURA N° 33. Modelo de Langmuir para la Adsorción de Hierro Total utilizando los Exoesqueletos de *Emerita analoga* “muy muy” (quitina nativa).

Para determinar la viabilidad de la isoterma se evaluaron los resultados obtenidos de acuerdo a la **Tabla N° 30**.

TABLA N° 30. Parámetros del Factor Constante de Separación Adimensional “ R_L ”.

$R_L > 1$	Desfavorable
$R_L = 1$	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irreversible

TABLA N° 31. Valores de la Constante de Separación adimensional “ R_L ” para las Concentraciones Iniciales de Hierro Total.

[Fe] mg/L	4	5	7	10	15	17	20
R_L	0.334	0.286	0.223	0.167	0.118	0.105	0.091

Los valores obtenidos del Factor Constante de Separación Adimensional “ R_L ” cuya magnitud determina la viabilidad del proceso de adsorción, deben encontrarse entre 0 y 1¹²¹, lo que indicaría una adsorción favorable de Hierro Total por el adsorbente estudiado. Los valores que se muestran en la **Tabla N° 31**, fueron hallados en un rango de 0.334 a 0.091 es decir entre 0 y 1.¹²¹ Se puede ver claramente que cuando disminuye la concentración inicial de Hierro Total y aumenta la constante de Langmuir “ K_L ” obtenemos una mayor viabilidad del proceso de adsorción y confirman que la quitina nativa de *Emerita analoga* “muy muy” estudiada en este trabajo favorece la adsorción de Hierro Total en solución acuosa.

La Isoterma de Langmuir permitió hallar la capacidad de adsorción máxima “ q_{max} ” (mg Fe/g) 2.546 lo que indicaría que para adsorber 2.546 mg de Hierro necesitaría 1 gramo de quitina nativa y la constante de afinidad “ K_L ” (L/mg) 0.499 y de acuerdo al coeficiente de determinación “ R^2 ” que fue 0.940.

TABLA N° 32. Parámetros Calculados en la Isoterma de Langmuir y Freundlich.

MODELO DE ISOTERMA						
LANGMUIR				FREUNDLICH		
K_L	R_L	q_{max}	R^2	K_F	$1/n$	R^2
0.499	0.334	2.546	0.940	0.796	0.606	0.944

Al evaluar ambas isotermas, pudimos concluir que la Isoterma de Freundlich se ajusta mucho mejor a los datos experimentales y describe mejor el proceso, ya que su Coeficiente de Determinación “R²” fue 0.944 frente al Coeficiente de Determinación “R²” obtenido por la Isoterma de Langmuir de 0.940, como se aprecia en la **Tabla N° 32**. la energía de unión expresada por “K_F” tuvo un valor de 0.796 g/L y la intensidad de adsorción “n” fue 1.649 mg/g este parámetro fue expresado como, “1/n”, está relacionado con la heterogeneidad de la superficie y la distribución de los enlaces^{19, 14}, los cuales confirman la factibilidad de la adsorción de Hierro Total en la superficie del adsorbente, ya que obtenemos “1/n” igual a 0.606 lo que indica que el proceso de adsorción es favorable ya que el rango esta entre 0.1 <1/n<1.0⁴⁶ y; con lo que se concluye que la adsorción de Hierro Total es buena.

Para el caso de Langmuir la cantidad máxima de sustancia adsorbida por los exoesqueletos de *Emerita analoga* “muy muy” (quitina nativa) expresado por “q_{max}” fue 2.546 mg Fe/mg, la constante de afinidad “K_L” fue 0.499 L/mg y un “R_L” de 0.334 a 0.091 es decir entre los rangos de 0 y 1¹²¹, estos valores señalan la aplicabilidad y viabilidad de la quitina nativa proveniente de los exoesqueletos de *Emerita analoga* “muy muy” para la remoción de Hierro Total.

Los resultados de la Isoterma de Freundlich indicó que el proceso de adsorción se realiza en una superficie heterogénea, y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades (sitios activos en la superficie son muy diversos), en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto; así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico.³³ Además el modelo demuestra que hay una distribución exponencial de la energía de interacción soluto-adsorbente.

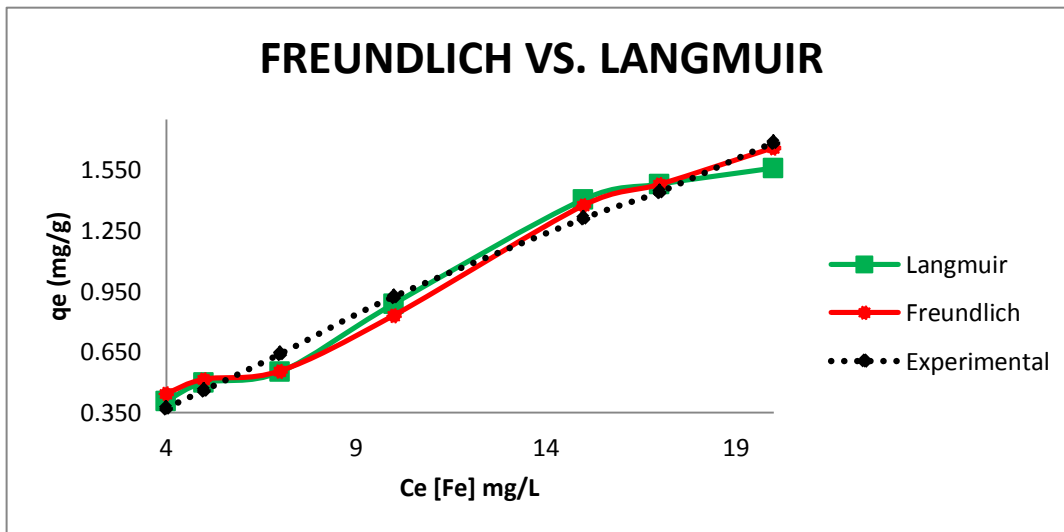


FIGURA N° 34. Comparación del Modelo de Freundlich y Langmuir para la Adsorción de Hierro Total utilizando como adsorbente quitina nativa.

TABLA N° 33. Resultados Obtenidos en la Adsorción de Hierro Utilizando Diferentes Adsorbentes (bibliográficas).

Adsorbente	Langmuir		Freundlich		Referencia
	q_{max}	K_L	K_F	n	
Orujo de aceituna	5.18	26.8	1.35	1.64	97
Hueso de aceituna	0.35	0.07	0.06	2.68	97
<i>Raphia palm</i> fruta endocarpio	16.35	0.08	3.98	1.44	69
Carbón de Madera <i>Areca catechu</i>	1.35	4.45	2.91	1.61	98
Ladrillo recubierto de oxi hidróxido	0.17	0.31	0.05	2.17	95
<i>Cáscara de Cicer arietinum</i>	0.72	0.01	3.49	1.93	81
<i>Aspergillus niger</i>	19.2				100
<i>Streptomyces rimosus</i>	12.5				101
<i>Chlorella vulgaris</i>	24.49				119
<i>Quitina nativa</i>	2.55	0.50	0.80	1.65	

Al hacer una comparación con otros estudios experimentales encontrados que también utilizaron el proceso de adsorción de Hierro pero utilizando diferentes tipos de adsorbentes; podemos inferir que nuestra quitina nativa presenta una buena capacidad de adsorción, como se muestra en la **Tabla N° 33**.

4.8. ANÁLISIS DEL DISEÑO FACTORIAL.

4.8.1. Resultados de la Eficiencia del Proceso de Remoción (%).

Luego de aplicar la **Ecuación N° 24** para determinar el porcentaje de remoción como se aprecia en la **Tabla N° 34**, los resultados fueron analizados utilizando el programa **MINITAB 16.0** para Windows y los principales efectos e interacciones entre los factores fueron determinados, como se muestra en la **Figura N° 35**.

TABLA N° 34. Porcentajes de Remoción Obtenidos con los Cuatro Factores Combinados.

Ensayo	pH	Dosis (g/L)	[Fe] ppm	Tamaño (μm)	Porcentaje de Remoción (%)		% de Remoción Promedio
					% Prueba 1	% Prueba 2	
1	3.5	0.5	5	150	48.86	50.31	49.59
2	4.5	0.5	5	150	62.89	56.42	59.66
3	3.5	2.5	5	150	58.88	46.30	52.59
4	4.5	2.5	5	150	90.30	85.90	88.10
5	3.5	0.5	20	150	23.34	20.20	21.77
6	4.5	0.5	20	150	28.34	26.50	27.42
7	3.5	2.5	20	150	45.54	50.30	47.92
8	4.5	2.5	20	150	83.44	82.50	82.97
9	3.5	0.5	5	850	20.10	19.80	19.95
10	4.5	0.5	5	850	51.78	41.60	46.69
11	3.5	2.5	5	850	33.49	43.10	38.30
12	4.5	2.5	5	850	89.71	83.80	86.76
13	3.5	0.5	20	850	24.47	17.40	20.94
14	4.5	0.5	20	850	21.67	28.60	25.14
15	3.5	2.5	20	850	48.70	49.10	48.90
16	4.5	2.5	20	850	69.80	65.80	67.80

Los principales efectos representan desviaciones de la media entre los niveles altos y bajos para cada uno de ellos. Cuando el efecto de un factor es positivo la eficiencia de remoción se incrementa cuando el factor es cambiado de bajos a altos niveles. En contraste, si los efectos son negativos, una reducción en la eficacia de eliminación ocurre para altos niveles

del mismo factor.⁷⁹ Los principales efectos sobre los cuatro factores en el porcentaje de remoción se aprecian en la **Figura N° 35**.

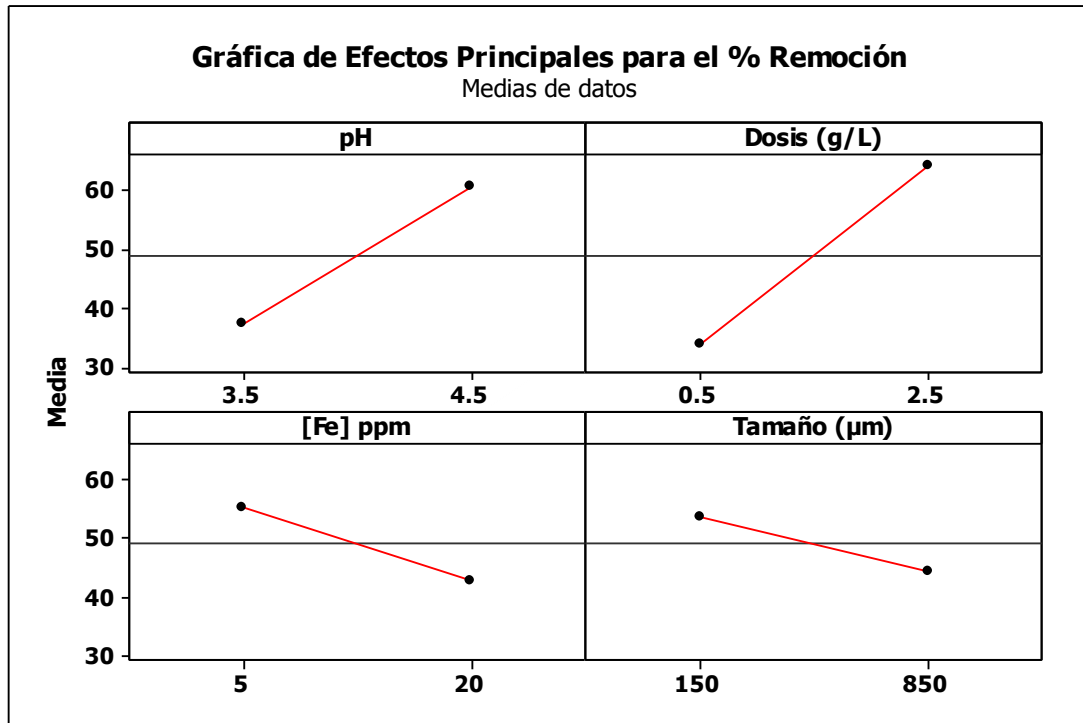


FIGURA N° 35. Principales efectos en el Porcentaje de Remoción.

Se pudo determinar que a medida que el pH aumenta de 3.5 a 4.5 el porcentaje de remoción aumenta significativamente, al igual que la dosis del adsorbente al aumentarlo de 0.5 g a 2.5 g, en contraste sucede lo contrario en el caso de la concentración de Hierro Total pues a medida que aumenta la concentración de 5 a 20 ppm el porcentaje de adsorción disminuye, el mismo efecto ocurre con el tamaño de partícula del adsorbente que a medida que aumenta de 150 a 850 µm el porcentaje se ve disminuido. Por lo tanto los parámetros óptimos que dieron una eficiencia de remoción alta fueron a pH 4.5, dosis 2.5, concentración de Hierro Total 5 ppm y tamaño de partícula 150 µm.

4.8.2. Resultado de los Parámetros Estadísticos para un diseño de 2⁴.

Los resultados obtenidos de nuestras constantes en estudio fueron el efecto, el coeficiente de regresión, T y P. como se muestran en la **Tabla N° 35**.

TABLA N° 35. Parámetros Estadísticos para un Diseño de 2⁴.

Expresión	Efecto	Coeficiente	Error Estándar	T	P
Constante		49.029	0.768	63.870	0.000
pH	23.072	11.536	0.768	15.030	0.000
D	30.274	15.137	0.768	19.720	0.000
C	-12.346	-6.173	0.768	-8.040	0.000
T	-9.440	-4.722	0.768	-6.150	0.000
pH*D	11.407	5.703	0.768	7.430	0.000
pH*C	-7.121	-3.561	0.768	-4.640	0.000
pH*T	1.502	0.751	0.768	0.980	0.343
D*C	7.807	3.904	0.768	5.090	0.000
D*T	1.985	0.993	0.768	1.290	0.214
C*T	5.116	2.558	0.768	3.330	0.004
pH*D*C	-0.383	0.192	0.768	-0.250	0.806
pH*D*T	-2.303	-1.152	0.768	-1.500	0.153
pH*C*T	-5.902	-2.951	0.768	-3.840	0.001
D*C*T	-4.753	-2.376	0.768	-3.100	0.007
pH*D*C*T	-1.373	-0.687	0.768	-0.890	0.384

D: Dosis del Adsorbente, C: Concentración de Hierro Total, T: Tamaño de Partícula.

4.8.3. Ecuación del Modelo.

El modelo codificado empleado de 2⁴ para el diseño factorial fue:

$$n = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_4X_4 + A_5X_1X_2 + A_6X_1X_3 + A_7X_1X_4 + A_8X_2X_3 + A_9X_2X_4 + A_{10}X_3X_4 + A_{11}X_1X_2X_3 + A_{12}X_1X_2X_4 + A_{13}X_1X_3X_4 + A_{14}X_2X_3X_4 + A_{15}X_1X_2X_3X_4$$

(Ec. 27)

Donde A₀ representa la Media Global y A_i representa el Coeficiente de Regresión correspondiente a los efectos de los principales factores e interacciones.⁷⁹ Sustituyendo los

coeficientes de regresión en la **Ecuación N° 27**, obtenemos la ecuación modelo que relaciona el nivel de los parámetros y la eficiencia de remoción del metal.

$$n = 49.029 + 11.536X_1 + 15.1237 - 6.173X_3 - 4.722X_4 + 5.703X_1X_2 - 3.561X_1X_3 + 0.751X_1X_4 + 3.904X_2X_3 + 0.993X_2X_4 + 2.558X_3X_4 - 0.192X_1X_2X_3 - 1.152X_1X_2X_4 - 2.951X_3X_4 - 2.376X_2X_3X_4 - 0.687X_1X_2X_3X_4 .$$

4.8.4. Resultado del Test de Student.

El diagrama de Pareto **Figura N° 36**. da la importancia relativa de los efectos individuales y la interacción. El test t de Student se realizó para determinar si los efectos calculados fueron significativamente diferentes de cero y estos valores para cada efecto se muestran en la gráfica de Pareto por columnas horizontales, para un nivel de confianza del 95 % y dieciséis grados de libertad el valor de t de tablas fue igual a 2.12, la línea vertical en el gráfico indica la mínima magnitud del efecto estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 95 %, y además el diagrama de Pareto responde a un 80/20, que quiere decir que solo necesitamos optimizar el 20% para optimizar todo. En este caso solo sería necesario optimizar B (Dosis) pero en su nivel alto + (2.5), optimizar A (pH) también en su nivel alto + (4.5) y C (Concentración de Hierro) en su nivel bajo - (5ppm).

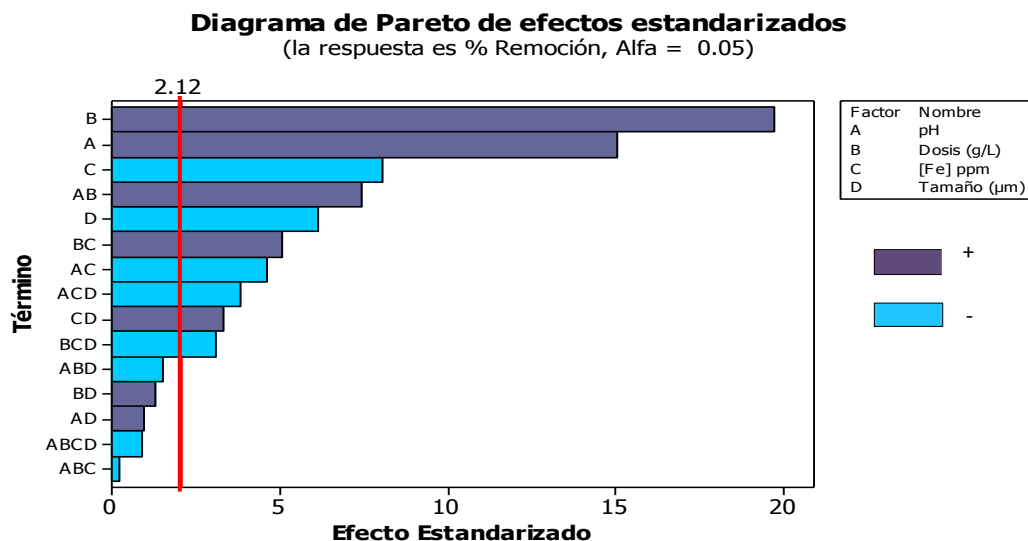


FIGURA N° 36. Diagrama de Pareto de los Efectos Estandarizados sobre la Eficiencia de la Remoción de Hierro Total.

4.8.5. Análisis de la Varianza (ANOVA).

En la **Tabla N° 36**, se muestra la suma de los cuadrados utilizados para estimar los efectos de los factores y de F ($F_{0.05, 1, 16} = 4.49$), todos los efectos con valor F mayor que 4.49 son significativos. Los efectos son estadísticamente significativas cuando el valor de P, definido como el nivel de significación más pequeño, menor que 0,05 que conduce al rechazo de la hipótesis nula ⁸⁴, basado en la prueba t de Student y la prueba F.

TABLA N° 36. Análisis de Varianza – Modelo de Ajuste.

Fuente	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Media de ajuste	F	P
pH	1	4258.72	4258.72	225.85	0.000
D	1	7332.00	7332.00	388.86	0.000
C	1	1219.44	1219.44	64.67	0.000
T	1	713.48	713.48	37.84	0.000
pH*D	1	1041.05	1041.05	55.2	0.000
pH*C	1	405.84	405.84	21.52	0.000
pH*T	1	18.06	18.06	0.96	0.343
D*C	1	487.81	487.81	25.86	0.000
D*T	1	31.56	31.56	1.67	0.214
C*T	1	209.41	209.41	11.11	0.004
pH*D*C	1	1.17	1.17	0.06	0.806
pH*D*T	1	42.41	42.41	2.25	0.153
pH*C*T	1	278.72	278.72	14.78	0.001
D*C*T	1	180.79	180.79	9.58	0.007
pH*D*C*T	1	15.07	15.07	0.80	0.384
Error	16	301.70	17.75		
Total	31	16537.00			

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de Remoción en piezas separadas para cada uno de los efectos, entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 10 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

Al ajustar el modelo se obtuvo el estadístico R^2 que explica 98.39 % de la variabilidad en Remoción y el estadístico R^2 ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 96.88 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 4.21.

Tenemos combinación de variables que en vez de sumarnos nos restan entonces debemos buscar los valores que disminuyen nuestro porcentaje de R^2 ajustada los cuales están por encima de nuestro valor p es decir valores no aceptados dentro del nivel de confianza de 0.05 y valores de T por debajo del t de tablas de 2.12. y eliminar esta combinación- reducirla.

4.8.6. Adecuación del Modelo.

Se determinó los efectos estadísticamente significativos como se muestra los resultados reducidos de ANOVA en la **Tabla N° 37.** y fueron graficados en interacciones como se muestra en la **Figura N° 37.**

TABLA N° 37. Análisis de Varianza – Adecuación del modelo.

Fuente	Grados de Libertad	Suma de Cuadrados	Media de ajuste	F	P
pH	1	4258.72	4258.72	225.85	0.000
D	1	7332.00	7332.00	388.86	0.000
C	1	1219.44	1219.44	64.67	0.000
T	1	713.48	713.48	37.84	0.000
pH*D	1	1041.05	1041.05	55.2	0.000
pH*C	1	405.84	405.84	21.52	0.000
pH*T	1	18.06	18.06	0.96	0.343
D*C	1	487.81	487.81	25.86	0.000
D*T	1	31.56	31.56	1.67	0.214
C*T	1	209.41	209.41	11.11	0.004
pH*D*T	1	42.41	42.41	2.25	0.153
pH*C*T	1	278.72	278.72	14.78	0.001
D*C*T	1	180.79	180.79	9.58	0.007
Error	16	301.70	17.75		
Total	31	16537.00			

Fueron descartados los valores pH*D*C (pH, dosis y concentración) y pH*D*C*T (pH, dosis, concentración y tamaño de partícula). Los cuales generaban que el R^2 ajustado disminuyera al no ser significativo; el análisis de varianza quedó como se muestra en la **Tabla N° 37**, obteniéndose un estadístico R^2 de 98.29 % de la variabilidad en Remoción y el estadístico R^2 ajustada mucho más alto, de 97.05 % y un error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 4.07.

Se hizo con los nuevos valores el refinado de la ecuación.

Por lo tanto la ecuación del modelo sustituyendo los coeficientes de regresión los cuales se aprecian en la **Tabla N° 38**. quedó reducida de la siguiente forma:

$$n = 49.029 + 11.536X_1 + 15.137X_2 - 6.173X_3 - 4.722X_4 + 5.703X_1X_2 - 3.561X_1X_3 + 0.751X_1X_4 + 3.904X_2X_3 + 0.993X_2X_4 + 2.558X_3X_4 - 1.152X_1X_3X_4 - 2.951X_1X_3X_4 - 2.376X_2X_3X_4$$

Ejemplo cuando usamos los niveles altos o bajos y sustituimos la ecuación pH=4.5(+1), Dosis=2.5(+1), Concentración=5(-1) y tamaño=150 (-1).

$$n = 49.029 + 11.536(+1) + 15.137(+1) - 6.173(-1) - 4.722(-1) + 5.703(+1)(+1) - 3.561(+1)(-1) + 0.751(+1)(-1) + 3.904(+1)(-1) + 0.993(+1)(-1) + 2.558(-1)(-1) - 1.152(+1)(-1)(-1) - 2.951(+1)(-1)(-1) - 2.376(+1)(-1)(-1)$$

Sería lo mismo que al reemplazar con los niveles:

$$n = 49.029 + 11.536(4.5) + 15.137(2.5) - 6.173(5) - 4.722(150) + 5.703(4.5)(2.5) - 3.561(4.5)(5) + 0.751(4.5)(150) + 3.904(2.5)(5) + 0.993(2.5)(150) + 2.558(5)(150) - 1.152(4.5)(5)(150) - 2.951(4.5)(5)(150) - 2.376(2.5)(5)(150)$$

Es una ecuación de primer orden, es lineal, no posee variables cuadráticas, además que nos dio un R^2 muy cercana a 100% lo que predice mejor el modelo.

TABLA N° 38. Parámetros Estadísticos para un diseño 2⁴ - Modelo Reducido.

Expresión	Efecto	Coefficiente	T	P
Constante		49.029	0.768	63.87
pH	23.072	11.536	0.768	15.03
D	30.274	15.137	0.768	19.72
C	-12.346	-6.173	0.768	-8.04
T	-9.44	-4.722	0.768	-6.15
pH*D	11.407	5.703	0.768	7.43
pH*C	-7.121	-3.561	0.768	-4.64
pH*T	1.502	0.751	0.768	0.98
D*C	7.807	3.904	0.768	5.09
D*T	1.985	0.993	0.768	1.29
C*T	5.116	2.558	0.768	3.33
pH*D*T	-2.303	-1.152	0.768	-1.5
pH*C*T	-5.902	-2.951	0.768	-3.84
D*C*T	-4.753	-2.376	0.768	-3.1

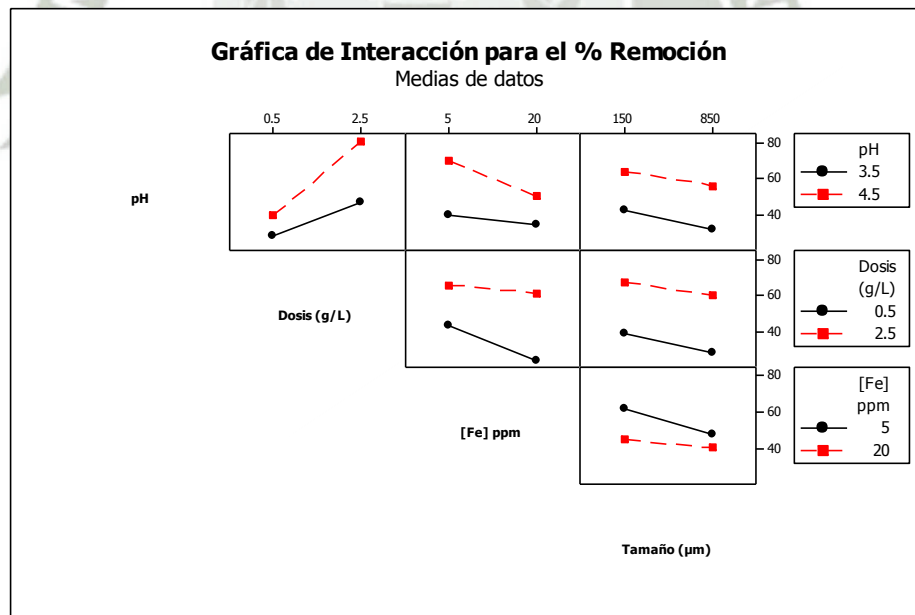


FIGURA N° 37. Interacción entre los Efectos para el Porcentaje Adsorbido.

- Si las líneas son paralelas entre sí, no existe interacción. El cambio en la media de respuesta del nivel bajo al nivel alto de un factor no depende del nivel de un segundo factor.⁷⁹
- Si las líneas no son paralelas entre sí, puede estar presente una interacción. El cambio en la media de respuesta del nivel bajo al nivel alto de un factor depende del nivel de un segundo factor. Mientras mayor sea el grado de distanciamiento del paralelismo, más fuerte será el efecto.⁷⁹

Como se aprecia en la **Figura N° 37**, las líneas que no fueron paralelas es decir las que tuvieron interacciones significativa fueron el pH*Dosis, pH*Concentración, Dosis*Concentración y Concentración*Tamaño lo que quiere decir que hay una dependencia del primer factor con el segundo y son importantes en la eficiencia de la remoción de Hierro Total. Como el caso de pH*Dosis donde la línea roja de 4.5 de pH consigue un mayor % de remoción que el de 3.5 al tener una dosis alta de 2.5 g.

Gráfico de Probabilidad Normal para Remoción

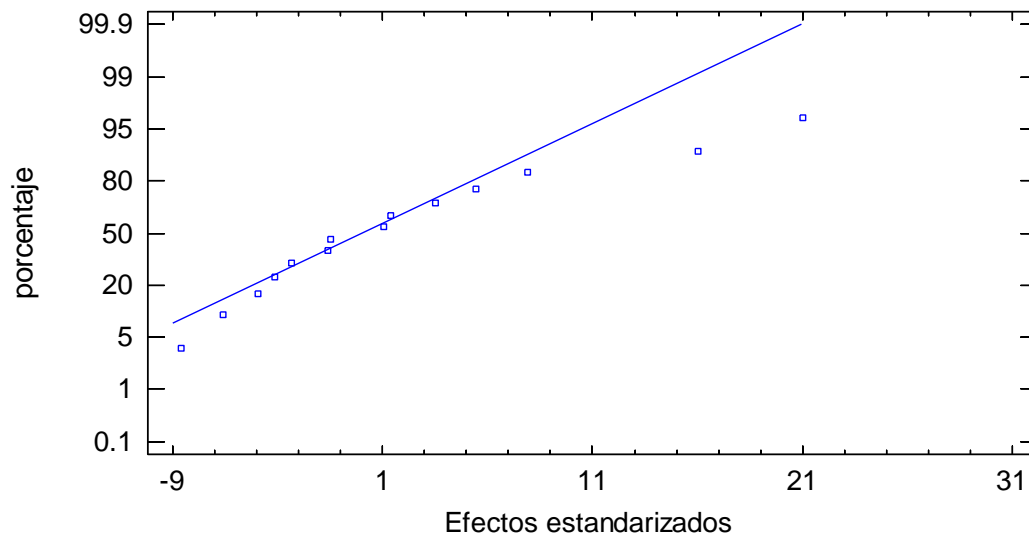


FIGURA N° 38. Gráfico de Probabilidad Normal para la Remoción de Hierro Total.

De acuerdo a la **Figura N° 38**, se prueba que la ecuación sigue la tendencia de la recta, los datos están cercanos y se ajusta a ella, por lo tanto tiene una distribución normal.

4.8.7. Resultado de los Efectos Significativos de las Variables en el Proceso de Adsorción.

- Efecto de la Dosificación del Adsorbente.

Con los resultados obtenidos se pudo determinar que el efecto más significativo en la remoción de Hierro Total se le atribuye a la dosis del adsorbente (quitina nativa de *Emerita analoga* “muy muy”), como se muestra en el Diagrama de Pareto en la **Figura N° 36**, observando que el aumento de la dosis del adsorbente de 0.5 a 2.5 g/L genera el aumento de la eficiencia de la remoción del Hierro Total en un 30.28 % **Anexo N°4** es decir que cuando aumenta la dosis existe un incremento de la interacción del adsorbente.

Aparte cuando utilizamos la menor dosificación de 0.5 g/L y el pH se varió de 3.5 a 4.5 el porcentaje de remoción aumenta en un 11.66 % y cuando se sube la dosificación de adsorbente a 2.5 g/L y el pH se aumenta de 3.5 a 4.5 el porcentaje de remoción aumenta en un 34.48 %.

Cuando la concentración aumenta de 5 a 20 mg/L el porcentaje de adsorción disminuye cuando se trabaja con una dosificación de 0.5 g/L en un 20.15 %, mientras que a una dosificación de 2.5 g/L el porcentaje de remoción también disminuye aunque con un valor mucho más bajo de 4.54 %.

Por lo tanto para tener mayores porcentajes de remoción, se debe trabajar con una dosificación del adsorbente mayor.

- Efecto del pH.

El pH tuvo un gran efecto sobre el proceso ya que al hacer el aumento de 3.5 a 4.5 la remoción del metal en cuestión tuvo mejores resultados ya que se consiguió una remoción del 23.08 %.

Con un incremento de la dosificación de adsorbente (quitina nativa de *Emerita analoga* “muy muy”) de 0.5 g/L a 2.5 g/L y un pH de 3.5 el porcentaje de remoción aumenta en un

18.87 %; pero se tuvo un porcentaje mayor de remoción de 41.69 % a un pH 4.5 y una dosis de adsorbente de 0.5 g/L a 2.5 g/L.

Así mismo cuando aumenta la concentración de 5 ppm a 20 ppm y tenemos un pH de 3.5 el porcentaje de adsorción disminuye en un 5.23 % y a un pH de 4.5 y una concentración que va de 5 ppm a 20 ppm disminuye la remoción significativamente en un 19.47 %. Véase en el **Anexo N°4**.

Por lo tanto para tener mayores porcentajes de remoción, se debe trabajar con un pH mayor.

- **Efecto de la Concentración Inicial.**

De acuerdo a los resultados obtenidos uno de los efectos significativos en la remoción de Hierro Total es la concentración inicial, como se muestra en el diagrama de Pareto en la **Figura N° 36**. Además el aumento de la concentración de 5 a 20 mg/L ocasiona la disminución de la eficiencia de la remoción del metal en un 12.34 %, es decir a concentraciones bajas hay mejor eficiencia de remoción de Hierro Total.

Aparte cuando se utilizó una menor concentración de 5 mg/L y una dosificación que va de 0.5 a 2.5 g/L el porcentaje de remoción aumenta en 22.47 %, y cuando se utiliza la mayor concentración de 20 mg/L y una dosificación que va de 0.5 a 2.5 g/L el porcentaje de adsorción aumenta muy significativamente en un 38.08 %.

En el caso de la utilización del valor más bajo de la concentración el cual fue 5 ppm en conjunto con el pH en aumento de 3.5 a 4.5 se obtuvo un aumento significativo de la remoción del metal en un 30.19 %; y en caso de la concentración más alta la cual fue de 20 ppm y con el pH de 3.5 a 4.5 se obtuvo un aumento de 15.95 %.

Así mismo cuando el tamaño de partícula va en aumento de 150 μm a 850 μm el porcentaje de remoción disminuye en 14.56 % esto sucede cuando la concentración inicial es de 5 ppm y cuando se trabaja con un tamaño de partícula de 150 μm a 850 μm con una concentración de 20 ppm hay una disminución de la remoción muy baja de 4.33 %.

Se concluye se obtiene un porcentaje de remoción más elevada cuando utilizamos una concentración de Hierro Total baja.

- Efecto del Tamaño de Partícula.

En términos generales al aumentar el tamaño de partícula, el porcentaje de remoción de Hierro Total disminuye en un 9.4 %. Como se observa en el **Anexo N°4**.

Con un tamaño de partícula de 150 μm la remoción disminuyó en un 17.46 %, cuando la concentración fue de 5 a 20 ppm pero, con el tamaño de partícula de 850 μm la eficiencia de remoción disminuyó no tan significativamente en un 7.23 % con una concentración que fue aumentando de 0.5 a 2.5 g/L.

Cuando se trabaja con tamaños de partícula igual a 150 μm el adsorbente gana una mayor porosidad que permite una mayor área efectiva para la adsorción, si la adsorción es solamente superficial los tamaños más pequeños de la partícula proveen mayor área adsorbente, logrando una alta eficiencia de adsorción.

4.8.8. Gráfica de Superficie de Respuesta Tridimensional y de Contorno.

Una técnica utilizada para ayudar a visualizar la forma que puede tener una superficie de respuesta tridimensional consiste en representar la gráfica de contornos de la superficie, en la que se trazan las denominadas líneas de contorno. La gráfica de contornos resulta útil para estudiar los niveles de los factores en los que se da un cambio en la forma o altura de la superficie de respuesta, como se verá en las siguientes figuras.

- pH*Dosis

Al graficar tridimensionalmente los factores pH vs. Dosis, como se aprecia en la **Figura N° 39**, se obtuvo un mayor Porcentaje de Remoción con un pH alto (+1) que corresponde a 4.5 y una Dosis de quitina nativa alta (+1) correspondiente a 2.5 g. En relación a la leyenda de colores nos arroja un 82% de Remoción de Hierro Total. Lo que se reafirma en la **Figura N° 40**, en su correspondiente gráfica de contornos.

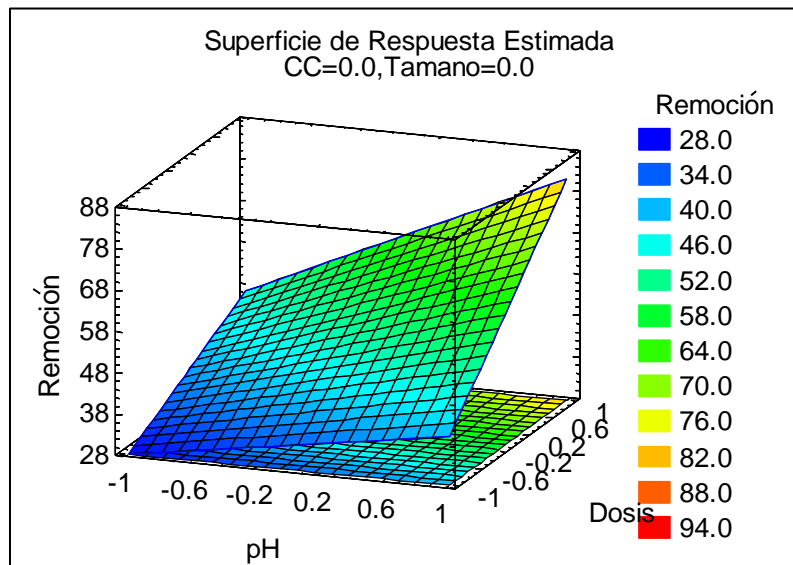


FIGURA N° 39. Superficie de respuesta Tridimensional de pH y Dosis de quitina nativa, en relación al % de Remoción de Hierro Total.

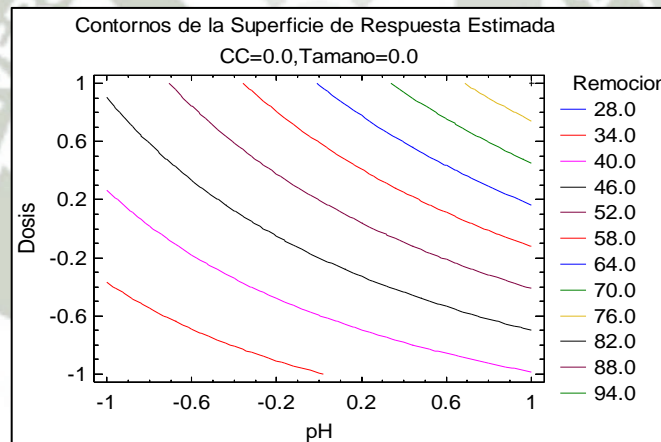


FIGURA N° 40. Gráfica de Contornos de la Superficie de factores altos y bajos de pH y Dosis de quitina nativa, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.

- **pH*Concentración.**

Al graficar tridimensionalmente los factores pH vs. Concentración de Hierro Total, como se aprecia en la **Figura N° 41.** se obtuvo un mayor Porcentaje de Remoción con un pH alto (+1) que corresponde a 4.5 y una Concentración de Hierro Total bajo (-1) correspondiente a 5 ppm. En relación a la leyenda de colores nos arroja un 70% de Remoción de Hierro Total.

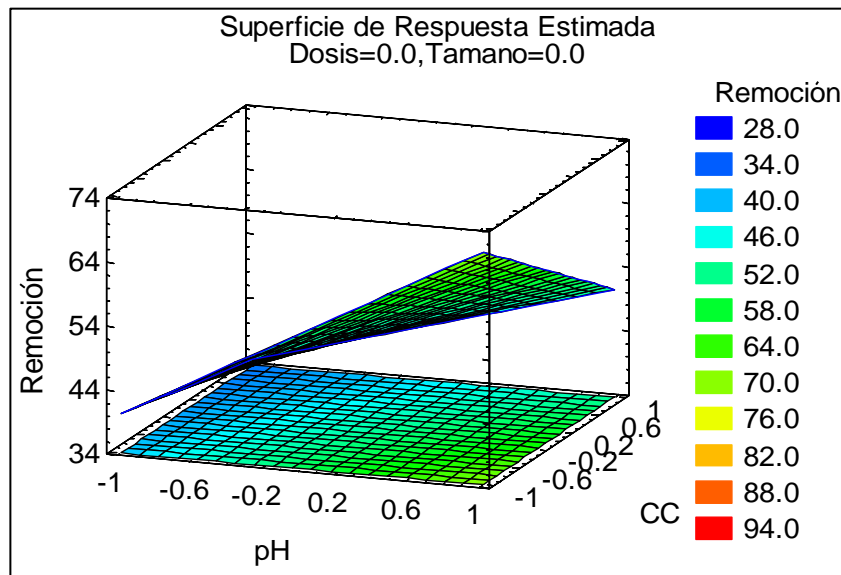


FIGURA N° 41. Superficie de Respuesta Tridimensional de pH y Concentración, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.

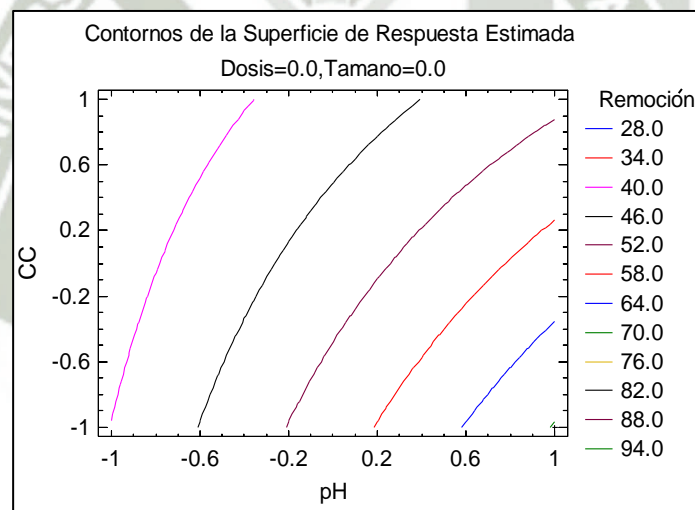


FIGURA N° 42. Gráfica de Contornos de la Superficie de factores altos y bajos de pH y Concentración, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.

- **Dosis* Tamaño**

Al graficar tridimensionalmente los factores Dosis de quitina nativa vs. Tamaño de partícula, como se aprecia en la **Figura N° 43.** se obtuvo un mayor Porcentaje de Remoción

con una Dosis de quitina nativa alta (+1) que corresponde a 2.5 g y una Tamaño de Partícula baja (-1) correspondiente a 150 μm .

En relación a la leyenda de colores nos arroja un 64 % de Remoción de Hierro Total. Lo que se reatifica en la **Figura N° 44**, en su correspondiente gráfica de contornos.

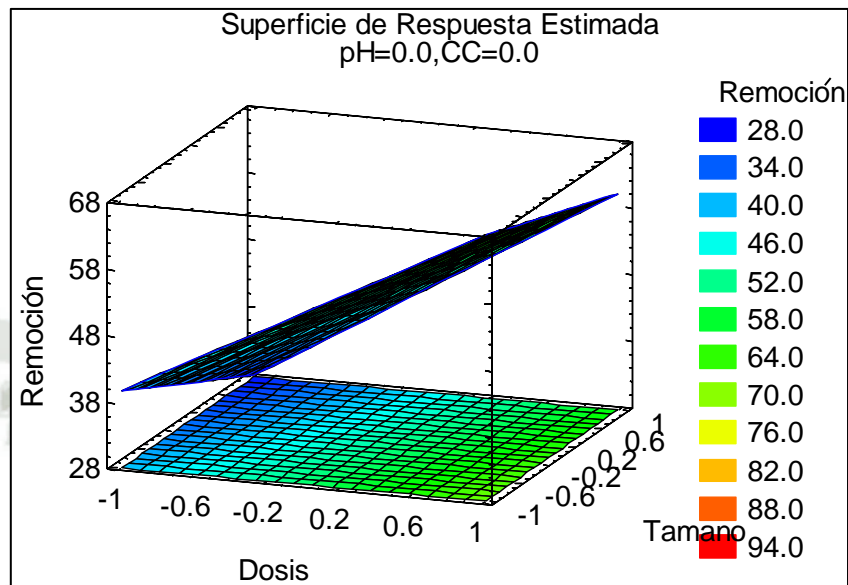


FIGURA N° 43. Superficie de Respuesta Tridimensional de Dosis y Tamaño, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.

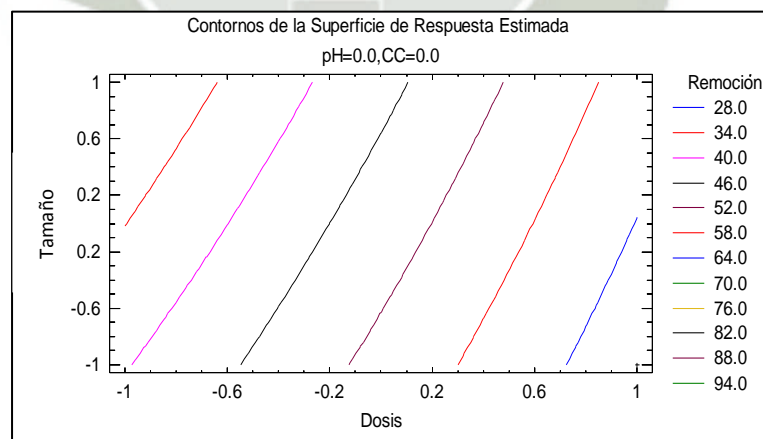


FIGURA N° 44. Gráfica de Contornos de la Superficie de factores altos y bajos de Dosis y Tamaño de Partícula, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.

Concentración*Tamaño

Al graficar tridimensionalmente los factores Concentración de Hierro Total vs. Tamaño de Partícula, como se aprecia en la **Figura N° 45**, se obtuvo un mayor Porcentaje de Remoción con una Concentración de Hierro Total baja (-1) que corresponde a 5 ppm y una Tamaño de Partícula baja (-1) correspondiente a 150 μm . En relación a la leyenda de colores nos arroja un 58 % de Remoción de Hierro Total. Lo que se reatifica en la **Figura N° 46**, en su correspondiente gráfica de contornos.

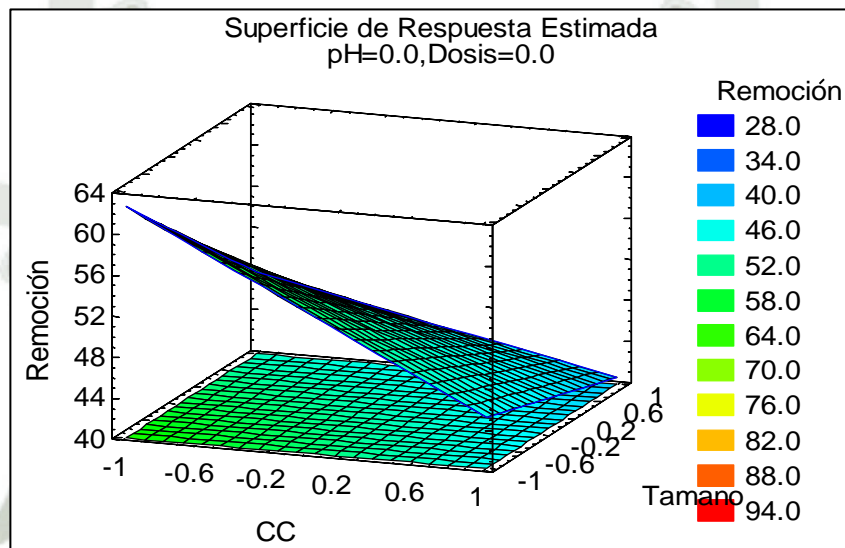


FIGURA N° 45. Superficie de Respuesta Tridimensional de Concentración y Tamaño de Partícula, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.

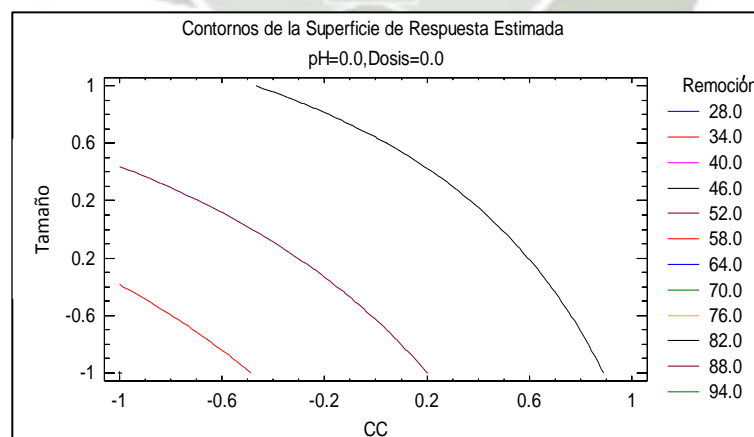


FIGURA N° 46. Gráfica de Contornos de la Superficie de factores altos y bajos de Concentración y Tamaño de Partícula, en Relación al % de Remoción de Hierro Total.

4.8.9. Optimización de Respuesta (valores óptimos).

Se determinó el camino de máximo ascenso para la remoción de Hierro Total, este es el trayecto, desde el centro de la región experimental actual, a través del cual la respuesta estimada cambia más rápidamente con un cambio menor en los factores experimentales.

El programa también calculó la Remoción estimada en cada uno de los puntos del trayecto, con los cuales se pudo comparar los resultados.

Meta: maximizar Remoción

Valor óptimo = 88.595

En la **Tabla N° 39**, se determinó los factores que optimizan el proceso dando como resultado que el factor óptimo para pH fue alto (+1) de 4.5, Dosis de quitina nativa fue alto (+1) de 2.5 g, Concentración de Hierro total fue bajo (-1) de 5 ppm y Tamaño de Partícula fue bajo (-1) de 150 μm . Dichos factores óptimos logran maximizar la Remoción de Hierro total sobre la región indicada.

TABLA N° 39. Factores altos o bajos que Optimizan el Proceso.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo	
pH	-1	+1	+1	4.5
Dosis	-1	+1	+1	2.5 g
Concentración	-1	+1	-1	5 ppm
Tamaño	-1	+1	-1	150 μm

De acuerdo a la combinación de factores óptimos obtenidos en la **Tabla N° 39**, se extrapoló con los datos del Camino de máximo ascenso ver **Anexo N° 4**, los cuales predijeron los porcentajes de remoción de 0 % hasta el 100%, este fue calculado por el mismo programa. Se determinó las condiciones ideales para alcanzar un porcentaje de Remoción máximo de 100 % como se muestra en la **Tabla N° 40**.

TABLA N° 40. Valores Óptimos con un Porcentaje de Remoción del 100 %.

	pH	Dosis (g)	[Fe] ppm	Tamaño (μm)
Alto	4.5	2.5	20	850
Óptimo	5.9	3.6	2.2	46.6
Bajo	3.5	0.5	5.0	150

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

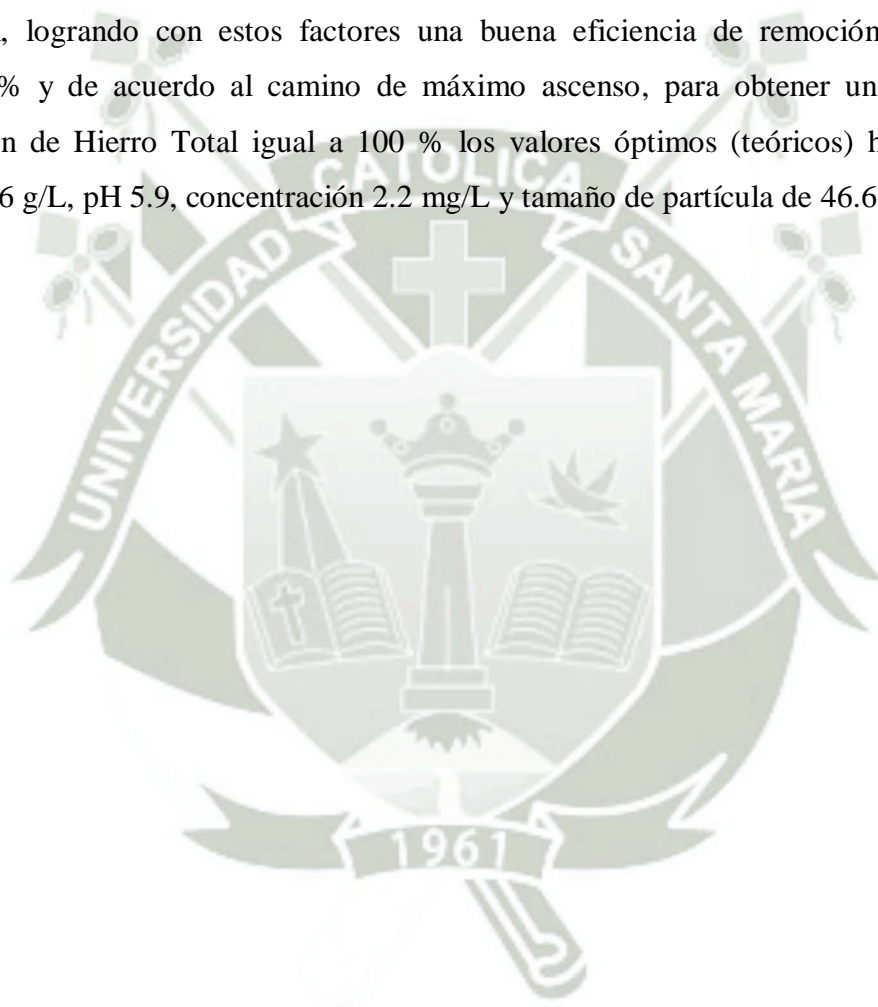
Primera: Se determinó la cinética de adsorción, obteniendo un mejor ajuste con el Modelo Matemático de Segundo Orden, con un coeficiente de determinación “R²” igual a 0.976 siendo un valor más cercano a “+1” lo que nos indica que los datos experimentales obtenidos “C_t/C₀” que son la concentración experimental de Hierro Total se ajustan mejor a los datos calculados en el modelo y con una cantidad adsorbida de Hierro Total por unidad de quitina nativa proveniente de los exoesqueletos de la *Emerita analoga* “muy muy” en equilibrio “q₂” de 1.784 mg de Fe/g y una velocidad de adsorción “K₂” de 0.038 min⁻¹.

Segunda: Se evaluó la capacidad de adsorción de la quitina nativa proveniente de los exoesqueletos de la *Emerita analoga* “muy muy”, pudiendo concluir que la Isoterma de Adsorción de Freundlich se ajusta mucho mejor a los datos experimentales y describe mejor el proceso, su Coeficiente de Determinación “R²” fue 0.944, la energía de unión expresada por “K_F” tuvo un valor de 0.796 g/L y la intensidad de adsorción “n” 1.649 mg/g este parámetro fue expresado como “1/n”, el cual está relacionado con la heterogeneidad de la superficie y la distribución de los enlaces, ya que obtuvimos un “1/n” igual a 0.606 nos indica que el proceso de adsorción es favorable ya que está dentro del rango 0.1 <1/n<1.0 confirmando la factibilidad de la adsorción de Hierro Total en la superficie del adsorbente.

Tercera: Se diseñó un Análisis factorial Experimental 2⁴ con el Programa Minitab 16.0. con el cual se determinó la eficiencia de remoción de Hierro Total utilizando quitina nativa proveniente de los exoesqueletos de la *Emerita analoga* “muy muy” de cada variable, la dosis del adsorbente es el efecto más significativo en la remoción de Hierro Total con una eficiencia de 64.17 % seguido por el pH 60.57 %, concentración 42.86 % y tamaño de

partícula 44.31 %, además se identificó las combinaciones de variables que favorecían al proceso y fueron evaluados por medio de la gráfica de superficie y contornos obteniendo un porcentaje de Remoción de $\text{pH} \cdot \text{Dosis}$ de 82 %, $\text{pH} \cdot \text{Concentración}$ de 70 %, $\text{Dosis} \cdot \text{Tamaño}$ de 64 % y $\text{Concentración} \cdot \text{Tamaño}$ de 58 %.

Al optimizar la adsorción de Hierro Total con quitina nativa de *Emerita analoga* “muy muy” se identificó los factores óptimos que fueron Dosis de quitina nativa (+1) 2.5 g/L, pH (+1) 4.5, Concentración de Hierro Total (-1) 5 mg/L y Tamaño de partícula (-1) 150 μm , logrando con estos factores una buena eficiencia de remoción del metal de 88.595 % y de acuerdo al camino de máximo ascenso, para obtener un porcentaje de adsorción de Hierro Total igual a 100 % los valores óptimos (teóricos) hallados fueron Dosis 3.6 g/L, pH 5.9, concentración 2.2 mg/L y tamaño de partícula de 46.6 μm .



RECOMENDACIONES

- Estudiar la recuperación de metales pesados a través de la desorción y la eficiencia del bioadsorbente al ser reutilizado.
- Es importante seguir experimentando con este polímero, ya que, esta eficiencia puede ser mejorada al realizar una modificación en su estructura, como por ejemplo: quitosano, quitano, también cuaternización, formación de policomplejos, elaboración de hidrogeles y membranas, etc.
- La investigación realizada se desarrolló en base a pruebas de laboratorio, por lo que significa un primer paso a procesos de flujo en investigaciones futuras donde se trabaje, en plantas de tratamiento de aguas o en el diseño e implementación de estas.
- Se recomienda estudiar también la adsorción con otros métodos como la adsorción en columna, y poder determinar cuál de los dos métodos muestran mayor eficiencia en la remoción de Hierro Total.
- Hacer un diseño de una miniplanta de tratamiento de hierro para removerlo de los diferentes poblados de zonas rurales donde su único posible suministro de agua son las aguas subterráneas **Anexo N°6.**
-

BIBLIOGRAFÍA

1. “Determinación Espectrofotométrica de Hierro en Alimentos”. Universidad Nacional de La Plata Licenciatura en Química Analítica III.
2. Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua. Decreto Supremo N° 002-2008- MINAM.
3. “The Pacific Mole Crab”. Farallones Marine Sanctuary Association; 21 de Julio de 2011.
4. **ABADÍA, J.; NISHIO, J. N.; MONGE, E.; MONTAÑÉS, L.; HERAS, L.** “Mineral Composition of Peach Tree Leaves Affected by Iron Chlorosis”. J. Plant Nutr. 8: 697-708. 1985.
5. **AGUIRRE ORTEGA, L.**, et al., “Validación de métodos analíticos”. ed. A.E.F. Industria. España. 2001.
6. **AGULLO ENRIQUE**, Rodríguez María, Pastor de Abram Ana. “Obtención de quitina y quitosano a partir de desechos de crustáceos”. Programa CYTEC, Agosto de 2004.
7. **ALAMI S. B. DRISS** “Aprovechamiento de hueso de aceituna: biosorción de iones Metálicos”. Universidad de Granada. Departamento de Ingeniería Química, 2010.
8. **APÍN CAMPOS YANET C. FRANK A. OCAÑA BORREGO**, “Estructura Poblacional de *Emerita sp.* (crustacea: decapoda) en Playa Levisa, Granma, Cuba” Universidad de Oriente. Centro de Estudios Multidisciplinarios de Zonas Costeras. Cuba.
9. **APPELO AND POSTMA**, “Diferentes procesos de adsorción representación esquemática del proceso de adsorción”. 1993.
10. **AYLA OZER, DURSUN OZER & IBRAHIM EKIZ H.** “Process Biochem”. 1999.
11. **AZEVEDO V. V. C., S. A. CHAVES, A. C. F. M.COSTA.** “Quitina e Quitosana: Aplicações como Biomateriais.” Universidade Federal de Campina Grande. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v.2.3. 7-34. Brasil. 2007.

12. **BALANTA DANNY, CARLOS DAVID GRANDE, Fabio Zuluaga.** “Extracción, Identificación y Caracterización de Quitosano del Micelio de *Aspergillus Niger* y sus aplicaciones como material bioadsorbente en el tratamiento de aguas”. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Volumen 11(5), Septiembre de 2010.
13. **BALZA ANAIS.** “Bioadsorción de Hierro utilizando quitosano (*poliglucosamina*), al determinar metales pesados en los efluentes industriales del río Tinaquillo y río Tamanaco, del estado Cojedes”.
14. **BANSAL MANJET, SINGH DIWAN.** “Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of Rice husk”. India, 2009.
15. **BARROSO, F., W. ARGÜELLES, AND C. PENICHE.** “Evaluación y Permeabilidad de Membranas del Complejo Polielectrolito de la Quitosana y la Carboximetil Celulosa”. *Rev. Cubana de Química*, 18(2): p. 101-108. 1996.
16. **BENEGAS LL. ROSARIO,** “Adsorción de Cromo (VI) Usando un Residuo Agroindustrial Cáscara de Arroz, Aplicando Análisis Factorial para la Determinación de las Condiciones más Óptimas, Arequipa”. 2012.
17. **BENEGAS LL. ROSARIO,** “Determinación de las Capacidades Óptimas en la Adsorción de Cromo VI, Utilizando Cáscara de Garbanzo”. Arequipa, 2011.
18. **BERGHOFF CARLA FLORENCIA.** “Desarrollo y Caracterización de Matrices Compuestas Quitosano/polímero Sintético para Regeneración de Tejido óseo”. Universidad Nacional de la Plata. 2011.
19. **BORJA RODRÍGUEZ FRADE,** “Propiedades del Hierro”. Madrid, 1991.
20. **BRACONNOT, H.,** Sur la Nature des Champignons. *Ann. Chi. Phys.*, 1811. 79: p. 265-304.
21. **BROCK,** “Biología de los Microorganismos”. 10^a edición pág. 986.
22. **BRYANT PETER J.** “Pacific Sand Crab (Mole Crab), *Emerita analoga*”. Natural History of Orange County, California. University of California, Irvine. Consultado el 21 de Julio de 2011.
23. **C. PENICHE-COVAS, L. W. ALAVAREZ Y W. ARGUELLES,** “Monal.

- Adsorption of Mercuris Ions by Chitosan”. J. Appl. Polym. Sci. , 1987, 46, 1147.
24. **CAPRILE, MARÍA DANIELA**, “Obtención y Utilización de Quitina y Quitosano a partir de Desechos de Crustáceos, Informe Técnico”.
 25. **CASTRO, ROCÍO, ÁLVAREZ, ADRIANA, GARCÍA, PABLO**. “Caracterización de una Quitinasa Extracelular Producida por *Serratia* sp. usando quitina coloidal como sustrato”. *Rev Soc Quím Perú*. 2011.
 26. **CAYO ALVARADO, AMAPARO MARGOT, ESQUIVEL TERAN MARGOT**, “Efecto del Quitosano en la Prevención y Tratamiento de Lesiones Gástricas Experimentalmente Inducida en ratas”. 2004.
 27. **CERÓN DOMÍNGUEZ SALVADOR EMILIO, ECHEVERRÍA ALDANA JORGE ALBERTO**. “Propuesta de Automatización y Control para un Proceso de Obtención de un Polímero Biodegradable llamado quitosano”.
 28. **CHE GALICIA GAMALIEL**. “Remoción de un Colorante de los Efluentes de la Industria Textil Mediante Adsorción en una Zeolita Natural”. México D.F. Marzo 2011.
 29. **CHEN YUE, FUN LANG KOON**. “Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbents”. China, 2011.
 30. **CHEN YUE, ZHU YANCHAO**, “Application Studies of Activated Carbon derived from Rice Husks Produced by Chemical-thermal Process-Are view”. China, 2011.
 31. **CHRIS BOYKO**. “*Emerita analoga* (Stimpson, 1857)”. World Register of Marine Species. Consultado el 21 de julio de 2011.
 32. **CONCHA FRITZ, AIDA DEL CARMEN**, “Tesis Sobre la Evaluación de la Acción del Quitosano como Atrapador de Contaminantes Inorgánicos en Efluentes Líquidos Industriales de la Novena Región”. Temuco, 2004.
 33. **CORONEL VEGA GINA, RAMIREZ DIAZ LISET MILER**. “Captación de Cromo Hexavalente en Soluciones Acuáticas Utilizando Quitosano Extraído de *Emerita analoga* “Muy Muy”. 2007.
 34. **DE LA PAZ NILIA, MIRNA FERNÁNDEZ**, “Optimización del Proceso de Obtención de Quitosano Derivada de la Quitina de Langosta”. *Revista*

Iberoamericana de Polímeros, Volumen 13(3), Julio de 2012.

35. **ESCOBAR SIERRA DIANA MARCELA, CARLOS ALBERTO URREA LLANO, PAOLA ANDREA ZAPATA OCAMPO.** “Producción de Matrices de Quitosano Extraído de Crustáceos”. *Revista Ingeniería Biomédica*. Escuela de Ingeniería de Antioquia-Universidad CES, Medellín, Colombia. 2011.
36. **EXCELWATER,** “Métodos para Eliminar el Hierro y el Manganeso”.
37. **EXPÓSITO RUTH HARRIS.** “Quitosano, un Biopolímero con Aplicaciones en Sistemas de Liberación Controlada de Fármacos”. Universidad Complutense de Madrid. Madrid. 2010.
38. **FLORES J. A., L Y M., TAPIA N., Y MALDONADO H.** *Revista de Química*, pág. 4, 7. 2003.
39. **FLORES JAIME A. ET AL,** “Adsorción de Cu (II) por Quitosano en Polvo y Perlas de Gel”. *Rev. Soc. Quím.*, 71, N° 1, (17-25). Perú, 2005.
40. **FLORES VASQUEZ J.** *Revista de Química*, 2001, 2, 4.
41. **FREUNDLICH HERWIN.** “Colloid and Capillary Chemistry”. Methuen, London, UK. 1926.
42. **GIRALDO PEDRAZA JUAN DAVID.** “Generalidades de la Quitina y el Quitosano”.
43. **HERNÁNDEZ COCOLETZI ET AL,** “Obtención y Caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón, Superficies y Vacío”. septiembre del 2009.
44. **HIDALGO CLAUDIA, MIRNA FERNÁNDEZ, JULIO C. LLÓPIZ.** “Estudio de Quitosanos Cubanos Derivados de la Quitina de la Langosta”. *Revista Iberoamericana de Polímero*. volumen 10(1), enero de 2009.
45. **HO Y.S., Huang C.T. Y Huang H. W.** “Equilibrium Sorption Isotherm for Metals Ion son Tree fern. *Process Biochemistry*. 2002.
46. **HO.Y.S. NG. J. C. Y: MCKAY G.** “Kinetic of Pollutant Sorption by Biosorbents: Review. *Sep. Purif. Methods*”.2000, 29, 189-232.
47. **JUÁREZ, M.; CERDÁN, M.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, A.** “Hierro en el Sistema

- suelo-planta”. Depto. Agroquímica y Bioquímica. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante.
48. **KIERSCH, BENJAMÍN Y FAO.** Impactos del Uso de la Tierra Sobre los Recursos Hídricos: una revisión bibliográfica. Roma, Italia. 2000.
 49. **KIN Y.** *Advance Chitin Science*, 2, 837-844 (1997).
 50. **KINNINBURG. D.G.** “General Purpose Isotherms”. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 895-904. 1986.
 51. **KIRK, R.; OTHMER, D.;** Scott, J.; Standen, A.; *Enciclopedia de Tecnología Química*, , vol.13, 426. México, 1960.
 52. **KNIGHT** 1967 *Pac Sci* 21: 58
 53. **KUMAR, M. N. V. R.** “A Review of Chitin and Chitosan Applications. Reactive and Functional Polymers”. 46:1-27, 2000.
 54. **KURITA, K., SANNAN, T. AND IWAKURA, Y...**, “Preparation of Pure Chitin, poly(N-acetyl-D-Glucosamine), from the water-soluble Chitin”. *Macromolecules Chemistry*. 178: 2595-2602. 1977.
 55. **L.SUNG-TAO, M. FWU-LONG, S. YU-JUY S. SHING-SHING.** “Polimer”. 42. 1982.
 56. **LAGERGREN S.** “About the Theory of so-called Adsorption of Soluble Substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens”. *Handlingar*, 24:1–39, 1898.
 57. **LANGMUIR, I.** “The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum”. *Journal of American Chemistry Society*. 1918.
 58. **LANGMUIR. I.** *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361. 1918.
 59. **LÁREZ VELÁSQUEZ C.** *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4, 91. 2003.
 60. **LÁREZ VELÁSQUEZ CRISTOBAL.** “Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro, *Avances en Química*”, 1(2), 15-21, 2006.
 61. **LEVENBERG KENNETH.** "A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares". *Quarterly of Applied Mathematics* 2: 164–168. 1944.
 62. **LIZ Z.** “Sorption Kinetics of Hexadecyltrimethylammonium on Natural Clinoptilolite. *Langmuir*”. 15, 6438-6445. 1999.

63. **LÓPEZ OLIVARES JOSÉ ROBERTO.** “HIERRO: Beneficios y Riesgos”.
64. **LUQUE APAZA ROSALYN VANY, PRADO BOLAÑOS NELCY BOYARKE.** “Evaluación Competitiva del Efecto Bioadsorbente con Quitina y Quitosano para la Remoción de Metales Pesados en Efluentes Mineros en S. M. Cerro Verde S. A. A. A.”. 2006.
65. **M. E. HENDRICKX.** “Anomuro”. Guía FAO para la identificación de especies para los fines de pesca Vol.1, 1995.
66. **M. EN B. NEITH ARACELY PACHECO LÓPEZ.** “Extracción Biotecnológica de Quitina para la Producción de Quitosanos: caracterización y aplicación”. 2006 et arrêté du 6 janvier 2005.
67. **M. RAIZ J. DESBRIERES, A. TOLAIMATE, M. RINAUDO.** “Influence of the Nature of the Metal Ion on the Complexation with Chitosan” *European Polymer Journal*. 2002.
68. **MARQUARDT DONALD** (“An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters”. *SIAM Journal on Applied Mathematics* 11 (2): 431–441. 1963.
69. **MOHAMMED A. ALANBER.** “Thermodynamics Approach in the Adsorption of Heavy Metals”. *Industrial Inorganic Chemistry, Department of Chemical Science*.
70. **MUZARELLI R.,** *Chitin*, Editorial Pergamon Press., Primera Edición, 1974.
71. **NAKAMATSU JAVIER, RODRIGUEZ NORA,** “Química de la quitina y el quitosano”. pag.88.
72. **ODIER, A.** “Mémoire sur la Composition Chimique des Parties Cornées des Insectes.”. *Mém. Soc. Historie Nat.* 1: p. 29-42. 1823.
73. **ORTEGA LETICIA A.** “Validación de Métodos Analíticos”. Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria. España, 2001.
74. **PACHECO LÓPEZ NEITH ARACELY.** “Extracción Biotecnológica de Quitina para la producción de Quitosanos: Caracterización y Aplicación”. Departamento de Biotecnología, UAM-Iztapalapa. México.2010.
75. **PASTOR DE ABRAN ANA.** “Obtención, Caracterización y Aplicación de Quitina y Quitosano a partir de Desechos de Crustáceos”. 2004.

76. **PAZ ALIAGA IVÁN, MARIANELA CHÁVEZ DE REBISSO, JORGE VELÁSQUEZ SALINAS.** “Efectos Medio Ambientales y Sanitarios de los Desechos del Crustáceo *Emerita analoga* En La Región Arequipa”.
77. **PAZ ALIAGA IVÁN, MARIANELA CHÁVEZ DE REBISSO, JORGE VELÁSQUEZ SALINAS.** “Elaboración de Quitina y Quitosan a Partir de Exoesqueletos Residuales de *Emerita analoga*”. Centro de Investigaciones de la Universidad Católica Santa María de Arequipa (CICA).Arequipa-Perú.
78. **PIÑA, S., MARTÍN., ANTONIO RAMÍREZ G.** Remoción de Hierro y Manganeso en fuentes de agua subterránea para abastecimiento público. 2001.
79. **PONNUSAMI V, KRITHIKA V.** “Biosorption of Reactive Dye Using acid-tretaed Rice Husk: Factorial Design Analysis”. India, 2006.
80. **PRASHANTH, K. V. H., AND THARANATHAN, R. N.** “Chitin/chitosan: Modifications and their Unlimited Application Potential an Overview”. *Trends in food sciences and technology* (18):117-131, 2007.
81. **R. D. KANAMADI & T. V. RAMACHANDRA.** “Biosorption of Iron (III) from Aqueous Solution using the husk of *Cicer arientinum*. India. Enero. 2006.
82. **R. H. HACKMAN.** *Aust, J. Biol. Sci* 13, 598. 1960.
83. **R.H. HACKMAN** Chitin. 3. “Adsorption of Chitin”, *Aust. JU. Biol.* 8, 530-536. 1955.
84. **RAABE, D., SACHS, C. AND ROMANO, P.** “The Crustacean Exoeskeleton as an Example of a Structurally and Mechanically Graded Biological Nanocomposite Material”. *Acta Materialia.* 53: 4281-4292. 2005.
85. **RABEA, E, I., BADAWEY M, E.T., STEVENS C, V., SMAGGHE G., AND STEURBAUT, W.** “Chitosan as Antimicrobial Agent: Applications and Mode of Action”. *Biomacromolecules.* 4(6):1457-1465, 2003.
86. **RAMÍREZ MIGUEL Á, AIDA T RODRÍGUEZ.** “La Quitina y sus Derivados, Biopolímeros con Potencialidades de Aplicación Agrícola”. Cuba, 2010.
87. **RINAUDO, M.** “Chitin and Chitosan: Properties and Applications”. *Prog. Polym. Sci.*, 31: 603-632, 2006.
88. **ROBERTS GAF.** “Chitin Chemistry”. London: Macmillan, 1992.

89. **ROBERTS, G.A.F.** “Determination of the Degree of N-acetylation of Chitin and Chitosan”, in Chitin Handbook, R.A.A. Muzzarelli and M.G. Peter, Editors: Grottammare. p. 127- 132. 1997.
90. **ROJAS FABIOLA, DUFFAU BORIS, GUERRERO ISABEL.** “Validación de Métodos y Determinación de la Incertidumbre de la Medición: Aspectos Generales Sobre la Validación de Métodos”. Sección Metrología Ambiental y de Alimentos Santiago, Diciembre de 2010.
91. **ROJAS RICARDO,** “Metales pesados en el agua destinado al consumo humano”. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente División de Salud y Ambiente. 2002.
92. **RUDRAPATNAN, N., THARANATHAN AND FAROOQAHMED, S. K.** “Chitin the Undisputed Biomolecule of great potential”. *Critical reviews in food science and nutrition.* 43(1):61-87. 2003.
93. **RUIZ HERRERA JOSE,** “La Quitina”. España, Julio 2003.
94. **RUTHERFORD, FA.** and Austin, PR., (1978). “Marine chitin properties and Solvents. In: Proceedings of the first Int”. Conference on chitin /chitosan. Muzzarelli RAA., Pariser ER, eds. pp 182-192.
95. **SAINT CHARLES DEHOU, JOSEPH MABINGUI.** “Improvement of Fe (II)- Adsorption Capacity of FeOOH-Coated Brick in Solutions, and Kinetics Aspects”. *Journal of Water Resource and Protection,* France 2012.
96. **SALINAS SÁNCHEZ ARMANDO ANTONIO,** “Espectrofotometría del Visible Análisis de Hierro”.
97. **SALOUA BEN DRISS ALAMI.** “Aprovechamiento de Huesos de Aceituna Niosorción de iones metálicos”. *Tesis Doctoral Granada.* Julio 2010.
98. **SARMA H. P.HALOI NABANITA.** “Removal of Iron from Ground Water by Using Heart Wood Charcoal OF *Areca catechu*”. *Journal of Environmental Research And Development.* Vol. 7 No. 2, October-December. India. 2012.
99. **STAWSKI, D.,** Rabiej, S., Herczynska, L. and Draczynski, Z. Thermogravimetric “Analysis of Chitins of Different Origen”. *Journal of thermal analysis and calorimetry.* 2: 489-494. 2008.

100. **SEKHAR CHANDRA K, SUBRAMANIAN S. MODAK J M**, “Int J Miner Process”. 53. 1998.
101. **SELATNIA A, BOUKAZOU A. KECHID**. “Process Biochem”. 2004
102. **SYNOWIECKI, J. AND AL-KHATEEB, N.A.** “Production, Properties, And Some New Applications Of Chitin And Its Derivatives”. *Crit. Rev. Food Sci.*, 43: 145–171. 2003.
103. **SHIRAI MATSUMOTO KEIKO**. “Nuevo Proceso Biotecnológico para la Obtención de Quitina y Quitosano”. Universidad Autónoma Metropolitana, México, 2011.
104. **TENORIO RIVAS GERMAN**, “Caracterización de la Biosorción de Cromo con Hueso de Aceituna”. Universidad de Granada. 25 de Octubre de 2006.
105. **TSEZOS M. Y VOLESKY B.** “Biosorption of uranium and thorium, Biotechnology and Bioengineering. 1988.
106. **WAN NGAH W.**, *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 1067. 1998.
107. **WATER TREATMENT SOLUTIONS LENNTECH** (<http://www.lenntech.com/>).
108. **WOLBERT DOMINIQUE, WILMER J. DUDAMEL D.** “Modelado no Isotérmico al Equilibrio de Plaguicidas en Fase Acuosa sobre Carbón Activado”. INCI v.33 n.1. enero, 2008.
109. **Wu, C.S.** “A Comparison of the Structure, Thermal Properties, and Biodegradability of Polycaprolactone/Chitosan and Acrylic Acid Grafted Polycaprolactone /Chitosan”. *Polymer*, 46(1): 147-155. 2005.
110. www.contaminacion-ambiente.blogspot.com/
111. www.cuallado.org/esp/ciencia/taxon/glo/p/ple%C3%B3podo.htm
112. www.thales.cica.es/rd/Recursos/rd99/ed99-0040-02/crustace.html
113. www.wikipedia.com.
114. **Xiao, Y.M.; Li, D.X.; Chen, X.N.; Lu, J.; Fan, H.S.; Zhang, X.D.** “Preparation and cytocompatibility of chitosan-modified polylactide”. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(1): 408-412. 2008
115. **Yi, H.; Wu, L.Q.; Bentley, W. E.; Ghodssi, R.; Rubloff, G. W.; Culver, J. N.;**

- Payne, G. F. "Biofabrication with Chitosan". *Biomacromolecules*, 6(6): 2881-2894. 2005.
- 116. Y. K. TAM, I. KORNFELD & F. P. OJEDA** "Divergence and Zoogeography of Mole crabs, *Emerita spp.* (Decapoda: Hippidae), in the Americas". *Marine Biology*, 1996
- 117. Y.S. HO Y G. MCKAY.** "Pseudo-second Order Model for Sorption Processes". *Process Biochemistry*, 34:451-465. 1999
- 118. ZAVALA M. ADRIANA, CAMARENAL. TOMÁS.** "Recuperación de Quitina de Langosta". Centro de Investigación de Quintana Roo. México.
- 119. ZUMRIYE AKSU, UNSAL AEKEL & TULIN KUTSAL.** "J Chem Tech Biotechnol". 1997.
- 120. ZR. ROGELIO BACON.** "Determinación de Hierro al Estado de Óxido Férrico". Facultad de Química e Ingeniería. U.C.A. Cátedra De Química Analítica Cuantitativa.
- 121. MENDOZA COLINA EVERT JESÚS.** "Remoción de Pb (II) De Soluciones Mediante Carbón Activado: Experimentos En Lotes". Universidad Nacional De Colombia - Facultad De Ciencias Químicas Bogotá D.C. Colombia. Enero 2012.
- 122.** <http://themedicalbiochemistrypage.org/es/heme-porphyrin-sp.php>
- 123. BOX, G.E.P. Y N.R. DRAPER.** *Empirical Model Building and Response Surfaces*. Wiley, Nueva York.
- 124. CUESTA MUÑOZ CARLOS ALBERTO.** "Metodología de Superficies de Respuesta, Gran Alternativa para Incrementar la Productividad de Sus Procesos". Centro de Ingeniería de la Calidad. Cali – Colombia.
- 125. APHA, AWWA, WPCF.** "Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas potables y Residuales". 17ª edición. Ediciones Días Sánchez. S.A. Páginas 3-112 a 3-115. Madrid España. 1992.

A large, faint watermark of the Universidad Católica de Santa María logo is centered on the page. It features a shield with a cross, a book, and a lamp, surrounded by a banner and a crown. The text "UNIVERSIDAD CATOLICA SANTA MARÍA" is written around the shield, and the year "1961" is at the bottom.

ANEXOS

ANEXO N°1

TABLA N° 1.1. Absorbancias obtenidas del proceso de adsorción a una concentración de 5 mg/L de Hierro Total.

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Fe] mg/L
1	0	0.082	0.089	0.086	0.085	5.077
2	10	0.070	0.070	0.061	0.067	3.936
3	20	0.065	0.064	0.059	0.063	3.685
4	30	0.051	0.045	0.044	0.047	2.700
5	60	0.038	0.039	0.035	0.037	2.119
6	150	0.029	0.017	0.012	0.019	1.003
7	240	0.013	0.016	0.011	0.013	0.622
8	330	0.012	0.010	0.011	0.011	0.482
9	420	0.011	0.011	0.011	0.011	0.486

TABLA N° 1.2. Absorbancias obtenidas del proceso de adsorción a una concentración de 7 mg/L de Hierro Total.

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Fe] mg/L
1	0	0.110	0.119	0.117	0.115	6.939
2	10	0.074	0.071	0.069	0.072	4.231
3	20	0.065	0.063	0.063	0.064	3.732
4	30	0.057	0.060	0.051	0.056	3.273
5	60	0.038	0.045	0.045	0.043	2.443
6	150	0.021	0.019	0.019	0.019	1.009
7	240	0.016	0.015	0.014	0.015	0.715
8	330	0.013	0.014	0.013	0.013	0.636
9	420	0.011	0.013	0.013	0.012	0.552

TABLA N° 1.3. Absorbancias obtenidas del proceso de adsorción a una concentración de 10 mg/L de Hierro Total.

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Fe] mg/L
1	0	0.172	0.172	0.166	0.170	10.306
2	10	0.124	0.126	0.139	0.130	7.812
3	20	0.117	0.127	0.137	0.127	7.645
4	30	0.121	0.095	0.119	0.112	6.708
5	60	0.101	0.037	0.112	0.083	4.962
6	150	0.041	0.037	0.044	0.040	2.305
7	240	0.027	0.034	0.041	0.034	1.899
8	330	0.024	0.020	0.027	0.024	1.265
9	420	0.020	0.020	0.021	0.020	1.073

TABLA N° 1.4. Absorbancias obtenidas del proceso de adsorción a una concentración de 15 mg/L de Hierro Total.

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Fe] mg/L
1	0	0.256	0.242	0.247	0.249	15.167
2	10	0.172	0.132	0.165	0.156	9.462
3	20	0.134	0.128	0.161	0.141	8.527
4	30	0.118	0.127	0.114	0.119	7.190
5	60	0.100	0.102	0.103	0.102	6.086
6	150	0.067	0.069	0.069	0.068	4.029
7	240	0.059	0.055	0.053	0.056	3.242
8	330	0.050	0.047	0.045	0.047	2.735
9	420	0.047	0.039	0.043	0.043	2.465

TABLA N° 1.5. Absorbancias obtenidas del proceso de adsorción a una concentración de 17 mg/L de Hierro Total.

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Fe] mg/L
1	0	0.282	0.281	0.282	0.281	17.190
2	10	0.237	0.232	0.233	0.234	14.271
3	20	0.221	0.230	0.222	0.224	13.664
4	30	0.193	0.186	0.176	0.185	11.231
5	60	0.143	0.150	0.145	0.146	8.826
6	150	0.103	0.104	0.095	0.101	6.027
7	240	0.076	0.064	0.065	0.068	4.025
8	330	0.056	0.056	0.053	0.055	3.213
9	420	0.047	0.051	0.047	0.048	2.778

ANEXO N°2

TABLA N° 2.1. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de Hierro Total utilizando el modelamiento matemático de PRIMER ORDEN a una concentración de 5 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C _t /C _o (experimental)	Modelo 1° (calculado)
1	0	5.077	1.015	1.000
2	10	3.936	0.787	0.840
3	20	3.685	0.737	0.708
4	30	2.700	0.540	0.601
5	60	2.119	0.424	0.382
6	150	1.003	0.201	0.160
7	240	0.622	0.124	0.124
8	330	0.482	0.096	0.118
9	420	0.486	0.097	0.117

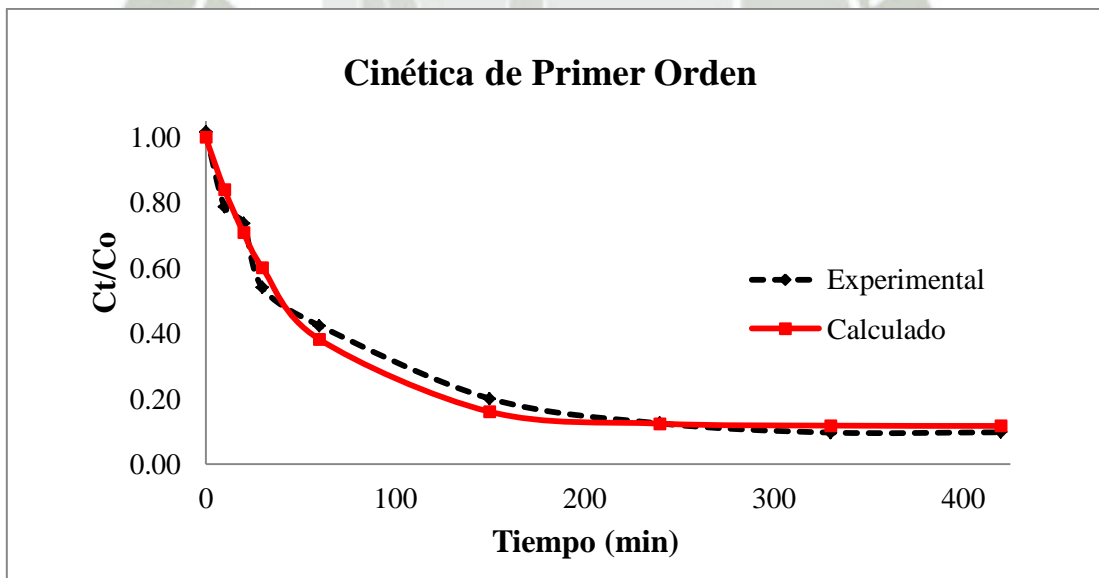


FIGURA N°2.1. Cinética de Primer Orden a una concentración de Hierro Total de 5 mg/L.

TABLA N° 2.2. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de Hierro Total utilizando el modelamiento matemático de PRIMER ORDEN a una concentración de 7 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C_t/C_o (experimental)	Modelo 1° (calculado)
1	0	6.939	0.9913	1.0000
2	10	4.231	0.6044	0.7435
3	20	3.732	0.5332	0.5618
4	30	3.273	0.4675	0.4331
5	60	2.443	0.3490	0.2315
6	150	1.009	0.1442	0.1252
7	240	0.715	0.1021	0.1204
8	330	0.636	0.0909	0.1202
9	420	0.552	0.0789	0.1202

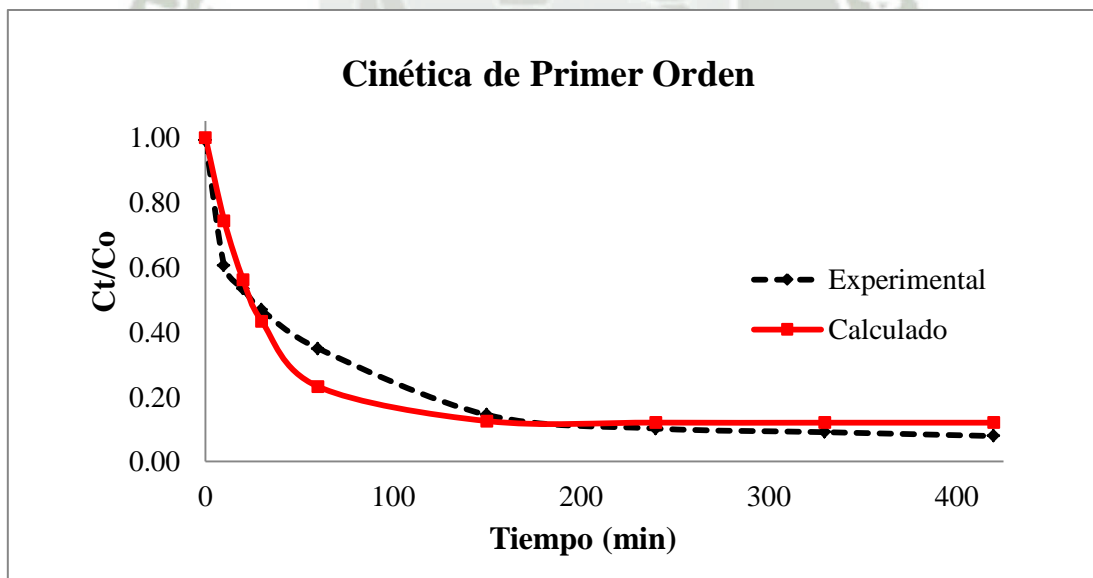


FIGURA N°2.2. Cinética de Primer Orden a una concentración de Hierro Total de 7 mg/L.

TABLA N° 2.3. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de Hierro Total utilizando el modelamiento matemático de PRIMER ORDEN a una concentración de 10 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C_t/C_o (experimental)	Modelo 1° (calculado)
1	0	10.306	1.0306	1.0000
2	10	7.812	0.7812	0.8741
3	20	7.645	0.7645	0.7665
4	30	6.708	0.6708	0.6747
5	60	4.962	0.4962	0.4718
6	150	2.305	0.2305	0.2175
7	240	1.899	0.1899	0.1559
8	330	1.265	0.1265	0.1409
9	420	1.073	0.1073	0.1373

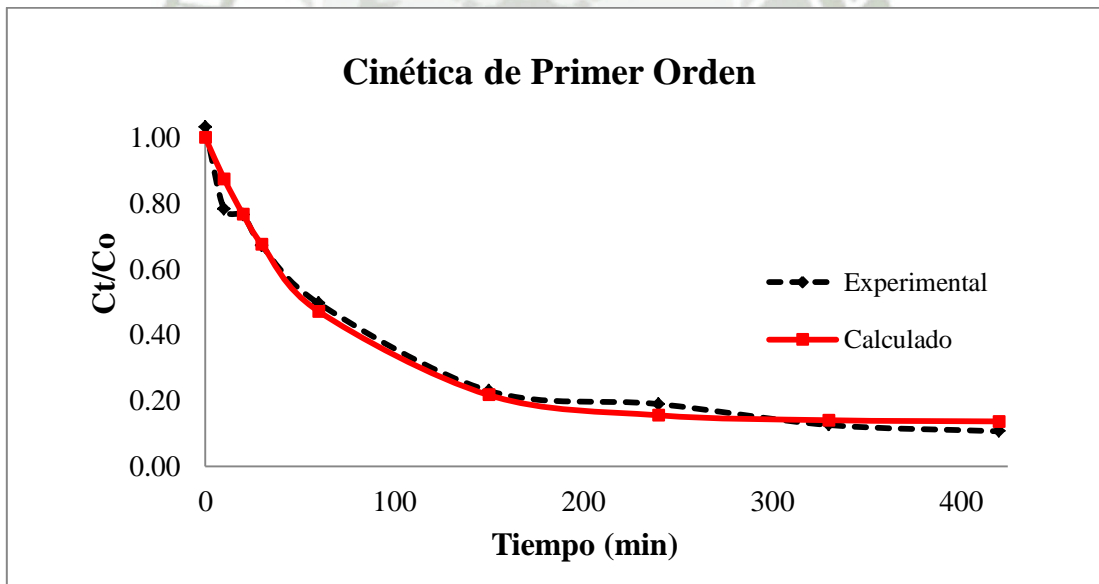


FIGURA N°2.3. Cinética de Primer Orden a una concentración de Hierro Total de 10 mg/L.

TABLA N° 2.4. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de Hierro Total utilizando el modelamiento matemático de PRIMER ORDEN a una concentración de 15 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C_t/C_o (experimental)	Modelo 1° (calculado)
1	0	15.167	1.0111	1.0000
2	10	9.462	0.6308	0.7442
3	20	8.527	0.5685	0.5729
4	30	7.190	0.4793	0.4582
5	60	6.086	0.4058	0.2957
6	150	4.029	0.2686	0.2280
7	240	3.242	0.2161	0.2261
8	330	2.735	0.1823	0.2261
9	420	2.465	0.1644	0.2261

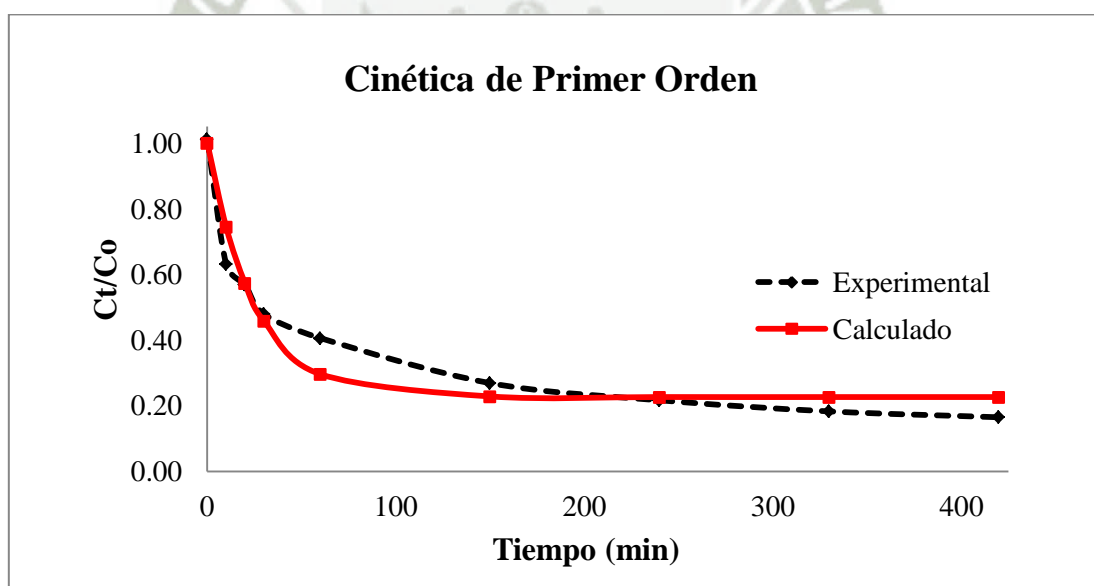


FIGURA N° 2.4. Cinética de Primer Orden a una concentración de Hierro Total de 15 mg/L.

TABLA N° 2.5. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de Hierro Total utilizando el modelamiento matemático de PRIMER ORDEN a una concentración de 17 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C_t/C_o (experimental)	Modelo 1° (calculado)
1	0	17.190	1.0112	1.0000
2	10	14.271	0.8395	0.8869
3	20	13.664	0.8037	0.7898
4	30	11.231	0.6607	0.7065
5	60	8.826	0.5192	0.5209
6	150	6.027	0.3545	0.2826
7	240	4.025	0.2367	0.2223
8	330	3.213	0.1890	0.2071
9	420	2.778	0.1634	0.2033

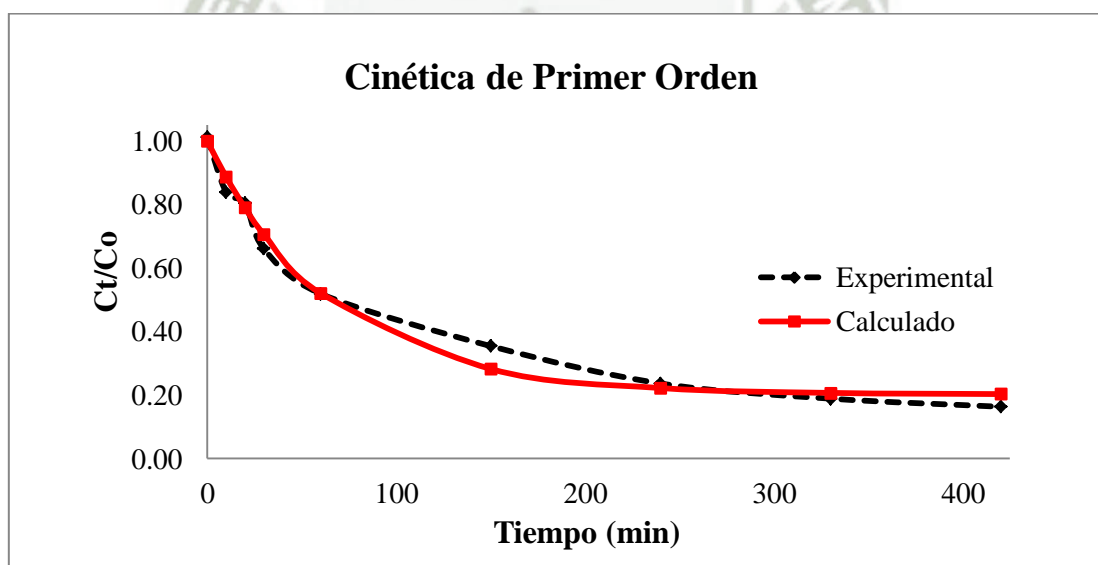


FIGURA N° 2.5. Cinética de Primer Orden a una concentración de Hierro Total de 17 mg/L.

ANEXO N°3

TABLA N° 3.1. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de Hierro Total utilizando el modelamiento matemático de SEGUNDO ORDEN a una concentración de 5 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C_t/C_o (experimental)	Modelo 2° (calculado)
1	0	5.077	1.015	0.999
2	10	3.936	0.787	0.809
3	20	3.685	0.737	0.679
4	30	2.700	0.540	0.584
5	60	2.119	0.424	0.409
6	150	1.003	0.201	0.211
7	240	0.622	0.124	0.138
8	330	0.482	0.096	0.100
9	420	0.486	0.097	0.077

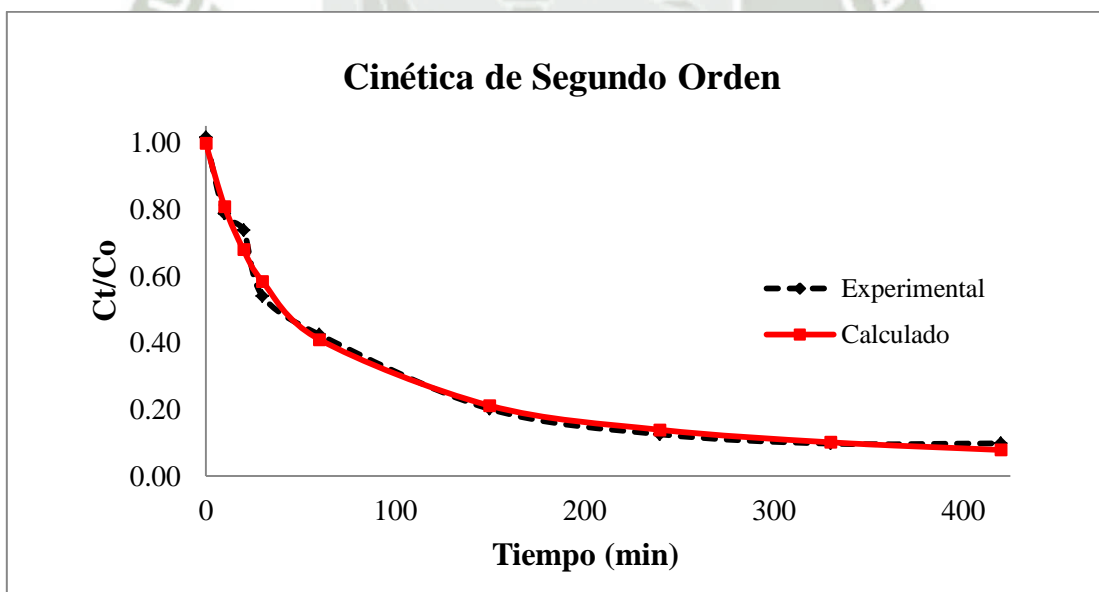


FIGURA N° 3.1. Cinética de Segundo Orden a una concentración de Hierro Total de 5 mg/L.

TABLA N° 3.2. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de Hierro Total utilizando el modelamiento matemático de SEGUNDO ORDEN a una concentración de 7 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C_t/C_0 (experimental)	Modelo 2° (calculado)
1	0	6.939	0.991	0.965
2	10	4.231	0.604	0.681
3	20	3.732	0.533	0.530
4	30	3.273	0.468	0.437
5	60	2.443	0.349	0.292
6	150	1.009	0.144	0.159
7	240	0.715	0.102	0.117
8	330	0.636	0.091	0.097
9	420	0.552	0.079	0.085

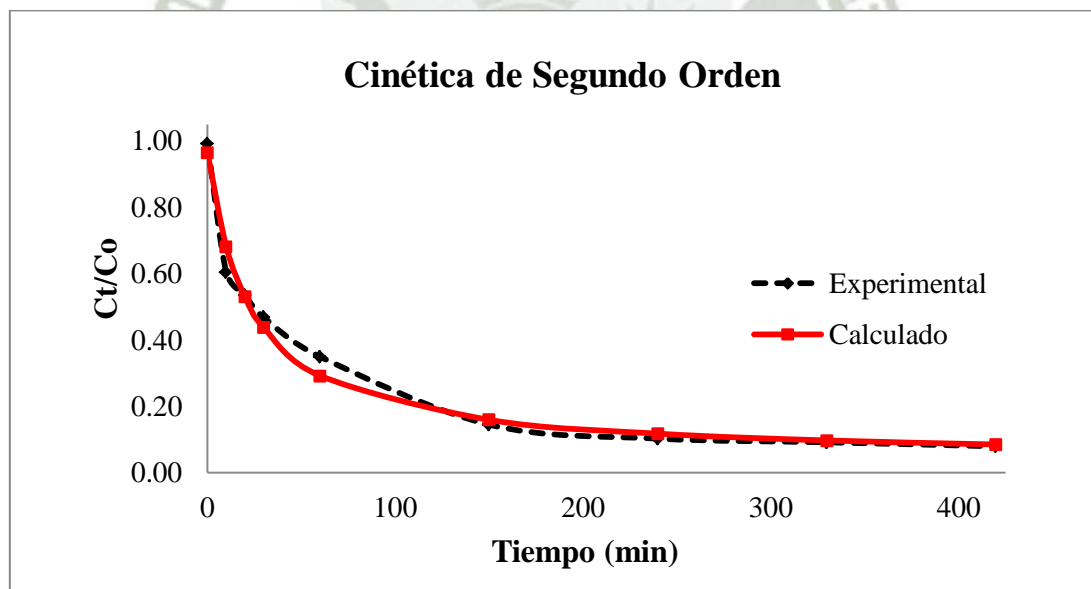


FIGURA N° 3.2. Cinética de Segundo Orden a una concentración de Hierro Total de 7 mg/L.

TABLA N° 3.3. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de Hierro Total utilizando el modelamiento matemático de SEGUNDO ORDEN a una concentración de 10 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C_t/C_o (experimental)	Modelo 2° (calculado)
1	0	10.306	1.031	1.004
2	10	7.812	0.781	0.852
3	20	7.645	0.765	0.739
4	30	6.708	0.671	0.652
5	60	4.962	0.496	0.480
6	150	2.305	0.230	0.262
7	240	1.899	0.190	0.176
8	330	1.265	0.126	0.130
9	420	1.073	0.107	0.102

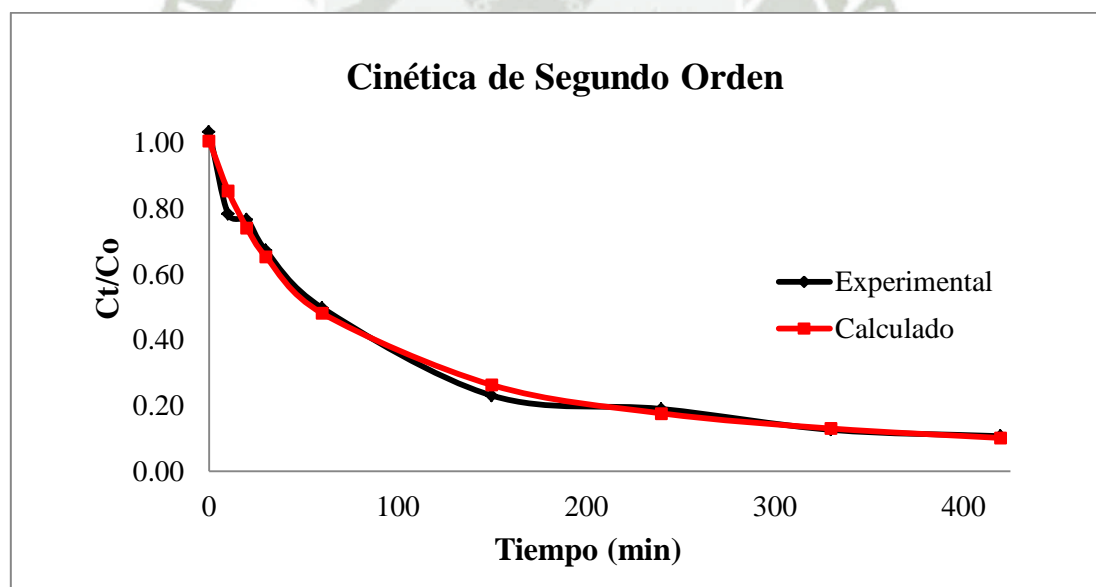


FIGURA N° 3.3. Cinética de Segundo Orden a una concentración de Hierro Total de 10 mg/L.

TABLA N° 3.4. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de Hierro Total utilizando el modelamiento matemático de SEGUNDO ORDEN a una concentración de 15 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C_t/C_0 (experimental)	Modelo 2° (calculado)
1	0	15.167	1.011	0.992
2	10	9.462	0.631	0.695
3	20	8.527	0.568	0.554
4	30	7.190	0.479	0.472
5	60	6.086	0.406	0.352
6	150	4.029	0.269	0.249
7	240	3.242	0.216	0.218
8	330	2.735	0.182	0.203
9	420	2.465	0.164	0.194

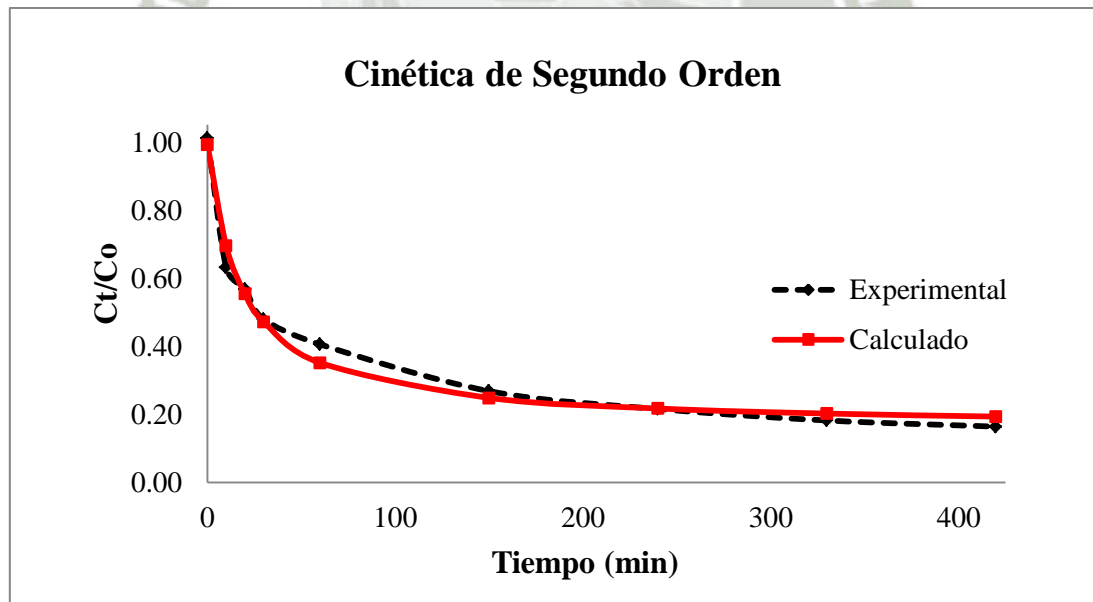


FIGURA N° 3.4. Cinética de Segundo Orden a una concentración de Hierro Total de 15 mg/L.

TABLA N° 3.5. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de Hierro Total utilizando el modelamiento matemático de SEGUNDO ORDEN a una concentración de 17 mg/L.

N°	Tiempo (min)	[Fe] mg/L	C_t/C_0 (experimental)	Modelo 2° (calculado)
1	0	17.190	1.011	1.001
2	10	14.271	0.839	0.867
3	20	13.664	0.804	0.765
4	30	11.231	0.661	0.686
5	60	8.826	0.519	0.528
6	150	6.027	0.355	0.323
7	240	4.025	0.237	0.241
8	330	3.213	0.189	0.197
9	420	2.778	0.163	0.169

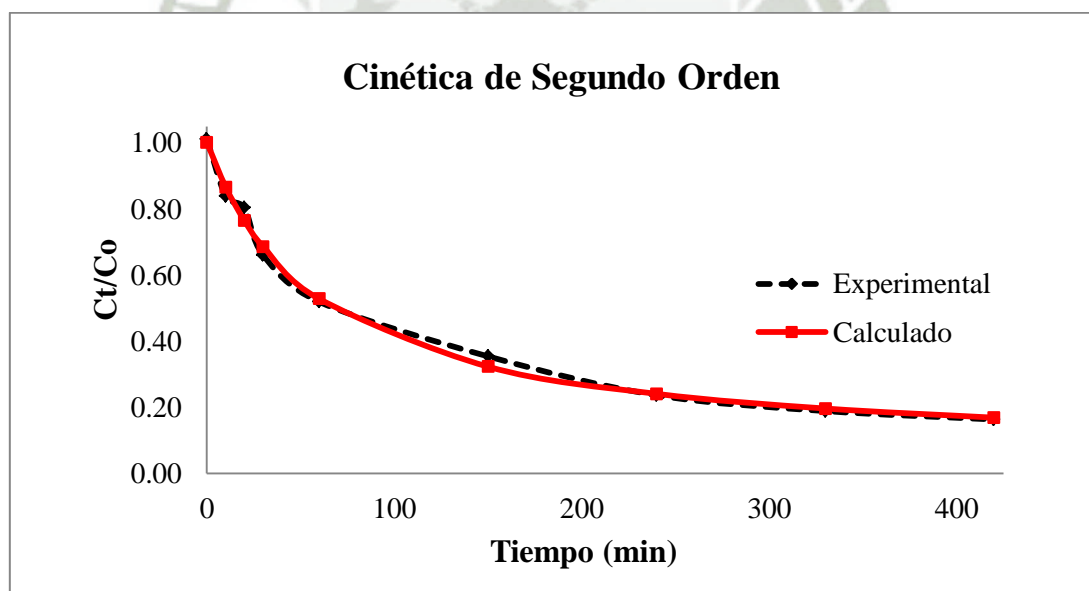


FIGURA N° 3.5. Cinética de Segundo Orden a una concentración de Hierro Total de 17 mg/L.

ANEXO N° 4

TABLA N° 4.1. Resultado del Porcentaje de adsorción.

pH	%	D	%	C	%	T	%	pH*D	%	pH*C	%	pH*T	%	D*C	%	
3.5	37.49	0.5	33.89	5	55.2	150	53.75	3.5	0.5	3.5	5	3.5	150	0.5	5	43.97
4.5	60.57	2.5	64.17	20	42.86	850	44.31	4.5	0.5	4.5	5	4.5	150	2.5	5	66.44
		3.5		20				3.5	2.5	3.5	20	3.5	850	0.5	20	23.82
		4.5		20				4.5	2.5	4.5	20	4.5	850	2.5	20	61.9

D*T	%	C*T	%	pH*D*T	%	pH*C*T	%	D*C*T	%							
0.5	150	5	150	35	0.5	150	35.68	35	5	150	51.09	0.5	5	150	54.62	
2.5	150	20	150	4.5	0.5	150	43.54	4.5	5	150	73.88	2.5	5	150	70.35	
0.5	850	5	850	3.5	2.5	150	50.26	3.5	20	150	34.84	0.5	20	150	24.6	
2.5	850	20	850	4.5	2.5	150	85.54	4.5	20	150	55.2	2.5	20	150	65.44	
		35	0.5	850	20.44	35	5	850	29.12	35	5	850	33.32			
		4.5	0.5	850	35.91	4.5	5	850	66.72	4.5	5	850	62.53			
		3.5	2.5	850	43.6	3.5	20	850	34.92	3.5	20	850	23.04			
		4.5	2.5	850	77.28	4.5	20	850	46.47	4.5	20	850	58.35			

D: Dosis del Adsorbente, C: Concentración de Hierro Total, T: Tamaño de Partícula.

TABLA N° 4.2. Eficiencia de la remoción del metal Hierro Total.

D					30.28
T					9.4
C					12.34
pH					23.08

pH	D	%	D	pH	%
3.5	0.5	18.87	0.5	3.5	11.66
	2.5			4.5	
4.5	0.5	41.69	2.5	3.5	34.48
	2.5			4.5	

pH	C	%	C	pH	%
3.5	5	-5.23	5	3.5	30.19
	20			4.5	
4.5	5	-19.47	20	3.5	15.95
	20			4.5	

D	C	%	C	D	%
0.5	5	-20.15	5	0.5	22.47
	20			2.5	
2.5	5	-4.54	20	0.5	38.08
	20			2.5	

C	T	%	T	C	%
5	150	-14.56	150	5	-17.46
	850			20	
20	150	-4.33	850	5	-7.23
	850			20	

D: Dosis del Adsorbente, C: Concentración de Hierro Total, T: Tamaño de Partícula.

CAMINO DE MÁXIMO ASCENSO PARA LA REMOCIÓN DE HIERRO TOTAL.

TABLA N° 4.2. Camino de máximo ascenso factores altos y bajos.

+1	+1	-1	-1	Predicción para
pH	Dosis	Concentración	Tamaño	Remoción
	(g/L)	(ppm)	(um)	(%)
0.000	0.000	0.000	0.000	49.029
0.038	0.050	-0.0202	-0.015	50.438
0.077	0.100	-0.0402	-0.030	51.872
0.117	0.150	-0.060	-0.045	53.333
0.158	0.200	-0.079	-0.060	54.819
0.200	0.250	-0.098	-0.074	56.331
0.242	0.300	-0.117	-0.089	57.869
0.285	0.350	-0.136	-0.102	59.434
0.328	0.400	-0.154	-0.116	61.024
0.373	0.450	-0.171	-0.129	62.640
0.417	0.500	-0.189	-0.1420	64.282
0.462	0.550	-0.206	-0.154	65.951
0.508	0.600	-0.223	-0.166	67.645
0.554	0.650	-0.239	-0.178	69.366
0.601	0.700	-0.254	-0.189	71.113
0.648	0.750	-0.270	-0.200	72.887
0.695	0.800	-0.285	-0.210	74.687
0.743	0.850	-0.299	-0.220	76.514
0.791	0.900	-0.313	-0.230	78.368
0.840	0.950	-0.327	-0.239	80.249
0.889	1.000	-0.340	-0.248	82.156
0.938	1.050	-0.353	-0.256	84.091
0.987	1.100	-0.365	-0.265	86.054
1.037	1.150	-0.377	-0.272	88.043
1.087	1.200	-0.388	-0.280	90.061
1.137	1.250	-0.399	-0.287	92.107
1.187	1.300	-0.410	-0.294	94.180
1.238	1.350	-0.420	-0.300	96.282
1.288	1.400	-0.429	-0.306	98.412
1.309	1.423	-0.436	-0.311	100.000
1.339	1.450	-0.438	-0.312	100.571
1.390	1.500	-0.447	-0.318	102.759

TABLA N° 4.2. Camino de máximo ascenso valores extrapolados con pH=4.5 (+1), Dosis=2.5 g (+1), Concentración=5 ppm (-1) y Tamaño=150 μm (-1) respectivamente.

4.5	2.5	5	150	Predicción para
pH	Dosis	Concentración	Tamaño	Remoción
	(g/L)	(ppm)	(μm)	(%)
0	0	0	0	49.029
0.171	0.125	0.101	12.75	50.438
0.347	0.250	0.201	25.5	51.872
0.527	0.375	0.300	6.750	53.333
0.711	0.500	0.395	9.000	54.819
0.900	0.625	0.490	11.100	56.331
1.089	0.750	0.585	13.350	57.869
1.283	0.875	0.680	15.300	59.434
1.476	1.000	0.770	17.400	61.024
1.679	1.125	0.855	19.350	62.640
1.877	1.250	0.945	21.300	64.282
2.079	1.375	1.030	23.100	65.951
2.286	1.500	1.115	24.900	67.645
2.493	1.625	1.195	26.700	69.366
2.705	1.750	1.270	28.350	71.113
2.916	1.875	1.350	30.000	72.887
3.128	2.000	1.425	31.500	74.687
3.344	2.125	1.495	33.000	76.514
3.560	2.250	1.565	34.500	78.368
3.780	2.375	1.635	35.850	80.249
4.001	2.500	1.700	37.200	82.156
4.221	2.625	1.765	38.400	84.091
4.442	2.750	1.825	39.750	86.054
4.667	2.875	1.885	40.800	88.043
4.892	3.000	1.940	42.000	90.061
5.117	3.125	1.995	43.050	92.107
5.342	3.250	2.050	44.100	94.180
5.571	3.375	2.100	45.000	96.282
5.796	3.500	2.145	45.900	98.412
5.890	3.556	2.180	46.641	100.000
6.026	3.625	2.190	46.800	100.571
6.255	3.750	2.235	47.700	102.759

ANEXO N°5

Tabla N°5.1. Estándares de Calidad Ambiental para Agua. Categoría 1. Poblacional y Recreacional. ²

PARÁMETRO	UNIDAD	Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable			Aguas superficiales destinadas para recreación	
		A1	A2	A3	B1	B2
		Aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento convencional	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado	Contacto Primario	Contacto Secundario
		VALOR	VALOR	VALOR	VALOR	VALOR
FÍSICOS Y QUÍMICOS						
Aceites y grasas (MEH)	mg/L	1	1,00	1,00	Ausencia de película visible	**
Cianuro Libre	mg/L	0,005	0,022	0,022	0,022	0,022
Cianuro Wad	mg/L	0,08	0,08	0,08	0,08	**
Cloruros	mg/L	250	250	250	**	**
Color	Color verdadero escala Pt/Co	15	100	200	sin cambio normal	sin cambio normal
Conductividad	us/cm ¹⁰⁰	1 500	1 600	**	**	**
D.B.O. ₅	mg/L	3	5	10	5	10
D.Q.O.	mg/L	10	20	30	30	50
Dureza	mg/L	500	**	**	**	**
Detergentes (SAAM)	mg/L	0,5	0,5	na	0,5	Ausencia de espuma persistente
Fenoles	mg/L	0,003	0,01	0,1	**	**
Fluoruros	mg/L	1	**	**	**	**
Fósforo Total	mg/L P	0,1	0,15	0,15	**	**
Materiales Flotantes		Ausencia de material flotante	**	**	Ausencia de material flotante	Ausencia de material flotante
Nitratos	mg/L N	10	10	10	10	**
Nitritos	mg/L N	1	1	1	1(5)	**
Nitrógeno amoniacal	mg/L N	1,5	2	3,7	**	**
Olor		Aceptable	**	**	Aceptable	**
Oxígeno Disuelto	mg/L	≥ 6	≥ 5	≥ 4	≥ 5	≥ 4
pH	Unidad de pH	6,5 – 8,5	5,5 – 9,0	5,5 – 9,0	6-9 (2,5)	**
Sólidos Disueltos Totales	mg/L	1 000	1 000	1 500	**	**
Sulfatos	mg/L	250	**	**	**	**
Sulfuros	mg/L	0,05	**	**	0,05	**
Turbiedad	UNT ⁹⁰	5	100	**	100	**
INORGÁNICOS						
Aluminio	mg/L	0,2	0,2	0,2	0,2	**
Antimonio	mg/L	0,006	0,006	0,006	0,006	**
Arsénico	mg/L	0,01	0,01	0,05	0,01	**
Bario	mg/L	0,7	0,7	1	0,7	**
Berilio	mg/L	0,004	0,04	0,04	0,04	**
Boro	mg/L	0,5	0,5	0,75	0,5	**
Cadmio	mg/L	0,003	0,003	0,01	0,01	**
Cobre	mg/L	2	2	2	2	**
Cromo Total	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,05	**
Cromo VI	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,05	**
Hierro	mg/L	0,3	1	1	0,3	**
Manganeso	mg/L	0,1	0,4	0,5	0,1	**
Mercurio	mg/L	0,001	0,002	0,002	0,001	**
Níquel	mg/L	0,02	0,025	0,025	0,02	**
Plata	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	0,05
Plomo	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	**
Selenio	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	**
Uranio	mg/L	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Vanadio	mg/L	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zinc	mg/L	3	5	5	3	**

ANEXO N°6

