

UNIVERSIDAD PERUANA CAYETANO HEREDIA

FACULTAD DE CIENCIAS Y FILOSOFÍA

“ALBERTO CAZORLA TALLERÍ”



**ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DEL ÁCIDO CARMÍNICO CON
QUITOSANO EN POLVO Y EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE ADSORCIÓN
A PARTIR DE UNA MUESTRA ACUOSA.**

BACH. ANDREA MILAGROS INCHÁUSTEGUI BRITTO

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN QUÍMICA

ASESORA: Lic. NORMA A. CUIZANO VARGAS

LIMA-PERÚ

2018

Agradecimientos

En primer lugar, a Dios, el hacedor de todo. Sólo de su mano he podido lograr cada uno de mis objetivos – Todo en Cristo.

A mis padres y hermana, por su apoyo incondicional a lo largo de toda mi vida, siempre trabajando unidos por darnos lo mejor. Les agradezco cada sacrificio por hacerme feliz y por ser el mejor ejemplo de perseverancia. A toda mi familia, en especial: A mi tío Marcelo Britto, Q.E.P.D, quién fue mi motivación y ejemplo de lucha, por enseñarme el amor a la vida, a perseguir mis sueños, a no rendirme, por mostrarme que ni la más dura enfermedad deber ser un obstáculo para seguir adelante.

A mi amor, amigo y compañero, Antonio Zamora, por ser mi soporte en los momentos más difíciles, por cada palabra de aliento y oración constante.

A la profesora, Bertha Llanos, Q.E.P.D, por confiar en mis habilidades para lograr llevar a cabo este proyecto, por su comprensión para con cada inconveniente, y sobre todo por fomentar siempre el aprendizaje en sus alumnos. Gracias por cada enseñanza a lo largo de mi carrera. A la Sección Química Dpto. de Ciencias Exactas de la Facultad de Ciencias y Filosofía Alberto Cazorla Talleri de la Universidad Peruana Cayetano Heredia, por las facilidades brindadas para el desarrollo de la investigación; en especial, a mi asesora de tesis, Norma Cuizano, por su apoyo y consejos, para la culminación y sustentación del proyecto.

A mi compañero de carrera Luciano Bellatin, por cada conocimiento compartido, consejo y sobre todo disposición incondicional para ayudarme en la absolución de problemas. Así como, a Abel Enrique Navarro, exalumno de la UPCH por su apoyo y asesoría desde el Departamento de Química de la Universidad de Nueva York.

A mi ex centro de labores FRUTAROM PERU, por permitirme trabajar con una muestra de uno de sus colorantes bandera. A mi actual Centro de labores, FS Certificaciones SAC, por animarme a culminar esta etapa de mi avance profesional; así como por la paciencia y apoyo para desarrollarlo.

Índice

I.	INTRODUCCIÓN	11
	1.1 Antecedentes del problema	11
	1.2 Marco teórico	18
	1.2.1 Adsorción	18
	1.2.1.1 Tipos de Adsorción	19
	1.2.1.1.1 Adsorción física	19
	1.2.1.1.1 Adsorción química	19
	1.2.1.2 Factores determinantes de la adsorción	20
	1.2.1.2.1 Área superficial	20
	1.2.1.2.2 Naturaleza del adsorbato	21
	1.2.1.2.3 pH de la solución	22
	1.2.2 Bioadsorción	22
	1.2.3 Adsorbente	22
	1.2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX)	28
	1.2.3.1.1 QUANTAX 70 - BRUKER	29
	1.2.4 Adsorbato	30
	1.2.4.1 Colorante: Ácido carmínico	30
	1.2.4.2 ACICAR 41390	37
	1.2.5 Equilibrio en los procesos de adsorción	37
	1.2.6 Isotermas de adsorción	38
	1.2.6.1 Modelo de Langmuir	38
	1.2.6.2 Modelo de Freundlich	41
	1.2.6.3 Modelo de Redlich-Peterson	42
	1.2.7 Cinética de Adsorción	43
	1.2.7.1 Modelo de pseudo primer orden	43
	1.2.7.2 Moldeo de pseudo segundo orden	43
II.	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	45
	2.1 Hipótesis	45
	2.2 Objetivos	45
	2.2.1 Objetivo general	45

2.2.2	Objetivos específicos.....	45
III.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	46
3.1	Infraestructura	46
3.2	Materiales y equipos	46
3.2.1	Materiales de estudio.....	46
3.2.1.1	Biosorbente.....	46
3.2.1.1	Adsorbato	46
3.2.2	Reactivos.....	46
3.2.3	Materiales.....	47
3.2.4	Equipos	47
3.3.	Método experimental	48
3.3.1	Preparación y cuantificación del adsorbato	48
3.3.1.1	Determinación del pH.....	48
3.3.1.2	Determinación de la concentración de ácido carmínico	48
3.3.1.3	Determinación de la humedad	49
3.3.1.4	Determinación del contenido de cenizas.....	49
3.3.1.5	Determinación del contenido de proteínas.....	49
3.3.2	Caracterización del adsorbente.....	50
3.3.2.1	Espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX)	50
3.3.2.2	Microscopía de barrido (SEM)	51
3.3.3	Experimentos de adsorción	51
3.3.3.1	Determinación de longitud de onda de máxima adsorción en función del pH.....	51
3.3.3.2	Determinación del pH óptimo	51
3.3.3.3	Determinación de la masa óptima.....	52
3.3.3.4	Determinación de las isothermas de adsorción	52
3.3.3.5	Cinética de adsorción.....	53
3.3.3.6	Efecto de la presencia de sales.....	53
3.3.3.7	Aplicación en una muestra de aguas residuales contaminadas con ácido carmínico.	54
3.3.3.7	Tratamiento de datos experimentales	54
IV.	RESULTADOS.....	54
4.1	Caracterización y cuantificación del adsorbato	54

4.2	Caracterización del adsorbente	55
4.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX).....	55
4.3	Experimentos de adsorción.....	57
4.3.1	Determinación de longitud de onda de máxima adsorción en función del pH	57
4.3.2	Determinación del pH óptimo	58
4.3.3	Determinación de la masa óptima	59
4.3.4	Isotermas de adsorción del colorante	59
4.3.4.1	Linearización de las isotermas de Langmuir, Freudlich y Redlich-Peterson	60
4.3.5	Cinética de adsorción	63
4.3.5.1	Linearización del modelo de pseudo primer y segundo orden...	63
4.3.6	Efecto de la presencia de sales.....	65
4.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX) del Quitosano después de la adsorción del colorante ácido carmínico.....	66
4.5	Evaluación de la eficiencia de adsorción en una muestra de efluente contaminado con ácido carmínico.....	72
V.	DISCUSIÓN.....	73
VI.	CONCLUSIONES	77
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
	ANEXOS	85

Resumen

En el presente trabajo de investigación se estudió el equilibrio de adsorción del colorante ácido carmínico en solución acuosa usando como adsorbente al biopolímero quitosano en polvo. Para ello, se cuantificó el adsorbato mediante análisis fisicoquímicos, se caracterizó el adsorbente, antes y después de la adsorción, mediante la técnica Microscopía electrónica de Barrido (SEM), y el análisis elemental se estudió simultáneamente por Espectrofotometría de Energía de Dispersión de Rayos X (EDX). Luego, se evaluó el pH de solución para determinar la capacidad máxima de adsorción ($q_{m\acute{a}x}$) y se determinó la masa óptima de adsorbente; así como, las isothermas, la cinética e influencia de la presencia de sales en la adsorción.

Se obtuvo que el pH óptimo fue de 4, con un $q_{m\acute{a}x}$ 21,78 mg/g. De la misma manera, se determinó la masa óptima del adsorbente, la cual fue de 75 mg, alcanzando un porcentaje de adsorción de 94,02%, en una concentración inicial de 600 ppm.

los resultados experimentales Para las isothermas de adsorción se correlacionaron con los modelos de las isothermas: Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson. La capacidad máxima de adsorción obtenida, a condiciones óptimas fue de 312,5 mg/g con un R^2 de 0,9916. La adsorción fue muy favorable e intensa, mediante un mecanismo de adsorción mixto. Además, en un tiempo óptimo de 6 horas, este proceso se ajustó a los modelos cinéticos de pseudo primer y segundo orden, con R^2 superior a 0,95. Posteriormente, se evaluó la influencia de la presencia de cada sal, $Ca(NO_3)_2$, NaCl y $NaNO_3$, en la adsorción, y se determinó que es desfavorable para el proceso.

En la aplicación, sobre una muestra de efluente de la producción industrial del colorante, de concentración inicial de 300 ppm de ácido carmínico; se alcanzó una eficiencia de 93,75 % y una capacidad de adsorción de 191,13 mg/g; bajo las condiciones óptimas de adsorción determinadas; lo cual confirmó la eficiencia del quitosano como adsorbente.

Palabras claves: colorante, aguas residuales, adsorción, quitosano, ácido carmínico.

ABSTRACT

In the present research, the adsorption equilibrium of carminic acid dye in aqueous solutions was studied using as an adsorbent a powder biopolymer, the chitosan. To reach that, the adsorbate was quantified by physicochemical analysis. The adsorbent was characterized, before and after adsorption, by the Scanning Electron Microscopy (SEM) technique, simultaneously, and the elemental analysis was studied, by X-ray Dispersion Energy Spectroscopy (EDX). Then, the solution pH was evaluated to determine the maximum adsorption capacity (q_{max}), and the optimum adsorbent mass was determined; as well as, the isotherms, the kinetics and influence of the presence of salts in the adsorption process.

It was found that the optimum pH was 4, with a q_{max} of 21.78 mg/g. In the same way, the optimum mass of the adsorbent was determined, which was 75 mg, reaching a 94.02%, for an initial concentration of 600 ppm.

The experimental results were correlated with the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson isotherm models. The maximum adsorption capacity obtained, at optimum conditions was 312,5 mg/g, with an R^2 0,9916. The adsorption was highly favorable and intense, from a mixed adsorption mechanism. In addition, for an optimal time of 6 hours, the process was adjusted to the kinetic models of pseudo first and second order, achieving an R^2 greater than 0,95. Subsequently, it was evaluated how the presence of each salt, $Ca(NO_3)_2$, NaCl y $NaNO_3$, influences the adsorption process, and it was determined that it is not favorable.

In practice, on a sample of effluent from the industrial production of carminic acid (300 ppm initial concentration); an efficiency of 93,75 % and an adsorption capacity of 191,13 mg/g was achieved; under the optimal adsorption determined conditions. This results confirm the efficiency of chitosan as an adsorbent.

Keywords: dye, wastewater, adsorption, chitosan, carminic acid.

Abreviaturas y símbolos

EDX	Espectroscopía de Energía de Dispersión de Rayos X (EDX).
SEM	Microscopía electrónica de Barrido (SEM).
q	Capacidad de Adsorción.
q _{máx}	Capacidad de Adsorción máxima.
Ce	Concentración en el equilibrio.
q _e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
CWA	Clean Water Act (Ley Federal de Control de Contaminación del agua).
MINAM	Ministerio del ambiente.
ECA	Estándares de Calidad Ambiental.
ANA	Autoridad Nacional del Agua.
SUNASS	Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento.
EPS	Entidades Prestadoras de Servicios.
MINSA	Ministerio de Salud.
DIGESA	Dirección General de Salud Ambiental.
LMP	Límites Máximos Permisibles.
INACAL	Instituto Nacional de Calidad.
PTAR	Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales.
INEI	Instituto Nacional de Estadística e Informática.

OEFA	Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental.
DL	Decreto Legislativo.
DS	Decreto supremo.
Q°	Variación de la capacidad de adsorción del adsorbato.
M	Masa de adsorbente.
ΔH	Calor de Adsorción o entalpía de adsorción.
E_a	Energía de activación.
Q	Quitosano.
GP	Grado de polimerización.
FDA	Administración de drogas y alimentos.
CI	Color index.
ID	Ingesta diaria.
FCC	Food Chemical Codex.
K_L	Constante de Langmuir.
K_F	Constante de Freundlich.
AC	Ácido carmínico.
ACICAR 41390	Colorante, producido por MONTANA S.A, que contiene mínimo 90% de ácido carmínico.
Ta	Temperatura ambiente
p.a.	Para análisis

mL	Militros
uL	Microlitros
cm	Centímetro
um	Micrómetro
°C	Grados centígrados
mg	Miligramos
g	Gramos
N	Normalidad
M	Molaridad
nm	Nanómetros
L	Litros
ppm	Partes por millón
rpm	Revoluciones por minuto
%	Porcentaje
wt	peso total
λ	Longitud de onda
k	Constante de equilibrio
θ	Grado de recubrimiento
$S_{(s)}$	Sitio activo del sólido
$C_{(Aq)}$	Molécula de adsorbato disuelta en el medio acuoso

I. Introducción

1.1 Antecedentes y planteamiento del problema

El agua es un recurso no renovable necesario para la subsistencia de los seres vivos en el planeta Tierra. Este recurso lo podemos conseguir de forma relativamente pura de diversas fuentes naturales y luego de la intervención del hombre, es devuelta a los cauces contaminada; por lo que es considerada un desecho o agua residual, la que es nociva, muchas veces, para los seres vivos.

En las últimas décadas los niveles de contaminación del agua se han ido incrementando ocasionando la escasez de este líquido vital; así como, la proliferación de enfermedades infecciosas que pueden ser mortales para los seres vivos que se desarrollan en los diferentes ecosistemas.

El agua cumple una doble función en la industria, como materia prima y como vehículo de evacuación de gran parte de los residuos generados. Esta segunda función hace que las características del agua utilizada se vean severamente alteradas tras su paso por la industria, impidiendo en numerosos casos su uso posterior. [1]

El incremento de las actividades industriales, la diversidad y complejidad de sus procesos productivos los cuales requieren de grandes cantidades de agua, el uso inadecuado de este recurso, el aumento de la población; así como los elevados volúmenes de aguas residuales generados han hecho que la capacidad de autodepuración de la naturaleza se haya visto; por lo que, se ha convertido en una prioridad el desarrollo de mecanismos para mitigar este impacto. Es urgente buscar y aplicar soluciones a este problema, que implica la adopción de procesos de fabricación más limpios y de sistemas de tratamiento de aguas residuales. [1]

En la actualidad una de las principales contaminaciones del agua es la causada por las industrias que utilizan y producen colorantes debido a que descargan grandes volúmenes de aguas residuales contaminadas con colorantes solubles resistentes a la degradación y estos efluentes causan diferentes impactos sobre el medio ambiente.

El color está generalmente asociado a la presencia de compuestos tóxicos con grupos cromóforos o polímeros de alto peso molecular. Los desechos industriales con un alto grado de color, tienen un gran poder de bioacumulación y una baja velocidad de despolimerización. Esto supone su acumulación a largo plazo en los lagos y bahías, provocando una disminución de la luminosidad de las aguas al actuar como grupos que absorben luz visible y en consecuencia una disminución en la actividad fotosintética de los ecosistemas acuáticos, reduciéndose el contenido de oxígeno disuelto y afectando a los organismos vivos en él. [2]

Debido a que los colorantes afectan la actividad biológica de los cuerpos de agua y causan una limitada penetración de la luz, el tratamiento de las aguas residuales industriales es tema de estudio. [3]

Por lo antes mencionado, la reglamentación en materia de vertidos para su incorporación a las redes de saneamiento o su descarga directa al entorno, obliga al sector industrial a adecuar la calidad de sus efluentes mediante la implantación de métodos de tratamientos adecuados. La puesta en marcha de procesos de depuración innovadores, eficaces y fiables, acompañados de una creciente política de reciclado de aguas, es una solución que atrae un creciente interés. [4]

En este sentido, en diferentes países, se han ido estableciendo normativas para el control de la disposición de aguas residuales: En Estados Unidos, desde 1972 rige la Ley Federal de Control de Contaminación del agua (CWA: Clean Water Act), que en conjunto con la Agencia de Protección Ambiental (EPA: Environmental Protection Agency), restauran y mantienen la integridad de las aguas de la nación mediante la prestación de asistencia para la mejora del tratamiento de aguas residuales. En México, existe la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-ECOL-1996), que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales; además de la NOM-065-ECOL-1994, que establece los límites máximos permisibles específicos para contaminantes provenientes de las industrias de pigmentos y colorantes. [5, 6 ,7]

En Perú, el Ministerio del Ambiente, a través de la Dirección General de Calidad Ambiental elabora los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para agua y los Límites Máximos Permisibles orientados a controlar y mantener la calidad de los recursos. [8]

Las entidades vinculadas a la fiscalización ambiental de las aguas residuales municipales en el Perú son:

- Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento.
- Autoridad Nacional del Agua (ANA)
- Gobiernos Locales (Municipalidades Provinciales y Distritales)
- Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental (OEFA)
- Otras entidades: Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento (SUNASS), Entidades Prestadoras de Servicios de Saneamiento (EPS Saneamiento), Ministerio de Salud (MINSA) y Dirección General de Salud Ambiental (DIGESA).

Éstas se rigen de la Ley N° 28611- “Ley General del Ambiente” y su modificatoria Decreto Legislativo DL N°1055-2008, la cual establece lineamientos para la disposición de las aguas residuales en su Artículo 121°- “Del vertimiento de aguas residuales”. Además, de la Ley N°29338- “Ley de Recursos Hídricos”, y su modificatoria el DL N°1285-2016; que en sus Artículo 76°- “Vigilancia y Fiscalización del agua” y 79°- “Vertimiento de agua residual”, indica que la ANA fiscaliza el cumplimiento de las normas de calidad ambiental del agua y autoriza el vertimiento del agua residual tratada a un cuerpo natural de agua continental o marina, sobre la base de los ECA”. [9,10]

Si bien no existen Límites Máximos Permisibles para los efluentes industriales; el Decreto Supremo DS N° 001-2015-VIVIENDA, y su modificatoria el DS N° 001-2015-VIVIENDA, aprobó los valores máximos admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario y en su artículo N°7- “Control de aguas residuales no domésticas”, establece que el monitoreo estará a cargo de las EPS (Empresas prestadoras de Servicios de Saneamiento) o de las entidades que hagan sus veces. [9]

En el Perú, la generación de aguas residuales ha aumentado año tras año. Al 2015, genera aproximadamente 2 217 946 m³ por día de aguas residuales descargadas a la red de alcantarillado de las EPS Saneamiento y en Lima aproximadamente 1 202 286 m³ por día. Sin embargo, sólo 32% de estas recibe tratamiento en Perú y el 20,5% de estas en Lima. [11, 12]

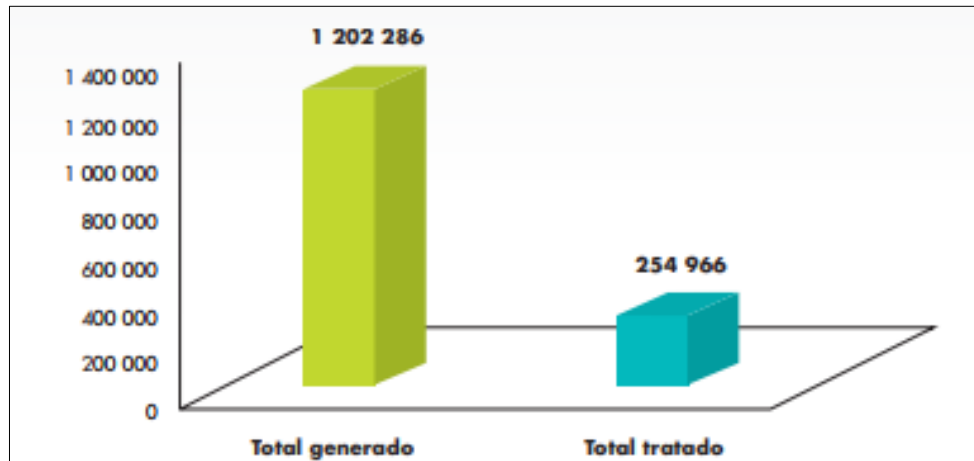


Figura N° 1: Generación de aguas residuales tratadas en Lima Metropolitana, 2004-2014. [11]

Por otro lado, nuestro país es uno de los primeros productores de colorantes naturales. “Producimos el 95% del carmín de cochinilla en el mundo por ejemplo”, señala Elmer Lava, coordinador del departamento de manufacturas diversas de Promperú; y le siguen, al menos, cuatro colorantes naturales más en la carrera por posicionarse en la industria alimentaria del planeta. De lograrse esto, el Perú podría convertirse en el principal proveedor de colorantes naturales en el mundo, en un mercado que mueve, aproximadamente, US\$2.900 millones anuales. [13]

Teniendo en cuenta la expectativa de crecimiento de la industria de colorantes y las estadísticas en cuanto a la disposición de los efluentes generados en nuestro país, es alarmante la contaminación a la que el agua se verá expuesto.

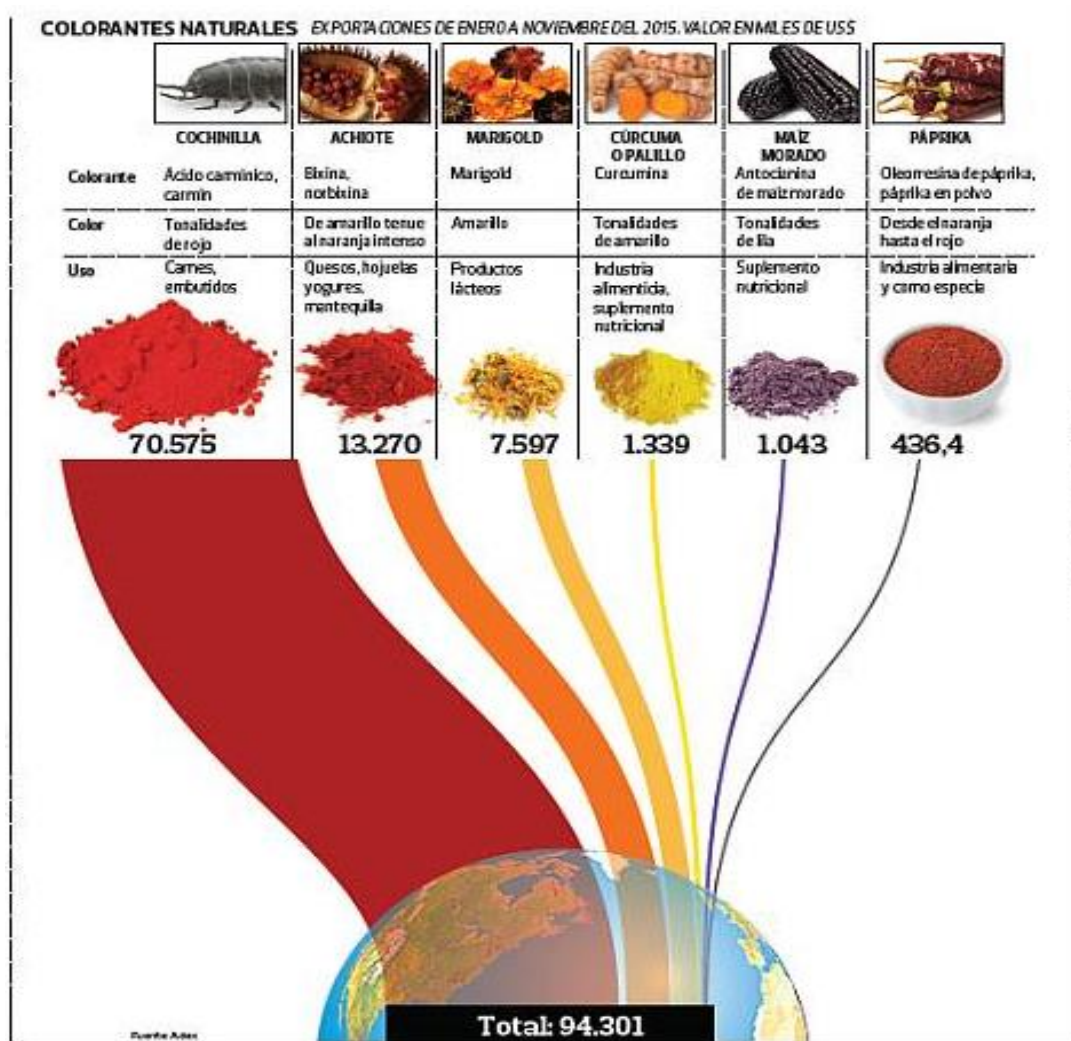


Figura N° 2: Exportaciones de colorantes naturales de enero a noviembre del 2015. [10]

El color del agua debe cumplir con ciertos estándares de calidad, según el Decreto Supremo N° 004-2017 MINAM [10], para las distintas categorías en las que se han clasificado las aguas residuales según su destino. Durante el tratamiento de un residual coloreado se debe prestar atención a la reducción o eliminación del color contribuyendo de esta forma a reducir el impacto sobre los ecosistemas donde son vertidos. Por eso, hoy se dispone de distintos tratamientos fisicoquímicos para la eliminación del color, alcanzándose un alto grado de remoción, pero tienen la desventaja de tener altos costos operacionales y la generación de nuevos residuos [2]. Entre los procesos más usados se encuentran: coagulación química, adsorción con carbón activado, tratamiento biológico [14], proceso Fenton, oxidación electroquímica, ozonización, ultrafiltración y electrocoagulación. [15]

En el tratamiento de este tipo de efluentes, donde se ha utilizado un solo método, se reportan pocos casos como totalmente exitosos, por ello, en el tratamiento de aguas residuales coloreadas se usa una combinación de diferentes procesos para así obtener agua de la calidad deseada a un costo moderado. [3]

Tabla 1: Límites permisibles para el color del agua según categoría de agua residual. [10]

CATEGORÍA		TIPO DE CATEGORÍA	LÍMITE PERMISIBLE PARA EL COLOR (Unidad de Color verdadero escala Pto/Co)
1.A. Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable	A1	Aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección	15
	A2	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento convencional	100 (a)
	A3	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado	**
1.B. Aguas superficiales destinadas para recreación	B1	Contacto primario	Sin cambio normal
	B2	Contacto secundario	Sin cambio normal
2. Extracción, cultivo y otras actividades marino costeras y continentales	C1	Extracción y cultivo de moluscos	100 (a) y (b)
	C2	Extracción y cultivo de otras especies hidrobiológicas	100 (a) y (b)
	C3	Actividades marino portuarias, industriales o de saneamiento en	**
	C4	Extracción y cultivo de especies hidrobiológicas en lagos o lagunas	100 (a) y (b)
3. Riego de vegetales y bebida de animales	D1	Riego de vegetales	100 (a)
	D2	Bebida de animales	100 (a)
4. Conservación del ambiente acuático	E1	Lagunas y lagos	20 (a) y (b)
	E2.1	Rios de la Costa y Sierra	20 (a) y (b)
	E2.2	Rios de la Selva	20 (a) y (b)
	E3.1	Ecosistemas costeros y marinos estuarios	**
	E3.2	Ecosistemas costeros y marinos	**

(a) 100 (Para aguas claras). Sin cambio anormal (para aguas que presentan coloración natural)

(b) Después de la filtración simple.

** No aplica a la categoría

En esta investigación se relaciona el color, como parámetro de calidad del agua, con la disminución de la concentración del ácido carmínico.

Entre las técnicas físico—químicas de eliminación de colorantes, la adsorción es un método muy utilizado por su diseño simple, fácil operación y flexibilidad. La aplicación de los procesos de adsorción en efluentes resulta en agua tratada de calidad, convirtiéndose en una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas, sobre todo si se cuenta con un adsorbente de bajo costo [3].

La adsorción con materiales de origen biológico es considerada efectiva y económica para la descontaminación de aguas. Se ha prestado especial atención a los polisacáridos tales como el quitosano, un amino polímero natural, el cual posee varias características intrínsecas que lo hacen un biosorbente efectivo para la remoción de color. El uso de este biosorbente es justificado por dos importantes ventajas: es de bajo costo comparado con el carbón activado y tiene una alta afinidad con los colorantes orgánicos debido a las fuerzas intermoleculares y electrostáticas. Además, su capacidad para atraer diversos grupos funcionales lo hace útil en el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil y de la minería, obteniendo resultados considerablemente favorables. [3, 16, 17, 18]

Como antecedente, se conoce que, al trabajar con el sulfato de quitosano o quitosano modificado mediante la sustitución parcial de los grupos OH, resulta que remueve rápidamente y casi completamente los colorantes azoicos (rojo 40, amarillo 6 y amarillo 5) y uno básico (azul) de soluciones acuosas y es insoluble en un amplio intervalo de pH (2—12). [3]

También se ha evaluado la eficiencia de adsorción del colorante Rojo Allura y de iones de Fe (II) con quitosano entrecruzado con tripolifosfato de sodio, buscando las condiciones óptimas para estos procesos, obteniendo que para el colorante Rojo Allura fue pH óptimo 2, bajo 60 minutos de tratamiento y 0,3 g de masa óptima de adsorbente; y para los iones de Fe (II) fue pH óptimo 5, bajo 60 min de tratamiento y 0,2 g de adsorbente. Estos resultados han indicado que es un biosorbente útil en la remoción tanto de iones metálicos así como de colorantes en soluciones acuosas. [17]

Bajo los antecedentes mencionados y con el fin de aportar una metodología para la decoloración de efluentes provenientes de la industria de colorantes naturales, se evaluará la eficiencia de adsorción del quitosano polvo, como biosorbente para la reducción del color en soluciones acuosas de ácido carmínico.

1.2 Marco teórico

1.2.1 Adsorción

Hay una clara diferencia entre el fenómeno de adsorción y absorción. En el segundo existe una penetración física de una fase en la otra; sin embargo, es factible que ambos sucedan simultáneamente, y en este caso puede ser muy difícil separar los efectos de ambos fenómenos, inclusive un fenómeno puede afectar otro. [19]

El fenómeno de adsorción de átomos y moléculas en las interfases, es una de las principales formas en que las interfases de alta energía pueden modificarse para disminuir la energía total del sistema. La adsorción puede ocurrir en cualquier tipo de interfase: líquido-sólido, sólido-gaseoso, líquido-sólido; sin embargo, las diferentes características de las interfases sólidas y líquidas hace necesario un análisis particular de cada caso. Por lo que la adsorción será el resultado de la atracción entre las moléculas de la superficie del sólido (adsorbente) y las del fluido (adsorbato). [20]

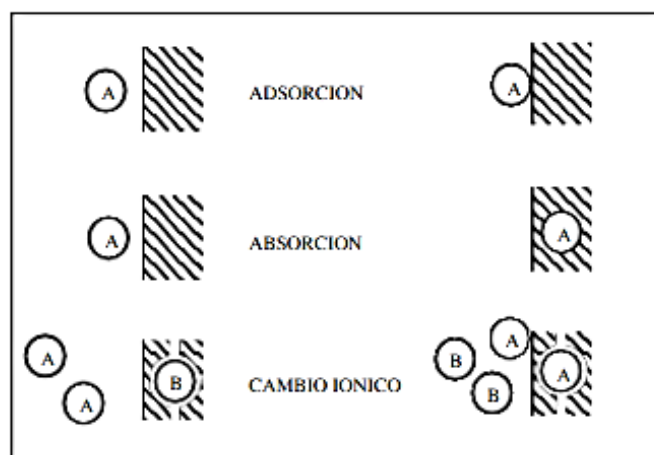


Figura N° 3: Representación gráfica de los fenómenos de Sorción. [18]

En los procesos de adsorción hay dos aspectos que deben ser considerados:

- a) El efecto de la adsorción sobre la energía interfacial del sistema en el equilibrio (termodinámica)
- b) La rapidez del proceso de adsorción (cinética).

El proceso de adsorción es un tratamiento alternativo para la descontaminación de aguas, especialmente si el adsorbente es barato y fácilmente disponible como el quitosano, que es un biosorbente amigable con el medio ambiente y efectivo para la remoción de iones metálicos y colorantes. [19]

1.2.1.1 Tipos de adsorción

Las moléculas y los átomos se pueden fijar a las superficies de dos maneras.

1.2.1.1.1 Adsorción física:

En la fisisorción (adsorción física) hay una interacción de van der Waals (por ejemplo, dispersión o interacción dipolar) entre el adsorbato y el sustrato. Las interacciones de van der Waals son débiles y la energía liberada cuando una partícula es adsorbida es del mismo orden de magnitud que la entalpía de condensación. La entalpía de fisisorción está en el orden de $\Delta H \sim 20 \text{ kJ/mol}$, es proceso reversible, que puede implicar la desorción si la temperatura aumenta y la presión disminuye, no es de naturaleza específica (sitios activos). Involucra la formación de multicapas y el adsorbato conserva su identidad. [21]

Estas pequeñas energías pueden ser adsorbidas como vibraciones de la red y disipadas como movimiento térmico, sobre la superficie las moléculas pueden perder gradualmente su energía y finalmente se adsorberán en un proceso llamado acomodación. [22]

1.2.1.1.2 Adsorción química:

En la quimisorción (adsorción química), las moléculas se adhieren a la superficie formando un enlace químico (generalmente covalente), y prefieren sitios que maximicen su número de coordinación con el sustrato.

Se asemeja a una reacción química y requiere una transferencia de electrones entre adsorbente y adsorbato. [21]

También la distancia entre la superficie y el átomo superficial más cercano del adsorbato es típicamente más corta en la quimisorción que en la fisorción. Una molécula quimisorbida se puede romper debido a la demanda de valencias libres de los átomos superficiales, y la existencia de fragmentos moleculares en la superficie como resultado de la quimisorción, es una razón por la que las superficies sólidas catalizan reacciones. Excepto en casos especiales la quimisorción debe ser exotérmica. [19]

La entalpía de quimisorción es mucho mayor que la de fisorción, y los valores típicos están en el orden de $\Delta H \sim 200 \text{ kJ/mol}$, este proceso es irreversible, por lo que no hay desorción si la temperatura aumenta y la presión disminuye, a menos que sean cambios muy drásticos, es de naturaleza específica (sitios activos), con formación de monocapas, por lo que el adsorbato puede perder su identidad. [19]

Tabla 2: Propiedades de la adsorción física y la quimisorción. [21]

	ADSORCION FISICA	QUIMISORCION
Adsorbente	Todos los sólidos	Algunos sólidos
Adsorbato	Todos los gases por debajo de la temperatura crítica	Algunos gases químicamente reactivos
Intervalo de temperatura	Temperaturas bajas	En general, temperaturas altas
Entalpía de adsorción	Baja ($\approx -\Delta\hat{H}_V$)	Elevada, del orden de una entalpía de reacción
Velocidad, energía de activación (E)	Muy rápida, E muy pequeña	Activada, E elevada No activada, E pequeña
Recubrimiento	Puede darse en multicapa	Monocapa
Reversibilidad	Extremadamente reversible	A menudo irreversible

1.2.1.2 Factores determinantes de la adsorción

1.2.1.2.1 Área superficial

El grado de adsorción es proporcional al área superficial específica. El área superficial específica puede definirse como la porción del área total que está disponible para la adsorción. Por tanto, la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente sólido es tanto mayor cuanto más finamente dividido y poroso esté el sólido. [23]

1.2.1.2.2 Naturaleza del adsorbato

Al considerar la adsorción de una solución se debe tener en cuenta el hecho de que la solubilidad del soluto influye en gran parte en el control del equilibrio de adsorción.

Existe una dependencia inversa entre el grado de adsorción de un soluto y su solubilidad en el disolvente a partir del cual ocurre la adsorción; esta regla de Lundelius, es una de las dos normas generales que pueden aplicarse para una predicción semicuantitativa del efecto del carácter químico de un soluto sobre su propia adsorción de la solución. [23]

La adsorción aumenta al disminuir la solubilidad del soluto en el disolvente. Los efectos observados en las relaciones entre solubilidad y adsorción pueden interpretarse diciendo que, para que la adsorción tenga lugar, es conveniente romper la atracción entre el soluto y el disolvente. Entonces, cuanto mayor es la solubilidad, más fuerte es la atracción entre ellos y menor el grado de adsorción. [23]

En general, la solubilidad de cualquier compuesto orgánico en el agua disminuye al aumentar la longitud de la cadena, a medida que aumenta el número de átomos de carbono. Esto constituye la segunda regla principal concerniente a la relación entre adsorción y naturaleza del soluto- la regla de Traube. [23]

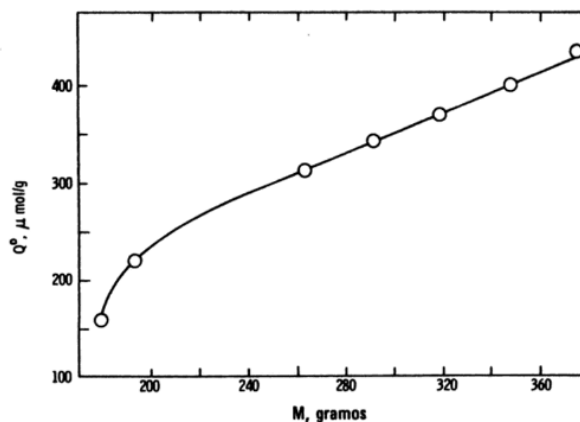


Figura N° 4: Variación de la capacidad de adsorción del adsorbato (Q°), con la masa de adsorbente (M).

El tamaño molecular también tiene importancia, ya que está relacionado con la adsorción de los solutos en el adsorbente si la velocidad viene controlada por el transporte intrapartícula, en cuyo caso la reacción procederá tanto más rápidamente cuanto menor sea la molécula del adsorbato para una clase de compuesto dado. Al aumentar el peso molecular, se obtiene un descenso en la velocidad de adsorción. [23]

1.2.1.2.3 pH de la solución

La adsorción varía con el pH de la solución. A pH ácidos, si el contaminante tiene carga positiva (como los metales) debe competir con los protones de las moléculas de agua por los lugares de adsorción, por lo que la adsorción es muy baja. La adsorción aumenta de forma característica para pH neutros. Los contaminantes aniónicos sufren al proceso inverso, son adsorbidos a pH ácidos y desorbidos a pH básicos [24]

1.2.2 Bioadsorción

Es el proceso mediante el cual se produce la acumulación de sustancias químicas por la biomasa, la cual puede estar viva o muerta. Este proceso involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente, que normalmente es el agua), la cual contendrá las especies disueltas que serán biosorbidas. De acuerdo a la afinidad del sorbente por el sorbato, es atraído hacia el sólido y entrelazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el enlazado al sólido. El uso de biomasa inerte tiene ventajas especialmente si las aguas a tratar tienen un alto contenido tóxico o un impacto ambiental desfavorable. La magnitud de la adsorción depende, en gran parte, de la naturaleza del sólido y de las moléculas que están siendo adsorbidas, así como de la concentración y la temperatura. Al aumentar la superficie de adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida. [3, 25]

1.2.3 Adsorbente

El quitosano (Q) en polvo, el cual ha sido elegido como adsorbente en esta investigación, es el principal derivado de la quitina.

La quitina es el polisacárido más abundante, después de la celulosa. Se estima que cada año se produce en la naturaleza unos 100 billones de toneladas, lo que la convierte en la fuente de biomasa disponible del planeta menos explotada. Ésta, es el principal componente de los exoesqueletos de crustáceos e insectos, también se encuentra en las paredes celulares de ciertos hongos como los ascomicetos y basidiomicetos; y en determinadas algas como las diatomeas. Los exoesqueletos quitinosos de los artrópodos suelen contener entre 25 y 30% de quitina, la cual, en la mayoría de las especies, se encuentra formando complejos, posiblemente de tipo covalente, con una cantidad igual o menor de proteínas. Además, la proporción de quitina en diferentes partes de la cutícula varía con respecto a la dureza de esta parte específica: las secciones más duras suelen contener porciones menores de quitina y un contenido mayor de sales inorgánicas, principalmente carbonato de calcio o proteína entrecruzada. [26]

El aislamiento de la quitina implica la eliminación de proteínas con dilución de álcali y eliminación de sales minerales por tratamiento con ácido, pero el paso de la desmineralización puede también preceder el paso de desproteización y decoloración. Un cuidadoso control sobre estas operaciones es esencial para alcanzar una alta pureza y características fisicoquímicas uniformes de la quitina. [27]

Albert Hoffman fue la primera persona en elucidar la estructura de la quitina, dedujo que es un polisacárido compuesto de unidades de N-acetil glucosamina (exactamente, unidades de N-acetamido-2-desoxi-B-D-glucopiranosilos). [27]

Tanto la quitina como el quitosano presentan una estructura muy parecida a la celulosa, lo que hace que tengan propiedades muy similares a esta. Ambos están formados por cadenas lineales de monómeros de glucopiranosas unidas por enlace β (1 \rightarrow 4). La configuración del enlace glicosídico provoca una estructura rígida y sin ramificaciones, lo que permite incrementar la capacidad de los enlaces puente de hidrógeno con las otras unidades adyacentes, dándole al material una mayor resistencia. [26]

La diferencia entre la quitina y del quitosano radica en el carbono 2, en donde la quitina posee un grupo acetoamida, mientras que en el quitosano ese grupo es desacetilado resultando un grupo amino, esto sucede cuando la quitina se somete a la

acción de un medio alcalino muy concentrado, y a temperaturas moderadas. Por ello, la estructura del quitosano abarca una serie de configuraciones de cadena que dependen de su forma de obtención, donde incluso, todavía no se ha definido claramente los límites en los que la quitina deja de ser y se transforma en quitosano. Varios autores reportan que cuando el grado de desacetilación (GD), determinado por espectroscopía NMR o por espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), es mayor o igual a 75%, se adopta el nombre quitosano, otros dicen que esto sucede cuando el GD es mayor o igual al 50%. [22, 24, 27, 28]

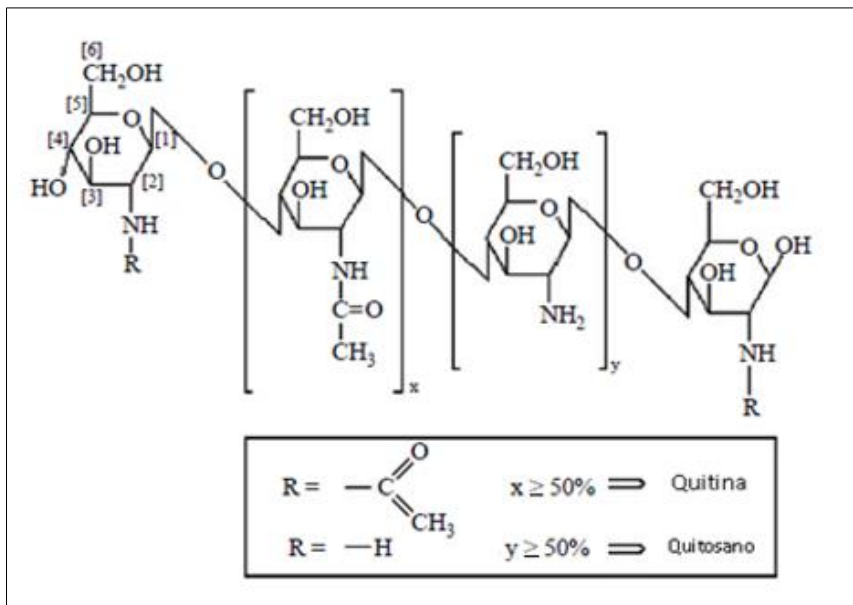


Figura N° 5: Estructura polimérica de la quitina y el quitosano. [26]

Cuando el quitosano tiene un grado de desacetilación del 100%, está compuesto únicamente de 2-Acetilamina-2-desoxi-β-D-(+)-Glucopiranososa, por lo que será un homopolímero, que algunos autores llaman quitano.

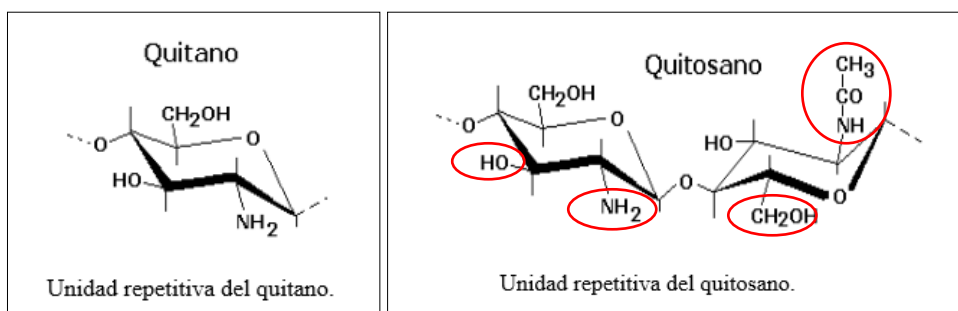


Figura N° 6 y 7: Unidad repetitiva del quitano y quitosano. [25]

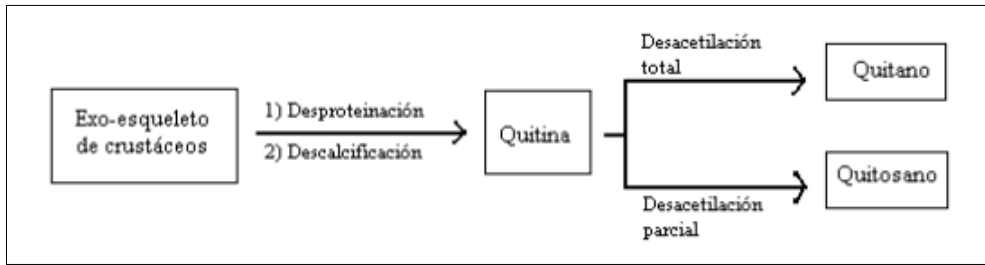


Figura N° 8: Esquema elemental de la producción de los derivados de la quitina [25]

El quitosano, entonces, es un polisacárido lineal de naturaleza catiónica, sus monómeros son el 2-Acetilamina-2-desoxi- β -D-(+)-Glucopiranososa y el 2-amino-2-desoxi- β -Glucopiranososa, como se muestra en la figura 9.

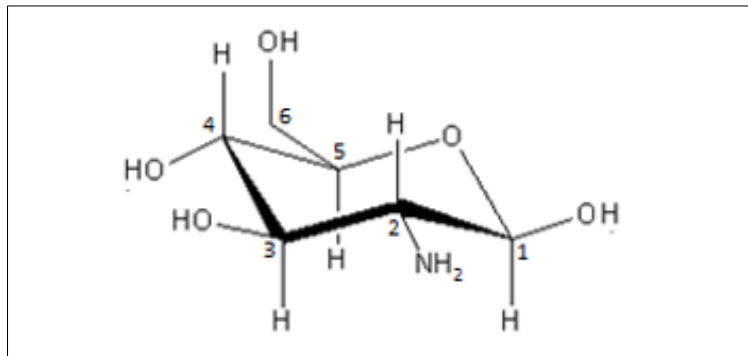


Figura N° 9: Estructura química del 2-amino-2-desoxi- β -D-Glucopiranososa. [26]

Debido a que el quitosano se trata de un producto natural, no podemos esperar una composición química única, las diferentes moléculas del polímero presentan variabilidad entre ellas. Dicha variabilidad no solo abarca a su longitud, sino también al porcentaje de grupos acetoamidas, y a su posición a lo largo de la cadena. [26, 27]

En estado sólido, existen enlaces intramoleculares entre los grupos acetilo e hidroxilo, el -OH del carbono 3 y el oxígeno del anillo sacárido anterior, apareciendo uno nuevo, el de los aminos obtenidos por la desacetilación de algunos monosacáridos y los alcoholes del C-6, como se muestra en la figura 10. [28]

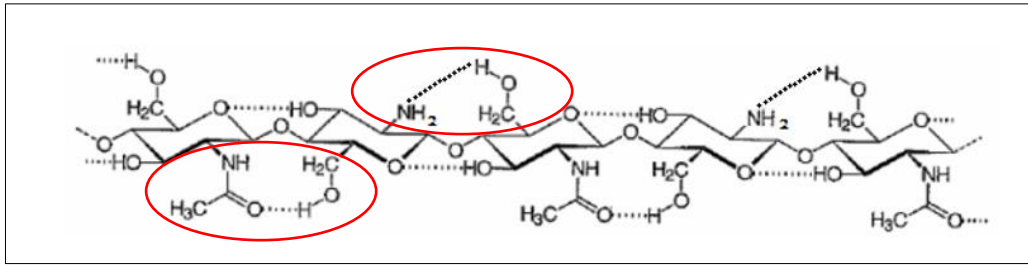


Figura N° 10: Quitosano parcialmente desacetilado con sus enlaces intermoleculares de hidrógeno entre los anillos sacáridos vecinos en estado sólido. [26]

El grado de ordenamiento macromolecular del quitosano conserva el de la quitina de la cual fue obtenido, no obstante, algunas cosas cambian, aunque la rigidez generada por las fuerzas secundarias sigue siendo alta, la flexibilidad aumenta, esto se debe a que el grupo $-NH_2$ tiene un volumen menor al del $-NHCOCH_3$, permitiendo que los ángulos de giro permisibles amplifiquen su rango y por lo tanto la rotación de las cadenas puede ser mayor. Asimismo, las propiedades físicas y químicas del quitosano también cambian por la disminución del $-NHCOCH_3$, lo que permite que las estructuras sean menos rígidas al menguar los factores estéricos y permite que los grupos amino se ionicen con los H_3O^+ disponibles en el disolvente. Al ocurrir esta reacción, los grupos amino se protonan, convirtiendo al quitosano en un polielectrólito catiónico soluble. Lo que sucede físicamente en la cadena es que al estar ionizados los $-NH_2$, estos son incapaces de formar puentes del carbono 6, disminuyéndose aún más el impedimento a la rotación, facilitándose el cambio de estado de agregación. [28] El paso a la fase líquida, también se da gracias a que se altera el estado de carga del quitosano y se convierte en un poli-ión positivo, como se muestra en la figura 11.

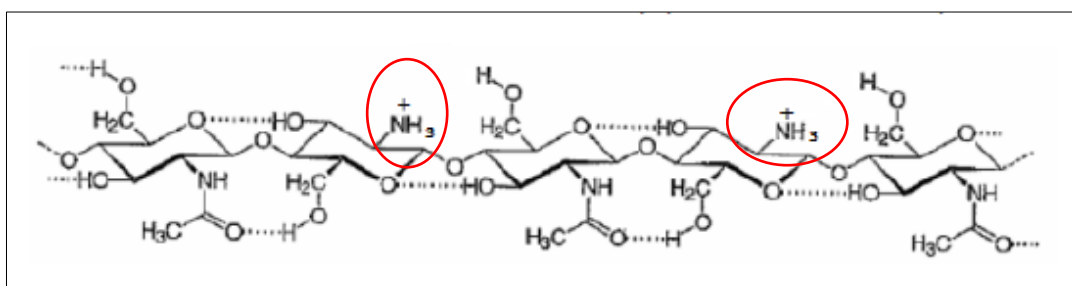


Figura N° 11: Quitosano parcialmente desacetilado con sus enlaces intermoleculares de hidrógeno entre los anillos sacáridos vecinos en solución ácida. [26]

Al ser soluble el quitosano, sus cuatro grupos funcionales que se muestran en la figura 12; el amino e hidroxilo primarios, el $-OH$ secundario y el acetilamino, pueden ser fácilmente modificables, generando nuevas propiedades biológicas.

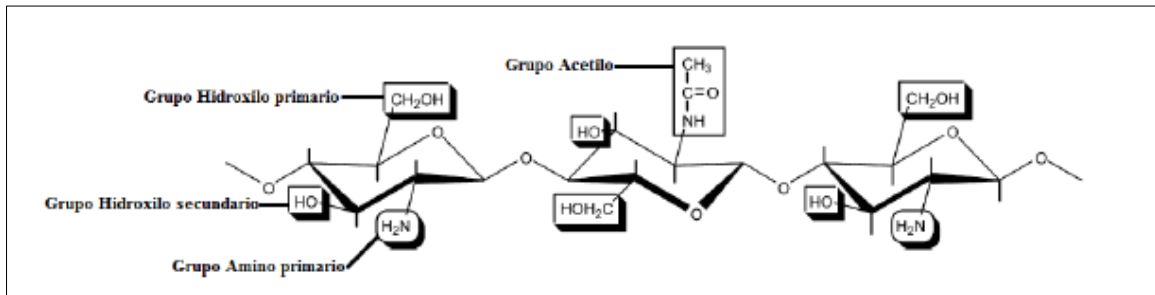


Figura N° 12: Estructura química del quitosano con sus grupos funcionales. [26]

Los grupos amino en el quitosano tienen un valor pKa que ronda los 6,5; razón por la cual posee una ligera carga positiva. Esto lo hace soluble en medios ácidos o en soluciones neutras con dependencia de la carga del pH. Cuando el pH es 3, los grupos amino se encuentran completamente protonados, lo que causa la desintegración de las cadenas poliméricas; por esta razón se suele modificar el quitosano mediante reacciones de entrecruzamiento para evitar su disolución a pH bajos y poder ser utilizada. [3]

Por otro lado, el glutaraldehído es frecuentemente usado para entrelazar cadenas de quitosano y estabilizarlo en soluciones ácidas. Esto ocurre por medio de una reacción de base de Schiff entre los grupos aldehído del entrecruzante (glutaraldehído) y algunos grupos amino del quitosano. La modificación química puede ser usada para incrementar la eficiencia de adsorción y también para mejorar la selectividad de adsorción. [29]

Las propiedades mecánicas del quitosano cuaternario también son reforzadas mediante reticulación con glutaraldehído para comprobar la afinidad de ambas modificaciones químicas, así como encontrar la proporción adecuada de cuaternizante y reticulante que brinde la permanente carga negativa en el grupo amonio (NR) y estabilidad mecánica y térmica, respectivamente. [29]

Debido a la gran versatilidad que tiene el quitosano, se conocen muchas áreas en donde puede ser utilizado para diversos fines, desde la biomedicina hasta en

productos de cosmética, como coagulante primario para aguas residuales de alta turbidez y alta alcalinidad, floculante para la remoción de partículas coloidales sólidas. Algunos copolímeros de injerto del quitosano muestran alta efectividad para remover metales pesados, especialmente (Hg, Cd, Pb, Ag y Ni), floculantes coagulantes y precipitantes de proteínas, aminoácidos, tintes, colorantes, aceites y pesticidas. [27] Además, es biodegradable, no tóxico, biocompatible, semipermeable, con propiedades antimicrobianas y está siendo muy estudiado como un bioadsorbente debido a su bajo costo comparado con el carbón activado comercial y su gran capacidad de remoción de colorantes disueltos en disoluciones acuosas [3].

El quitosano utilizado para esta investigación fue caracterizado por dos técnicas instrumentales:

1.2.3.1 Microscopía de barrido (SEM) y espectroscopia de energía de rayos x (EDX)

La microscopía de barrido SEM, provee información sobre la morfología y el estudio de diferentes características de una muestra a través de un microscopio de barrido, donde un haz de electrones incide sobre la muestra y de la interacción de estos con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por un detector o bien proyectadas sobre una pantalla mediante un software específico. Esta metodología acompañada de la espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDX), conforman un sistema de acercamiento relativamente rápido, barato y básicamente no destructivo para realizar análisis de sustancias. [30]

Tabla 3: Características microscopio óptico vs microscopio electrónico. [28]

	Microscopio de luz	Microscopio electrónico
Iluminación	Haz de luz	Haz de electrones
Longitud de onda	2000Å - 7500Å	0,037 Å- 0.086 Å
Lentes	Vidrio	Electromagnética
Medio	Atmosfera	Vacio
Resolución	2000 Å	3 Å
Magnificación	10 x – 2000 x	100 x – 450000 x
Focalización	Mecánica	Eléctrica
Contraste	Absorción-Reflexión	Scattering

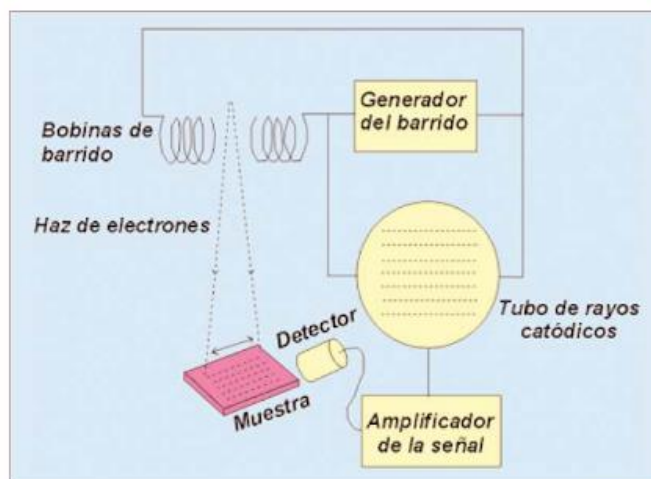


Figura N° 13: Esquema microscopio electrónico de barrido SEM. [28]

1.2.3.1.1 QUANTAX 70 – BRUKER

El Equipo QUANTAX 70 - BRUKER mediante el cual se ha trabajado el análisis de Energía Dispersa de Rayos X, consiste en un detector SDD XFlash con área activa de 30 mm², una pequeña señal, una caja de procesador (MIN SVE), una caja de generador de escaneo y un software fácil de usar para aplicaciones cualitativas y microanálisis cuantitativo EDS. El detector XFlash se puede instalar fácilmente en el microscopio de barrido y con el generador de escaneo externo, el equipo puede adquirir las imágenes del microscopio. Dentro de la imagen adquirida, el usuario puede elegir entre un análisis de punto único, un análisis de perfil de línea (escaneo de línea) o un análisis de distribución de elementos bidimensionales (mapeo elemental). [31]

El sistema permite la detección de elementos ligeros y ofrece una excelente resolución energética. El software proporciona la identificación automática de todos los elementos desde boro (Z= 5) hasta americio (Z= 95). Los resultados de la cuantificación se dan como % atómico y % en peso. [31]

Los elementos cuantificados en la investigación (Carbono, oxígeno y nitrógeno) superan el número atómico (Z) de 5; por lo que se encuentran dentro del límite de detección y cuantificación del equipo.

1.2.4 Adsorbato

1.2.4.1 Colorante: Ácido carmínico

Un colorante es un compuesto orgánico que al aplicarlo a un sustrato le confiere un color más o menos permanente. Los colorantes se aplican en disolución y el sustrato debe tener cierta afinidad para absorberlos. En general, son solubles en el medio en el que se aplican o en el producto final. La producción mundial de colorantes es del orden de 90 millones de kg al año. [32]

Las sustancias coloreadas son las que absorben luz en la región visible del espectro (380 a 750 nm). Una sustancia presenta el color complementario del que absorbe. Las sustancias que no absorben luz visible son blancas o incoloras, y las que absorben todas las longitudes de onda son negras. Si la banda de absorción es aguda el color es brillante, y si es ancha y difusa, da lugar a un color opaco. Tal y como se observa en la Tabla 4, el color de las sustancias depende del número de dobles enlaces conjugados. A medida que aumenta la extensión del sistema conjugado el tono de color se desplaza a verdes, azules y negros. [32]

Tabla 4: Longitud de onda de luz absorbida y el color observado. [30]

λ de la luz absorbida (nm)	Zona del espectro visible	Color observado
400-430	Violeta, añil	Amarillo
430-470	Azul	Naranja
470-500	Azul, verde	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-540	Verde, amarillo	Violeta
540-590	Amarillo	Añil
590-610	Naranja	Azul
610-700	Rojo	Verde

La absorción de radiación se debe a que los electrones de las moléculas pasan a un estado electrónico superior por la acción de un "quanto" de radiación. En moléculas con varios dobles enlaces conjugados, las diferencias entre niveles de energía se acortan, y la energía correspondiente a la luz visible es suficiente para promover transiciones electrónicas permitidas entre orbitales. Ejemplos: $\pi \rightarrow \pi^*$ (etileno: $\lambda=165$ nm, 727 kJ/mol; benceno: $\lambda=256$ nm, 469 kJ/mol), y $n \rightarrow \pi^*$ (formaldehído: $\lambda=305$ nm, 395 kJ/mol) ($\sigma \rightarrow \sigma^* \approx 200$ nm). Cuanto mayor es el número de dobles enlaces conjugados, mayor es la longitud de onda de la luz absorbida. [32]

Tabla 5: Longitud de onda absorbida en el espectro UV-Visible por polienos conjugados. [30]

Polieno conjugado	λ_{\max} (nm)	Zona del espectro	Color observado
Butadieno	215	UV	Incoloro
1,3,5-hexatrieno	260	UV	Incoloro
1,3,5,7-octatetraeno	290	UV	Incoloro
Ph-(CH=CH) ₄ -Ph	410	Visible	Amarillo verdoso
Ph-(CH=CH) ₅ -Ph	424	Visible	anaranjado
Ph-(CH=CH) ₆ -Ph	445	Visible	Café anaranj.
Ph-(CH=CH) ₇ -Ph	465	Visible	Bronce cobrizo
Ph-(CH=CH) ₁₀ -Ph	500	Visible	Rojo
Ph-(CH=CH) ₁₅ -Ph	580	Visible	Azul

Antes de que se desarrollaran las teorías de las transiciones electrónicas, se había observado que ciertos tipos de estructuras orgánicas tienden a originar color mientras que otras no lo hacen. Estas estructuras parciales necesarias para la aparición de color fueron denominadas cromóforos, término creado en 1876 a partir de las raíces griegas chroma, “color” y foros, “soportar”. Se observó también que la presencia de otros grupos daba lugar a una intensificación del color, denominados auxócromos (de griego auxanein, “aumentar”). Actualmente sabemos que estos grupos auxócromos son entidades que no pueden experimentar transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ pero sí transiciones de electrones n. [33].

El grupo cromóforo es un grupo funcional tal como -HC=HC- (grupo etileno), -N=N- (grupo azo) y anillos aromáticos con bastantes electrones en orbitales n y/o π que dan origen al color que observamos. Las moléculas que tienen un grupo cromóforo pueden actuar como colorantes. Los dos tipos de colorantes industriales más importantes son los azoicos y los antraquinónicos. [33]

Tabla 6: Grupos cromóforos y Auxócromos. [31, 32]

Cromóforos		Auxócromos	
<i>Grupo etileno</i>	-CH=CH-	<i>Grupo sulfónico</i>	-H ₂ SO ₄
<i>Grupo carbonilo</i>	R-CO	<i>Grupo carboxílico</i>	R-COOH
<i>Grupo nitroso</i>	N=O	<i>Grupo Hidroxilo</i>	R-OH
<i>Grupo nitro</i>	-NO ₂	<i>Grupo aminito</i>	-NH ₂
<i>Grupo azo</i>	-N=N-	<i>Cloro</i>	Cl ₂
<i>Grupo azoxi</i>	-N=N(O)-	<i>Bromo</i>	Br ₂

Las quinonas naturales o compuestos quinoideos son aquellos compuestos cíclicos formados por uno o más anillos de seis miembros y que contiene dos grupos funcionales "oxo" en posiciones orto- o para- y en un sistema conjugado con dobles enlaces C=C. De hecho, no se ha logrado encontrar hasta ahora un compuesto meta-quinoideo. Su coloración puede variar desde amarillo pálido hasta casi negro, siendo la mayoría de ellos desde amarillo y rojo y raramente entre verde y azul. Además, producen muchos colores con diversos iones metálicos. [34]

Las antraquinonas constituyen el grupo más numeroso de las quinonas naturales y son fuente de una importante cantidad de colores. Son compuestos aromáticos, derivados del antraceno. Son tricíclicos, polihidroxilados, más o menos metilados y, cuando hay sustituyentes en el carbono 2 o 3, el estado de oxidación del átomo de carbono puede variar y ser -CH₃, -CH₂OH, -CHO, COOH o formar grupos más complejos. [33]

- Si poseen dos grupos OH en posiciones 1 y 2 tienen propiedades colorantes.

Por ejemplo: La 9,10-antraquinona es amarillo claro, pero cuando posee grupos auxóchromos (donadores de electrones) en los carbonos 1, 4, 5 y 8, éstos aumentan la intensidad de color de rojo a negro, generando un efecto batocrómico.

La sustitución en la posición alfa ocasiona mayor intensidad de color que en beta.

- Si se encuentran en las posiciones 1 y 8 el efecto es laxante.

Una antraquinona típica con propiedad colorante es el ácido carmínico.

La fuente del ácido carmínico es el *Dactylopius coccus* Costa, comúnmente llamado cochinilla de carmín, un insecto originario de México y de los países andinos como Ecuador, Perú, Bolivia que vive en los cladodios y frutos de la tuna. Este insecto se instala, como parásito, en la penca de la tuna *Opuntia ficus-indica*; su alimentación es de tipo fitófago, se nutre de la savia a través de un estilete bucal por medio de largas trompas, cuando son separadas de su huésped original,

no vuelven jamás a adherirse, necesita un clima seco, cálido para desarrollarse y es explotado por ser fuente para la producción de colorantes. [35]

Biología de la cochinilla:

Phylum	: Artrópoda
Clase	: Insecta
Orden	: Homóptera
Sub-orden	: Sternorrhyncha
Super familia	: Dactylopidae
Género	: Dactylupius
Especie	: Dactylopius coccous (Costa)
N. Común	: “Cochinilla de carmín”.

Su reproducción se realiza en la misma tuna, donde se aloja formando colonias. Llega a poner de 400 a 600 huevos, tiene un tamaño variable en mm. Al poner los huevos excreta una materia blanca cerosa que cubre estos y constituye una placa protectora contra el sol, lluvias y al movimiento de las hojas. Tiene forma de grano rojizo negro, de aspecto granular, de forma más o menos oval, arrugada, convexa y con algunas estrías, el color varía entre gris y negro cuando ha eliminado la capa de cera que los recubre. [35]

El colorante llega a constituir entre el 20 y 22% de la masa de los huevos en las hembras adultas de los insectos, son muy pequeños y por ello, se requiere unas 100000 hembras adultas de la cochinilla para obtener 1Kg de material colorante húmedo, con 5 y 6% en masa de ácido carmínico. [34]

Tabla 7: Composición química de la Cochinilla de Carmín. [34]

Componentes	Rango %
Ácido carmínico	19-25
Grasas	6-10
Ceras	0.5-2
Agua	10-20
Cenizas	5 máx.
Sustancias nitrogenadas	15-30

El ácido carmínico, ácido antraquinon-7-glucopiranosil-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-2-carboxílico o ácido-3,5,6,8-tetrahidroxi-7-ribofuranosa-9,10-antraquinona, es una antraquinona polihidroxlada con resto carboxílico, enlace glucosídico con una d-glucopiranososa, con gran cantidad de grupos hidroxilos. [36]

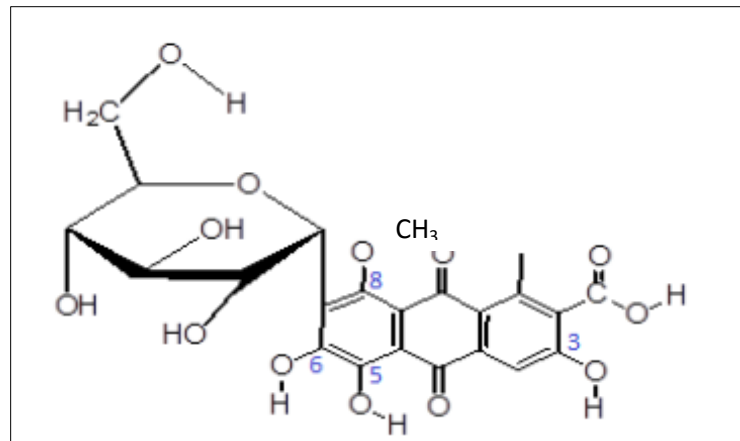


Figura N° 14: La estructura aceptada actualmente para la molécula de AC. [34]



Figura N° 15: Ácido carmínico en polvo. [34]

Propiedades físicas y químicas del ácido carmínico:

- Polvo rojo oscuro brillante.
- Soluble en agua caliente, alcohol, en ácido sulfúrico (en calor) o en soluciones alcalinas.
- Insoluble en éter de petróleo, benceno y cloroformo.
- Su punto de fusión es de 136 °C.
- PM: 492 g/mol y fórmula $C_{22} H_{20} O_{13}$.

- Disuelto en agua sufre degradación fotoquímica como resultado de la adsorción de la luz, en modelos experimentales se encontró que su oxidación degradativa es fuertemente dependiente de la presión parcial de oxígeno, de la exposición a la luz y del valor de pH.
- Sensibilidad al pH: El grupo carboxilo $-\text{COOH}$ y la resonancia de los cuatro grupos $-\text{OH}$ fenólicos de las posiciones C-3, C-5, C-6 y C-8 desprotonables, contribuyen a los cambios de color y de pH del ácido carmínico. En solución acuosa a pH menor que 2,0, toma color amarillo, entre pH 3,0 y 4,0 es anaranjado, en el intervalo de 5,0-6,0 toma una coloración roja (carmín característico) y a partir de 6,2, la solución torna una coloración púrpura, cada vez más intensa, a medida que aumenta el pH.

Longitud de onda máx (agua)= 500 nm

Longitud de onda máx (HCl 0,02N) = 490-500 nm

Longitud de onda máx (NaOH) = 540 nm

- Es importante hacer notar en este punto que cuando el solvente básico contiene hidróxido alcalino, la solución es también de color púrpura intenso, pero se descompone hasta la decoloración total en función del tiempo, el cual es tanto más corto cuanto mayor es la concentración de la base; esto debido a la fotolabilidad de sus formas desprotonadas.



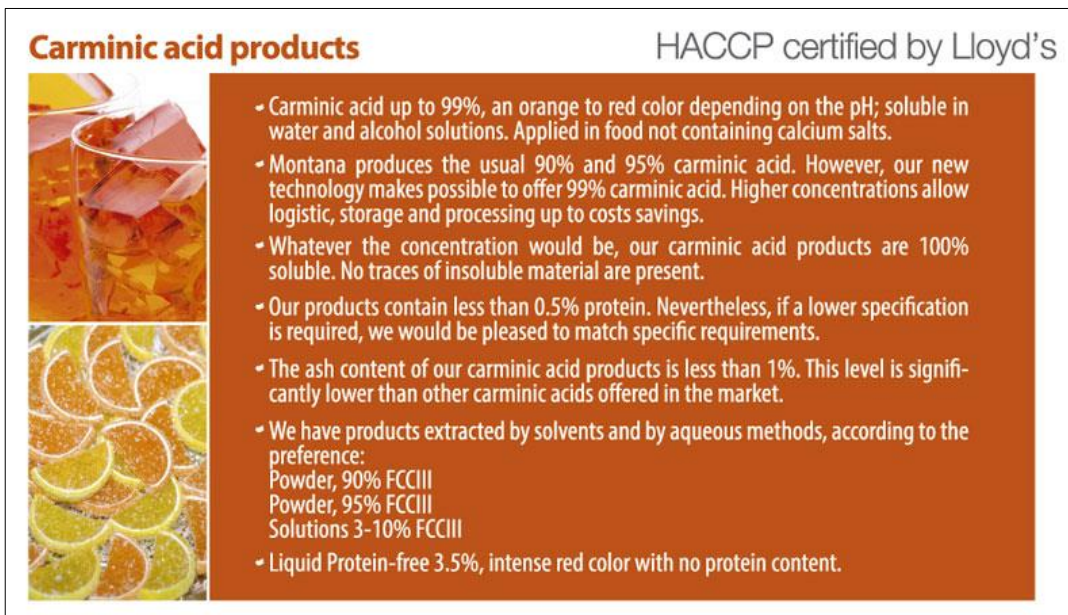
Figura N° 16: Variación del color con el pH de la solución de ácido carmínico. [35]

- Tiene la capacidad de complejar metales como el Al, Ba, Cr, Fe, Mg, Pb, Hg, U, Zn, Na y B es explotada en la manufactura de carmines por la formación de lacas; así por ejemplo con calcio da una laca negra, con plata es rosada, con uranio es verde, con sodio es violeta. Estas lacas son insolubles en agua, a excepción de las alcalinas como sodio y potasio. La laca obtenida por la precipitación con calcio y aluminio tiene el color rojo llamado carmín. Este poder complejante convierte al ácido carmínico en un reactivo útil para la determinación espectrofotométrica de varios elementos (Th^{4+} , Ga^{3+} , In^{3+} , U^{6+} , B^{3+}) [38].
- Es un producto muy estable. Su principal propiedad radica en su enorme poder colorante, que supera indiscutiblemente al de cualquier otro. Tiene mejor resistencia al calor y a la oxidación química, comparado con los colorantes sintéticos.
- No es tóxico. Es completamente inofensivo: puede ser ingerido por el organismo humano o estar en contacto prolongado con la piel, sin producir el menor efecto.
- Es utilizado como aditivo en alimentos, medicamentos y cosméticos. Posee la clasificación de la administración de drogas y alimentos (FDA) de los Estados Unidos y está incluido en la lista de aditivos de la Comunidad Económica Europea (actual Unión Europea) bajo los parámetros de toxicidad permitida – Ingesta Diaria IDA. Desde el punto de vista legal, tiene la consideración de colorante natural (Natural red 004 – C.I. 75470), con el código de aditivo alimentario E-120 y Color Index (CI) 75470, número asignado por la asociación americana de textiles y coloristas. Es un colorante caro, por lo que se utiliza fundamentalmente en productos de alta gama.
- El ácido carmínico y sus derivados denominados carmines (carmín de cochinilla con 40-60% de ácido carmínico, carmín soluble en agua, carmín glicero-amoniaco) se emplean para dar color a los alimentos cárnicos, embutidos, salsas, bebidas alcohólicas, lácteos, postres de gelatina, yogures, caramelos y en la industria cosmética para fabricar lápices labiales. [34]

1.2.4.2 ACICAR 41390

Es un colorante natural obtenido de la extracción acuosa de la cochinilla. Este no es una laca. Soluble en agua y en soluciones alcohólicas. Contiene mínimo 90% de ácido carmínico (analizado por el método de ensayo FCCIII – Food Chemical Codex). Su presentación en polvo. Tiene excelente estabilidad al calor, luz y a la oxidación. Es un producto de alta calidad. Con certificación Kosher y Halal.

Es muy adecuado cuando se desea un color anaranjado en medio ácido. Este podría ser usado en alimentos, cosméticos y nutraceúticos. Este puede utilizarse en productos ácidos que no contienen sales de calcio, así como en bebidas alcohólicas y no alcohólicas. Su color varía con el valor de pH desde rojo (pH 5.5) hasta anaranjado (pH 3.5).



Carminic acid products HACCP certified by Lloyd's

- Carminic acid up to 99%, an orange to red color depending on the pH; soluble in water and alcohol solutions. Applied in food not containing calcium salts.
- Montana produces the usual 90% and 95% carminic acid. However, our new technology makes possible to offer 99% carminic acid. Higher concentrations allow logistic, storage and processing up to costs savings.
- Whatever the concentration would be, our carminic acid products are 100% soluble. No traces of insoluble material are present.
- Our products contain less than 0.5% protein. Nevertheless, if a lower specification is required, we would be pleased to match specific requirements.
- The ash content of our carminic acid products is less than 1%. This level is significantly lower than other carminic acids offered in the market.
- We have products extracted by solvents and by aqueous methods, according to the preference:
 - Powder, 90% FCCIII
 - Powder, 95% FCCIII
 - Solutions 3-10% FCCIII
- Liquid Protein-free 3.5%, intense red color with no protein content.

Figura N° 17: Brochure con especificaciones de Ficha técnica del ACICAR 4139

1.2.5 Equilibrio en los procesos de Adsorción

El análisis de los datos de adsorción es importante para el desarrollo de ecuaciones de equilibrio y cinética que pueden ser usadas para propósitos de diseño. Al considerarse soluciones diluidas del colorante, se supone que el volumen de solución permanece constante durante el proceso o las pérdidas por evaporación son despreciables; la

capacidad de adsorción del colorante ácido carmínico adsorbido por masa de quitosano se cuantifica mediante la ecuación 1. [39, 40]

$$q = (C_0 - C_t) \frac{V}{W} \quad (1)$$

Donde C_0 es la concentración inicial de la solución (mg/L), C_t es la concentración en un instante t una vez iniciado el proceso, V es el volumen de la solución (L) y W es la cantidad de quitosano (g); por tanto, expresamos q como la masa adsorbida de ácido carmínico por masa de quitosano (mg/g) en un instante dado. Si la duración del proceso es lo suficientemente prolongada para alcanzar el equilibrio, tendremos que q será constante y correspondiente a la concentración en el equilibrio C_e , formando la respectiva pareja de datos de equilibrio. [39, 40]

1.2.6 Isotermas de Adsorción

Los detalles del equilibrio del proceso, generalmente conocidos como isotermas de adsorción, describen el comportamiento de la interacción entre adsorbato-adsorbente y proveen información sobre la capacidad del adsorbente estudiado.

Las isotermas lineales pueden ser descritas por la ecuación de una recta que pasa por el origen de la forma:

$$q_e = k C_e \quad (2)$$

Donde:

q_e = capacidad de adsorción en el equilibrio (cantidad de soluto adsorbido por cantidad de adsorbente)

C_e = concentración de soluto en solución en el equilibrio

K = constante de equilibrio

Langmuir y Freundlich, cada uno con dos constantes características, son estudiados para este sistema de adsorción ácido carmínico – quitosano.

1.2.6.1 Modelo de Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo teórico válido para la adsorción aplicable tanto a la interfase sólido-líquido como a la sólido-gas. En este modelo, la atracción, entre los iones del adsorbato y la superficie del adsorbente, se basa

principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y su aplicación se basa en las siguientes hipótesis: [41]

- a. La superficie del sólido contiene un número determinado de sitios de adsorción. En el equilibrio una determinada fracción de sitios están ocupados (θ , grado de recubrimiento), mientras que el resto de sitios, $1 - \theta$, permanecen vacíos, como se muestra en la figura 17. [42]

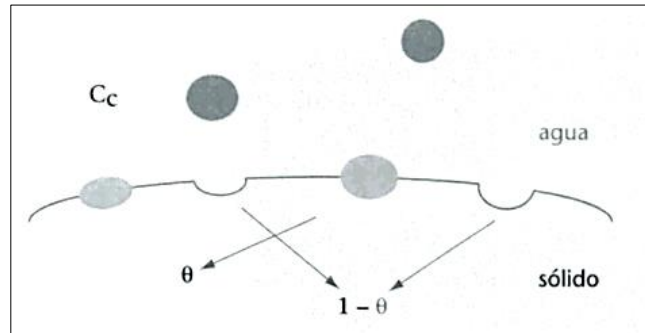


Figura N° 18: Representación de la interfase sólido-agua, en equilibrio entre las moléculas de sorbato en medio acuoso a una determinada concentración y las adsorbidas en la superficie del adsorbente con un cierto grado de recubrimiento (θ). [40]

- b. El calor de adsorción, consecuencia directa de la fuerza de las interacciones adsorbato-adsorbente, no depende de la fracción de superficie recubierta. Ello significa que todos los sitios de adsorción son equivalentes, es decir, que la superficie es uniforme. [42]
- c. No se establecen interacciones entre moléculas vecinas. Los sitios de adsorción están suficientemente alejados entre sí, de manera que las moléculas de adsorbato contiguas no se ejercen ninguna influencia. Como consecuencia de ello, la probabilidad de ocupación de un sitio de adsorción no depende de la fracción recubierta. [42]

En el equilibrio puede plantearse el siguiente proceso entre el sitio activo del sólido, y la molécula de adsorbato disuelta en el medio acuoso. La concentración superficial de sitios activos vacíos y ocupados se expresa en términos de fracción molar o de grado de recubrimiento. La constante de equilibrio de adsorción, a una temperatura dada será: [42]

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta)C_c} \rightarrow \theta = \frac{KC_c}{1+KC_c}$$

De acuerdo con la expresión anterior, si se cumple el modelo de Langmuir, se observa que:

A elevadas concentraciones de sorbato en disolución (C_c), θ tiende a 1, es decir, la superficie tiende a la saturación.

- En el caso de disoluciones muy diluidas, C_c tiende a 0, $\theta = K C_c$, K es inversamente proporcional a C_c y, directamente proporcional θ (fracción de sitios ocupados con respecto a los totales).
- El número de sitios ocupados es proporcional a la masa de especies sorbidas (m_c) y el número de sitios totales es proporcional a la masa de sorbente (m_s), como consecuencia: θ es proporcional a la relación entre las masas de sorbato y sorbente. [42]

La isoterma de Langmuir entonces se basa en un modelo muy simple en el que se considera un sistema monocapa sobre una superficie idealmente limpia y completamente homogénea con un número finito de sitios activos, equivalente y específicos de adsorción; además, con una interacción despreciable entre las moléculas. Este modelo será representado por la ecuación 3. [39, 40, 43, 44]

$$q_e = \frac{C_e K_L q_{m\acute{a}x}}{1 + C_e K_L} \quad (3)$$

La representación lineal está dada por:

$$\frac{1}{q_{m\acute{a}x} K_L} + \left(\frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \right) C_e = \frac{C_e}{q_e} \quad (4)$$

Donde el parámetro $q_{m\acute{a}x}$ (mg/g) es una constante que denota la capacidad máxima de adsorción, en tanto que K_L (L/mg) es la constante de Langmuir que está relacionada con la energía de adsorción y que permite calcular el parámetro R_L .

Para evaluar la adsorción según la forma de la isoterma, se utiliza el parámetro de equilibrio o parámetro de Langmuir (R_L), que indica cuan favorecida se encuentra la adsorción y que debe ser calculado en la amplitud de las concentraciones iniciales (C_o) del proceso. [45]

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_o)} \quad (5)$$

C_o se considera como la concentración de referencia para el equilibrio, tal que $C_e < C_o$ en el rango de concentraciones de C_e . Además, C_e y C_o deben cumplir la ecuación de Langmuir. Analizando la isoterma sobre los valores de R_L se obtiene:

Parámetro	Irreversible	Favorable	Desfavorable
R_L	0	$0 < R_L < 1$	>1

1.2.6.2 Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich es una ecuación empírica que no asume homogeneidad en la energía de los sitios en la superficie y sin límite en la carga máxima de adsorción, y muestra una consistencia de una distribución exponencial de centros activos característicos de una superficie heterogénea, representada como la ecuación 6. [39, 40, 43, 44]

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

K_F ($\text{mg/g (mg/L)}^{1/n}$) es la constante de equilibrio relacionada con la capacidad de adsorción del material y n una constante relacionada con la intensidad de adsorción por la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

Los valores de n en el intervalo de 1-10 indican adsorción favorable. $1/n$ representa una medida de la intensidad de la adsorción, donde un valor de $1/n$ (pendiente de la recta) menor a 1 indica que la adsorción es favorable y mayor a 1 unidad indica interacciones débiles adsorbato-adsorbente. Y, el tipo de isoterma depende del valor de $1/n$, si dicho valor es mayor o igual a 0,5 la curva de la isoterma es cóncava hacia arriba y la adsorción es desfavorable del tipo III. Si $1/n$ es menor a 0,5 el tipo de isoterma es similar al tipo II siendo cóncava hacia arriba a altos valores de C/C_o y la adsorción es favorable. [46] La representación lineal está dada por:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

1.2.6.3 Modelo de Redlich-Peterson

La isoterma de Redlich-Peterson contiene tres parámetros e incorpora las características de las isotermas de Langmuir y Freundlich. Esta isoterma tiene una dependencia lineal entre la concentración del adsorbato en el equilibrio en el numerador y una función exponencial en el denominador, y puede ser expresada de la siguiente forma: [41, 46, 47]

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (8)$$

Donde K_{RP} , α_{RP} y β son dos constantes y parámetros de Redlich-Peterson, L/g, (L/mg)^β y adimensional, respectivamente.

Debido a su versatilidad para representar un sistema de adsorción en el equilibrio para un amplio rango de concentraciones, el modelo puede ser aplicado tanto para sistemas homogéneos como heterogéneos.

La representación lineal de la ecuación de Redlich-Peterson está dado por:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{\alpha_{RP}}{K_{RP}} C_e^\beta \quad (9)$$

β es un parámetro cuyo valor está limitado entre 0 y 1, y determina el grado de heterogeneidad de la superficie siendo más homogéneo al acercarse a 1. De esta manera, la constante β puede caracterizar una isoterma: si β es cercano a 1, la isoterma preferida sería la de Langmuir, mientras que, si β es cercano a 0, la isoterma se aproxima a la de Freundlich. [41, 46, 47]

Cuando $\beta = 0$ resulta la ley de Henry: [41]

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP}} \quad (10)$$

1.2.7 Cinética de Adsorción

1.2.7.1 Modelo de Pseudo primer orden

En la adsorción, como proceso dependiente del tiempo, es necesario conocer su rapidez para el diseño y evaluación de adsorbentes. Para representar los modelos cinéticos de adsorción se emplean dos criterios: la concentración de la solución o la carga en el adsorbente. Generalmente, los modelos de Lagergren de pseudo primer orden, Ho pseudo segundo orden han sido comúnmente usados como modelos simplificados en la dinámica de adsorción. [46, 47, 48]

Lagergren 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. De acuerdo con diversos autores, la velocidad de adsorción es directamente proporcional al potencial de equilibrio, la diferencia entre la concentración inicial y en equilibrio del adsorbato ($q_e - q_t$). La ecuación cinética de pseudo primer orden puede ser expresada por la ecuación 11 [47, 48]:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

Donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g), q_t es la cantidad adsorbida en un tiempo determinado (mg/g), k_1 es la constante de velocidad de la reacción de adsorción de pseudo primer orden (g/mg.min).

Integrando la ecuación 7 con respecto a las condiciones límites $q=0$ a $t=0$ y $q=q_e$ a $t=t$, se obtiene la ecuación 12:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t \quad (12)$$

1.2.7.2 Modelo de Pseudo segundo orden

El modelo de pseudo-segundo orden asume que la etapa limitante es el mecanismo de adsorción y no la transferencia de masa. La velocidad de adsorción es directamente proporcional al cuadrado de sitios disponibles. La ecuación de pseudo segundo orden basado en la adsorción de equilibrio se expresa como: [46, 47, 48]

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (13)$$

Donde q_t es la capacidad de adsorción (mg/g) al tiempo t (min), K_2 es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (g/mg min), q_e es la capacidad de adsorción cuando se llega al equilibrio. Integrando la ecuación 13 con respecto a las condiciones límites $q=0$ a $t=0$ y $q=q_e$ a $t=t$, se obtiene:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (14)$$

II. Hipótesis y objetivos

2.1 Hipótesis

El quitosano en polvo funciona como bioadsorbente bajo condiciones óptimas de adsorción tales como: pH de la solución, masa del adsorbente, presencia de sales, entre otros; para tratar aguas residuales provenientes de la producción del colorante ácido carmínico.

2.2. Objetivos

2.2.1 Objetivo principal

Determinar las condiciones óptimas que permita obtener la máxima capacidad de adsorción del colorante ácido carmínico, con quitosano en polvo y evaluar la eficiencia de estas condiciones.

2.2.2 Objetivos específicos

- Determinar el pH óptimo de adsorción del ácido carmínico con quitosano en polvo.
- Determinar la masa óptima de biosorbente a pH óptimo.
- Determinar la cinética de adsorción a pH óptimo y masa óptima.
- Determinar las isothermas de adsorción y correlacionar con los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich, para elucidar el posible mecanismo del proceso de adsorción
- Evaluar el efecto de la presencia de sales en la adsorción del colorante ácido carmínico, con el adsorbente.
- Evaluar, en una muestra de efluente contaminado con ácido carmínico proveniente de su producción industrial, la eficiencia de las condiciones óptimas de adsorción determinadas.

III. Materiales y métodos

3.1 Infraestructura

El desarrollo experimental del estudio se llevó a cabo en los laboratorios de la Sección Química del Departamento de Ciencias Exactas, Facultad de Ciencias y Filosofía.

3.2 Materiales y equipos

3.2.1 Materiales de estudio

3.2.1.1 Biosorbente:

Se utilizó como biosorbente Quitosano en polvo: Chitosan Medium Molecular Weight Deacetylated chitin poly-co-glucosamin - Sigma Aldrich 448877 - Presentación de 250 g. Lote: STBF3507V - CAS: 9012-76-4 - Solubility: water, acid

3.2.1.2 Adsorbato:

Se utilizó como adsorbato el colorante ácido carmínico (ACICAR 41390).

3.2.2 Reactivos

- Cloruro de sodio p.a.
- Nitrato de calcio tetrahidratado p.a.
- Nitrato de sodio p.a.
- Alcohol comercial de 96°.
- Hidróxido de sodio p.a.
- Ácido clorhídrico concentrado.
- Solución Buffer pH 4.
- Solución Buffer pH 7.
- Solución Buffer pH 10.
- Agua destilada.

3.2.3 Materiales

- Vasos de (50, 100, 250, 500, 1000 y 2000 mL).
- Matraces Erlenmeyer (500 mL).
- Matraces volumétricos (25, 50, 100, 200, 500 y 1000 mL).
- Pipetas graduadas (1, 5, 10 mL).
- Pipetas volumétricas (5, 10, 25 y 50 mL).
- Micropipeta de 0,1-200 uL.
- Micropipeta de 100-1000 uL.
- Probeta graduada (50 y 100 mL).
- Placas petri de vidrio (10 cm diámetro).
- Balón Kjeldahl.
- Crisoles de porcelana.
- Embudos de vidrio.
- Baguetas de vidrio, espátulas de acero inoxidable.
- Propipeta.
- Celdas de cuarzo.
- Pastillas magnéticas.
- Jeringas de 3 mL.
- Filtro milipore 0,25 um.
- Papel filtro whatmann N°42.
- Parafilm, papel aluminio.
- Soportes universales, nueces, pinzas, anillos.
- Desecador de vidrio.
- Pissetas.
- Termómetro de mercurio (-20 a 110 °C).

3.2.4 Equipos

- Balanza analítica modelo SAR TE214S Marca Sartorius. Capacidad 210 g y resolución 0,1 mg
- Potenciómetro Orion 525. Marca Thermo Electron Corporation.

- Agitador magnético con plancha de calentamiento. Marca Velp Científica.
- Agitador-shaker Orbital, modelo n°3251/Innova 2100. Marca Lab-Line Instruments.
- Espectrofotómetro UV/Vis modelo 1240. Marca Shimadzu.
- Espectrofotómetro UV/Vis de microplacas. Marca Epoch.
- Microscopio Table Top modelo TM3000. Marca Hitachi.
- Espectrómetro de energía de dispersión de rayos X Quantax 70. Marca Bruker.
- Estufa. Marca Memmert
- Mufla, Vulcan A-550 NEY
- Digestor y destilador Kjeldahl
- Cronómetro

3.3 Método experimental

3.3.1 Preparación y cuantificación del adsorbato

El colorante ACICAR 41390 fue secado en una estufa a 60 °C por 24 horas. Posteriormente se procedió a realizar el análisis fisicoquímico del mismo y se determinaron los siguientes parámetros:

3.3.1.1 Determinación de pH:

A partir de una solución al 1 % de ácido carmínico se procedió a la medición del pH.

3.3.1.2 Determinación de la concentración de ácido carmínico en el ACICAR 41390, por el método de ensayo del Food Chemical Codex III:

En un papel aluminio, se pesaron 0,1 g de ACICAR 41390. Se trasvasaron a un matraz erlenmeyer de 500 mL, lavando con agua destilada (aproximadamente 70 mL). Se adicionaron 30 mL HCl 2 N y se digirió calentando en plancha hasta ebullición por 7 minutos. Se enfrió hasta 25 °C. Luego, con ayuda de un embudo, se vertió la solución en un matraz aforado de 1000 mL conteniendo aproximadamente 200 mL de agua destilada. Se lavó, con ayuda de una pisseta, el embudo y el matraz erlenmeyer con agua destilada y se enrasó. Finalmente, se

midió la Absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 494 nm. Con la absorbancia obtenida, se calculó el peso aproximado de la solución anterior que se requería para diluir en un matraz aforado de 200 mL y obtener una absorbancia en el rango de 0,2 – 0,25.

Luego se pesó la cantidad obtenida en un vaso de precipitado y se vertió en un matraz aforado de 200 mL, con ayuda de un embudo y lavando con agua destilada. Finalmente, se midió la absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 494 nm y se calculó la concentración del colorante.

3.3.1.3 Determinación de la humedad:

Se pesaron 1,5 g de ACICAR 41390. Se secó en estufa a 105 °C por 1 hora a peso constante. Se enfrió en un desecador. Finalmente, se pesó la placa con el colorante seco y se calculó el contenido de humedad del ACICAR 41390, por la diferencia de peso con la placa vacía.

3.3.1.4 Determinación del contenido de cenizas:

Se pesó 1 g de ACICAR 41390. Se calcinó en la mufla a 700 °C hasta la obtención de las cenizas (aproximadamente 4 horas). Luego, se enfrió en un desecador y se pesó el crisol con las cenizas.

Finalmente, se calculó el contenido de cenizas en el colorante, por la diferencia de peso con el crisol vacío.

3.3.1.5 Determinación del contenido de proteínas: Por el método Kjeldahl

Se pesó aproximadamente 1 g de ACICAR 41390 y se pasó a un balón Kjeldahl. Se añadieron 2 g de sulfato de cobre, 10 g de sulfato de sodio anhidro, 25 mL de ácido sulfúrico y unas perlas de vidrio.

Se colocó el balón en el digestor y se calentó hasta que la disolución estuvo completamente clara y se dejó por 30 minutos más a esa temperatura. Se enfrió y añadió 450 mL de agua para disolver completamente el colorante, se agregaron 50 mL de hidróxido de sodio 1:1, e inmediatamente se conectó el matraz a un sistema de destilación, al cual previamente se le colocó en la salida del refrigerante, un matraz Erlenmeyer de 500 mL, que contenía 50 mL de ácido bórico y unas gotas

del reactivo Shiro Tashiro como indicador. Se destiló hasta que pasó todo el amoníaco, que unas gotas de destilado no dieran alcalinidad al contacto con el papel tornasol, aproximadamente 300 mL. Finalmente, se retiró el matraz receptor, se tituló el destilado con ácido clorhídrico 0,1 N y se calculó.

Luego de realizados los análisis fisicoquímicos mencionados anteriormente, se prepararon soluciones stock de 2000 mg L⁻¹ y a partir de éstas se prepararon soluciones diluidas de diferentes concentraciones necesarias para el desarrollo del presente estudio. La cuantificación de las mismas se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV-visible, luego de la preparación de una curva de calibración.

Las fórmulas utilizadas para los cálculos efectuados se encuentran en el Anexo 1.

3.3.2 Caracterización del adsorbente

Debido a los ensayos preliminares previos al estudio de investigación presente se determinó trabajar con el Quitosano el polvo como bioadsorbente.

Bajo las siguientes características:

- Chitosan Medium Molecular Weight Deacetylated chitin poly-co-glucosamin. - Sigma Aldrich 448877.
- Presentación de 250 g.
- Lote: STBF3507V.
- CAS: 9012-76-4.
- Solubilidad: agua, ácido.

3.3.2.1 Espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX)

El análisis superficial y la determinación de la composición elemental del adsorbato antes y después de la adsorción del colorante, se realizó mediante la espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX), con un espectrómetro Brucker (Quantax 70).

3.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis morfológico se realizó mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM), a través de la microscopía de mesa, TM3000 (Hitachi). No se utilizó recubrimiento de oro para observar el adsorbente.

3.3.3 Experimentos de Adsorción

3.3.3.1 Determinación de Longitud de onda de máxima adsorción en función del pH.

A partir de la solución stock de 2000 ppm de AC, se prepararon 500 mL de una solución con una concentración de 50 ppm de colorante, y se dividió inicialmente en doce partes. Con ayuda de un potenciómetro y empleando HCl 0,1 M y NaOH 0,1 M se ajustaron los valores a pH de 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 5; 6; 7; 8; 8,5; 9 y 10.

Con la ayuda de un espectrofotómetro UV-Visible, se determinaron en el rango visible abarcando las longitudes de onda desde 400nm hasta 660nm de las dieciséis soluciones. En todos los casos se utilizó agua destilada con el pH ajustado correspondiente como blanco para cada valor de pH. Se obtuvo la longitud de onda de máxima absorbancia para cada uno y se calculó el promedio de las mismas.

3.3.3.2 Determinación de pH óptimo

Para estudiar la influencia del pH de la solución en la adsorción del colorante con quitosano, se realizaron experimentos a diversos pH entre 2 y 10, manteniendo tanto la concentración de colorantes (50 ppm) como la cantidad de bioadsorbente (100 mg) constantes. Para ajustar las soluciones preparadas de colorante AC se utilizó HCl 0,1 M y NaOH 0,1 M; así como para los blancos respectivos.

Se pesaron 100 mg de quitosano en polvo (previamente secado), en la cantidad necesaria para las distintas soluciones. A cada tubo se añadió 50 mL de las soluciones de 50 ppm de AC ajustadas a pH 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 5; 6; 7; 8; 8,5; 9 y 10. Se prepararon blancos ajustados a los mismos pH mencionados anteriormente.

Se dejaron en agitación por 48 horas, a una velocidad de 220 rpm. Luego, se decantó o filtró la solución y se determinó la concentración de colorante presente

en la solución a partir de las absorbancias halladas utilizando el espectrofotómetro UV-Visible a la longitud de onda determinada inicialmente para cada pH.

Se preparó una curva de calibración de las absorbancias versus concentración de ácido carmínico para determinar la cantidad de colorante remanente.

De estos resultados se seleccionó el pH óptimo de solución coloreada.

3.3.3.3 Determinación de masa óptima

Para estudiar la influencia de la masa del biosorbente en la adsorción del colorante se prepararon una serie de tubos conteniendo diversas cantidades de quitosano (5, 10, 25, 50, 75 y 100 mg). A estos se les agregó la solución de colorante, manteniendo su concentración, que para este caso fue de 500 ppm y el volumen de la solución de colorante (0,05 L) a pH óptimo.

Se dejaron en agitación por 48 horas, a una velocidad de agitación de 220 rpm. Luego, se decantó o filtró la solución y se determinó la concentración de colorante presente en la solución a partir de las absorbancias halladas a la longitud de onda de máxima absorción utilizando el espectrofotómetro UV-Visible y de la curva de calibración. De estos resultados se selecciona la masa óptima para el quitosano.

3.3.3.4 Determinación de las isotermas de adsorción

Para obtener las isotermas de adsorción se evaluó la capacidad de adsorción del colorante a diferentes concentraciones de solución y masas diferentes de adsorbente.

Se trabajó con 3 masas de quitosano diferentes (50, 75 y 100 mg) y con soluciones a distintas concentraciones (100, 200, 400, 800, 1000, 2000 ppm).

Se dejaron en agitación por 48 horas a una velocidad de agitación de 220 rpm. Luego, se decantó o filtró la solución y se determinó la concentración de colorante presente en la solución a partir de las absorbancias halladas a la longitud de onda de máxima absorción utilizando el espectrofotómetro UV-Visible y de la curva de calibración.

3.3.3.5 Cinética de adsorción

Se tomaron 1000 mL de solución de colorante a una concentración de 1000 ppm ajustado al pH óptimo en un vaso de precipitado de la misma capacidad. Y, utilizando un agitador magnético se llevó a agitación constante y uniforme. Se separó un volumen de 2 mL, correspondiente a la concentración de solución de colorante en el inicio o tiempo 0. Inmediatamente después, se agregaron 750 mg de quitosano en polvo previamente acondicionado (secado a 60 °C por 4 horas); y apenas entró el contacto completo con la solución de colorante se dio inicio a la evaluación en el tiempo, con ayuda de un cronómetro.

Se extrajeron volúmenes iguales (2 mL) de la solución en estudio cada cierto tiempo; la frecuencia establecida para la extracción fue de cada 30 segundos inicialmente hasta la cuarta extracción, luego de 3 minutos para la quinta y 5 minutos para la sexta, séptima y octava extracción, de 10 minutos para la novena y de 15 minutos para la décima y onceava. Luego se extrajeron con una frecuencia de 1 a 2 horas y media y finalmente hasta alcanzar el equilibrio en la adsorción.

Luego, se midió la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción para determinar la concentración de colorante presente en cada volumen extraído utilizando el espectrofotómetro UV-Visible y la curva de calibración.

3.3.3.6 Efecto de la presencia de sales

Para determinar la influencia de la presencia de sales en la adsorción del colorante con quitosano, se prepararon soluciones a partir de tres sales solubles en agua: nitrato de sodio, nitrato de calcio y cloruro de sodio a diferentes concentraciones 0,01 M; 0,05 M; 0,1 M; 0,5 M; donde el soluto fue la sal y el solvente la solución de 100 ppm de colorante a pH óptimo.

Se buscó adsorber el colorante con una masa de quitosano de 50 mg para todos los casos. Se dejaron en agitación por 24 horas, a una velocidad de agitación de 220 rpm. Luego, se decantó o filtró la solución y se determinó la concentración de colorante presente en la solución a partir de las absorbancias halladas utilizando el espectrofotómetro UV-Visible a las longitudes de onda máximas determinadas inicialmente para cada concentración de solución preparada.

3.3.3.7 Aplicación en una muestra de aguas residuales contaminadas con ácido carmínico.

Se probó la adsorción, con quitosano en polvo, del ácido carmínico en la muestra de efluente contaminado con este colorante proveniente de su producción industrial, bajo las condiciones de adsorción óptimas halladas en el estudio: a pH óptimo, masa óptima y tiempo necesario.

Luego, se filtró la solución y se determinó la concentración de colorante presente a partir de las absorbancias halladas utilizando el espectrofotómetro UV-Visible a la longitud de onda máxima determinada y de la curva de calibración.

3.3.3.8 Tratamiento de datos experimentales:

La evaluación de los datos obtenidos en los experimentos de Adsorción se realizó a través de la aplicación informática Excel, sistema de hojas de cálculo, que se utilizó para desarrollar las gráficas necesarias para las determinaciones antes mencionadas.

IV. Resultados

4.1 Caracterización y cuantificación del adsorbato

Para poder caracterizar bien el colorante de partida que se utilizó en este trabajo de investigación se realizaron los análisis de composición respectivos; obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 8: Resumen de análisis fisicoquímicos realizados al ACICAR 41390.

Análisis	Unidad	Resultado	Especificación del fabricante
pH (1% P/P)	-	2,38	-
Ácido carmínico	%	93,66	Mín. 90
Proteínas	%	0,31	Máx. 0,5
Cenizas	%	0,92	Máx. 1
Humedad	%	4,34	-

Los cálculos realizados para la obtención de estos resultados se pueden ver a detalle en el Anexo 1.

4.2 Caracterización del adsorbente

4.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX)

En las figuras 19 (a) y 19 (b), se aprecian las micrografías de barrido SEM de Quitosano a dos aumentos, en la 20 el mapeo elemental por análisis EDX y en la 21 el espectro.

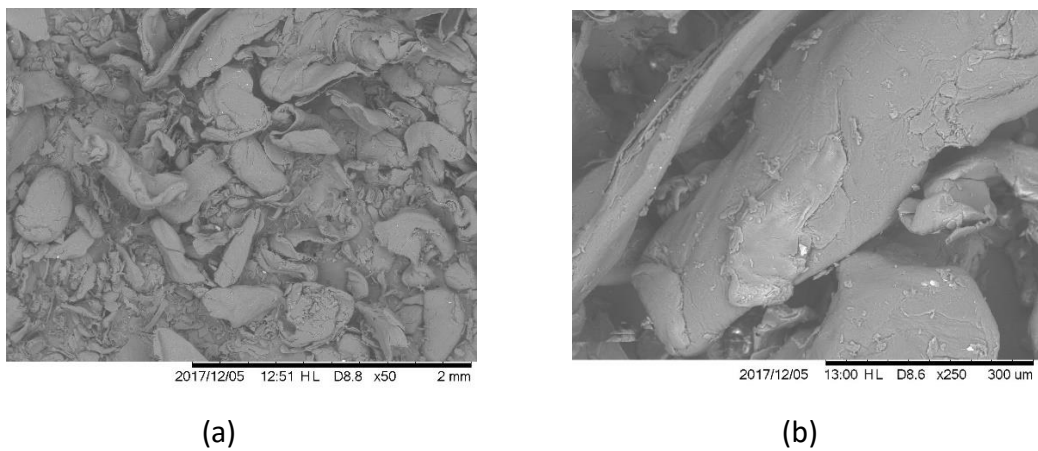
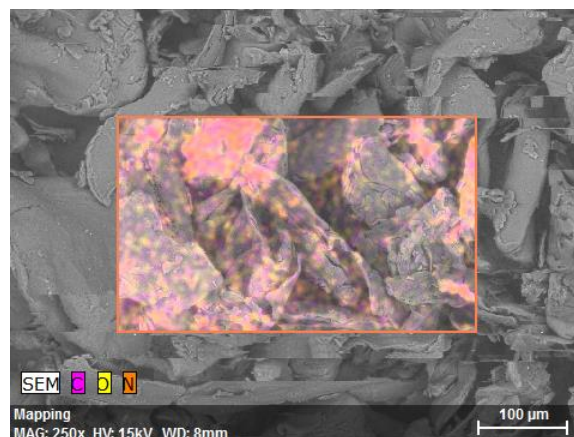
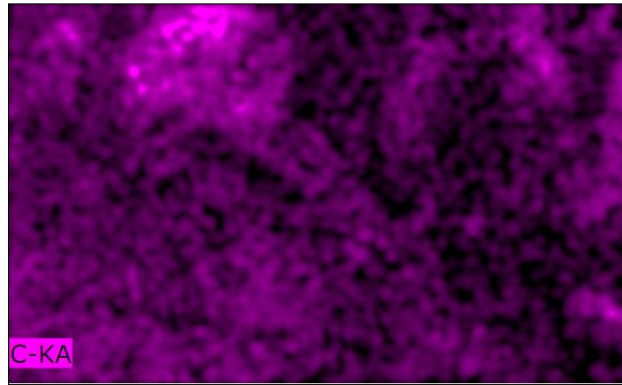
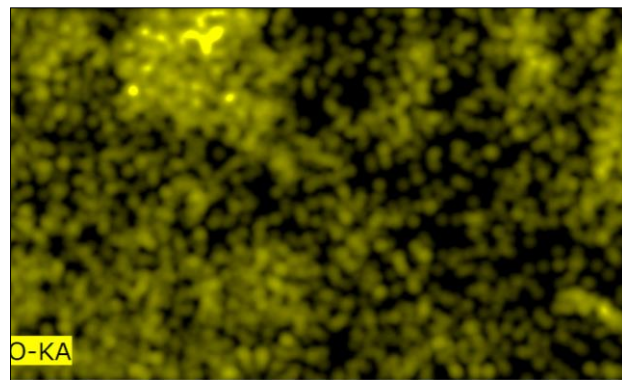


Figura N° 19: Micrografía SEM obtenidas a diferentes aumentos, a: 50x (a), 250x (b), para el bioadsorbente Quitosano en polvo.

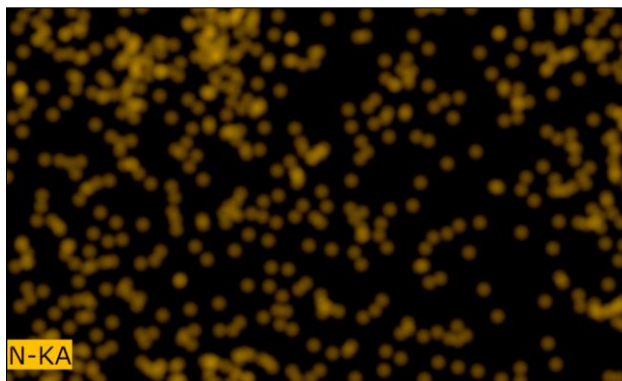




(b)



(c)



(d)

Figura N° 20: Mapeo elemental del material Quitosano en polvo, determinado, por análisis de energías dispersas de rayos X: a) Imagen SEM; b) C-KA; c) O-KA; d) N-KA.

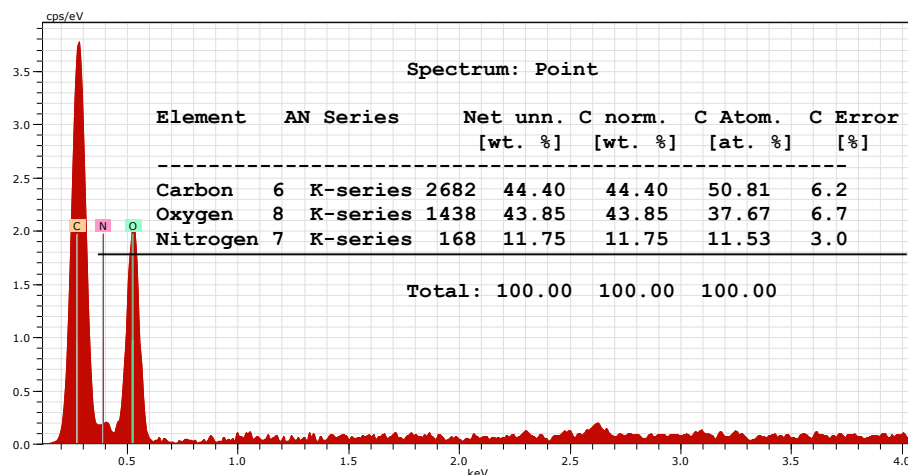


Figura N° 21: Espectro de Análisis EDX cuantitativo elemental

Las microscopias electrónicas de barrido (SEM) del quitosano en polvo, antes de la adsorción, con aumentos de 50x y 250x, muestran una morfología irregular, con rugosidades, poros y grietas en algunas zonas; así como, zonas más compactas, lisas y poco porosas, con bordes redondeados u ondeados en la superficie.

En el análisis elemental EDX en todas las micrografías de las figuras 20 y 21, el mapeo demuestra que la composición en porcentaje en peso del quitosano está constituida principalmente por los siguientes elementos, sin considerar el hidrógeno: C (44,40 %), O (43,85 %) y N (11,75 %).

4.3 Experimentos de Adsorción

4.3.1 Determinación de Longitud de onda de máxima Adsorción en función del pH.

En la Figura N° 22 se observa la variación de la absorbancia en relación a la longitud de onda para las soluciones a diferente pH. Entre pH 2 y 5,5, las absorbancias máximas se encuentran en el rango de longitud de onda de 491 y 494 nm; mientras que a pH 6, la absorbancia máxima ha tenido un desplazamiento en función de la longitud de onda alrededor de 500 nm; y a partir de pH 6,5, las absorbancias máximas se han desplazado a longitudes de onda desde 520 hasta 530 nm.

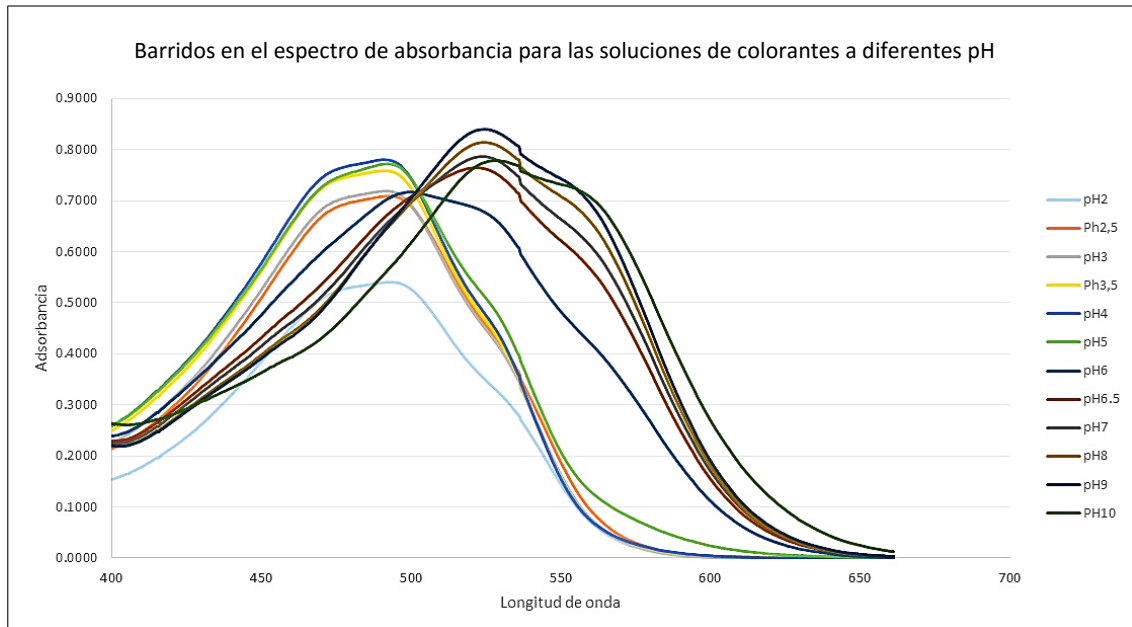


Figura N° 22: Barridos de adsorción en el espectro visible para las soluciones de ACICAR 41390 a diferentes pH a 22 ± 1 °C.

4.3.2 Determinación de pH óptimo

En la Figura N° 23, se observan los resultados obtenidos para determinar el pH óptimo de solución de colorante para la adsorción con quitosano en polvo. Este fue un pH de 4.0 (Ver anexo 2).

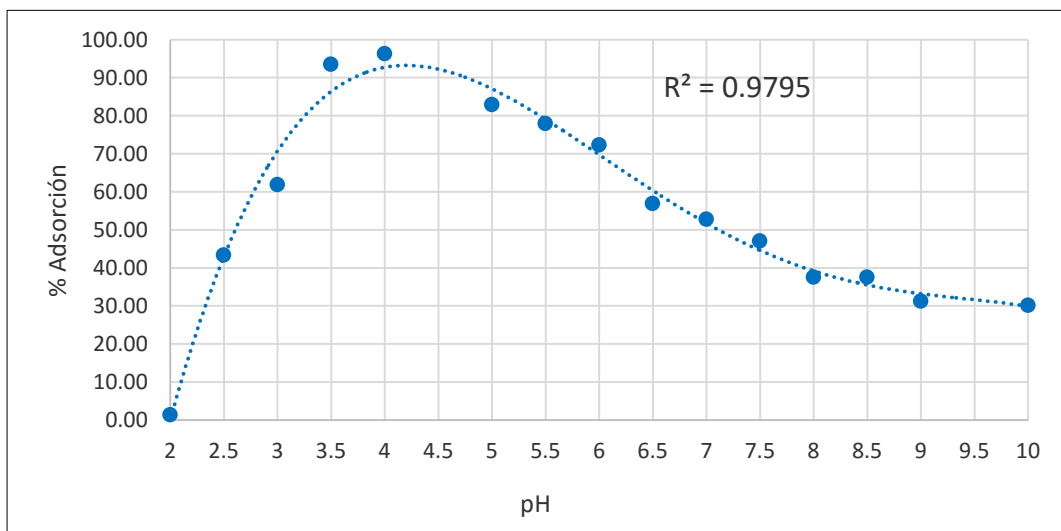


Figura N° 23: Efecto del pH en la adsorción del AC con Quitosano en polvo. 100 mg de Quitosano, volumen 50 mL, [AC] 50 mg L^{-1} , 220 rpm por 48 horas a 22 ± 1 °C.

4.3.3 Determinación de masa óptima

En la Figura N° 24, se pueden observar los resultados obtenidos para determinar la masa óptima de adsorbente quitosano en polvo, la cual fue 0,075 g, para la adsorción del colorante de la solución. (Ver anexo 2).

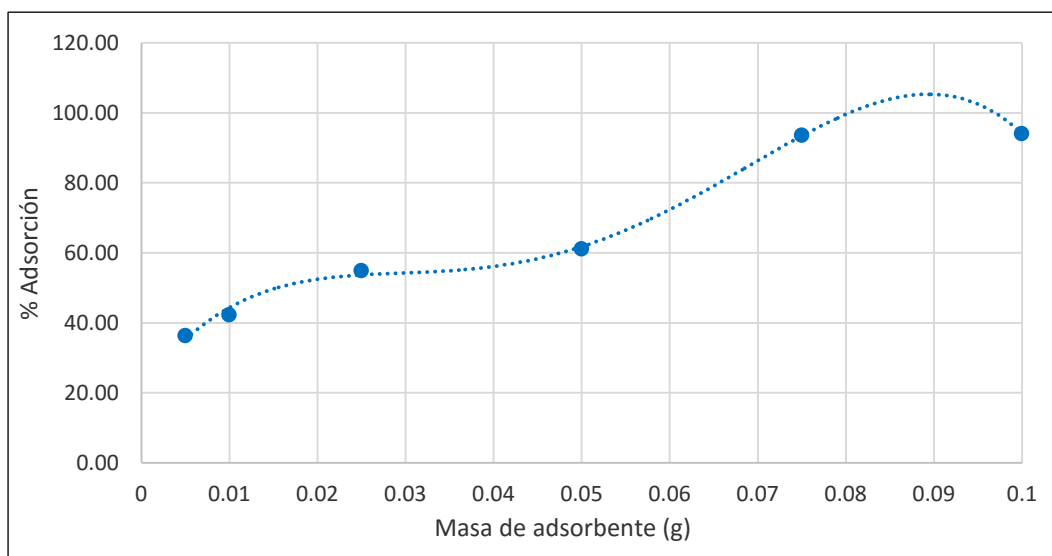


Figura N° 24: Masa óptima para la adsorción del AC con el quitosano en polvo en porcentaje de adsorción. Volumen 50 mL, [AC] 500 mg L⁻¹ a 220 rpm por 48 Horas y a 22 ± 1 °C.

4.3.4 Isotermas de adsorción del colorante

Evaluación de la capacidad de adsorción del adsorbato, ácido carmínico, a diferentes concentraciones y masas de adsorbente, quitosano en polvo. Las isotermas de adsorción muestran la dependencia de la capacidad de adsorción con respecto a las variables antes mencionadas (Ver Anexo 3).

En la figura 25 se muestra la variación de la capacidad de adsorción (q_e) con respecto a la concentración del colorante AC en el equilibrio.

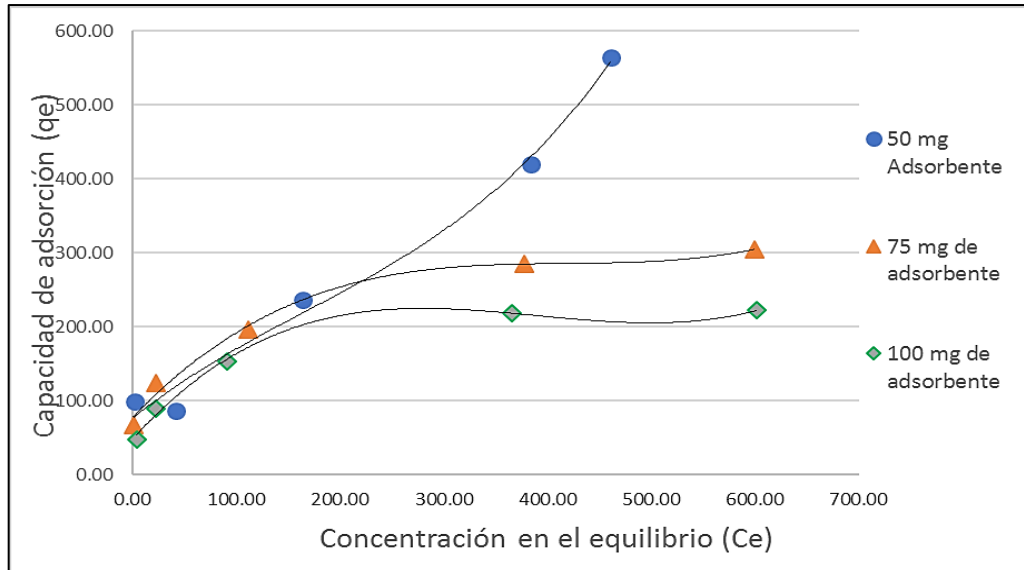


Figura N° 25: Adsorción del colorante AC a diferentes concentraciones y masas con el Quitosano en polvo. Volumen 50 mL, [AC] variable (100, 200, 400, 800 y 1000 mg L⁻¹) a 220 rpm por 48 Horas y 22 ± 1 °C.

4.3.4.1 Linearización de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson

En la figura 26, la linearización de la isoterma de Langmuir; para las isothermas de Freundlich los resultados se muestran en la figura 27. Asimismo, en la figura 28, la linearización de la isoterma de Redlich-Peterson, que relaciona las dos isothermas anteriores. Los parámetros para los tres modelos se resumen en las tablas 9 y 10 (Ver anexo 4).

Tabla 9: Parámetros de Langmuir para las soluciones de ácido carmínico adsorbidas con 50 mg, a 75 mg y 100 mg de quitosano en polvo.

Masa de adsorbente (mg)	50	75	100
K_L (L/mg)	0.0054	0.0297	0.0315
C_o nominal (mg/L)	R_L		
100	0.65	0.25	0.24
200	0.48	0.14	0.14
400	0.31	0.08	0.07
800	0.19	0.04	0.04
1000	0.16	0.03	0.03

Tabla 10: Parámetros de los modelos de Isotermas de adsorción Langmuir y Freundlich.

Resumen del estudio de equilibrio de las Isotermas de Adsorción								
Masa de adsorbente	Isotermas de Adsorción	Parámetros de equilibrio						R ²
50mg	Langmuir	q _{máx} (mg/g)	666.67	K _L (L/mg)	0.0054			0.7156
	Freudlich	K _F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	5.86	nF	3.29	1/nF	0.3038	0.6863
	Redlich-Peterson	β	0.035	K _{RP} (L/g)	-0.25	α _{RP} (L/g)	-0.9847	0.9833
75mg	Langmuir	q _{máx} (mg/g)	312.50	K _L (L/mg)	0.0297			0.9916
	Freudlich	K _F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	6.15	nF	4.19	1/nF	0.2384	0.9891
	Redlich-Peterson	β	0.775	K _{RP} (L/g)	56.18	α _{RP} (L/g)	0.7640	0.9987
100mg	Langmuir	q _{máx} (mg/g)	232.56	K _L (L/mg)	0.0315			0.9979
	Freudlich	K _F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	4.54	nF	3.15	1/nF	0.3173	0.981
	Redlich-Peterson	β	0.935	K _{RP} (L/g)	9.43	α _{RP} (L/g)	0.0613	0.9984

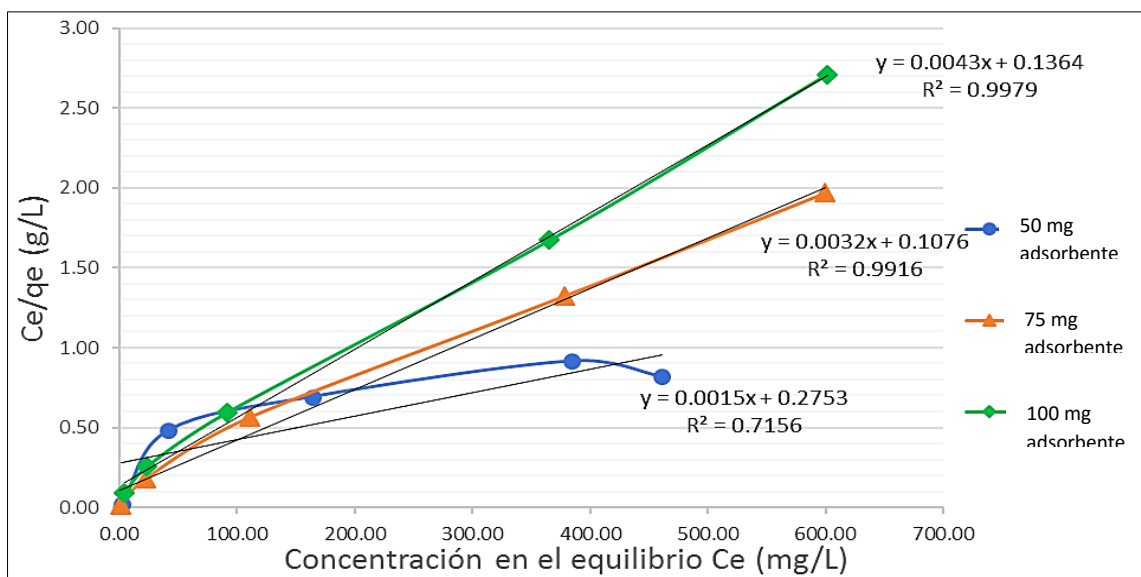


Figura N° 26: Linearización de Langmuir para la adsorción de AC con Quitosano en polvo; con 50, 75 y 100 mg de Quitosano en polvo. Volumen 50 mL, a 220 rpm por 48 horas, pH 4.0 y a 22 ± 1 °C.

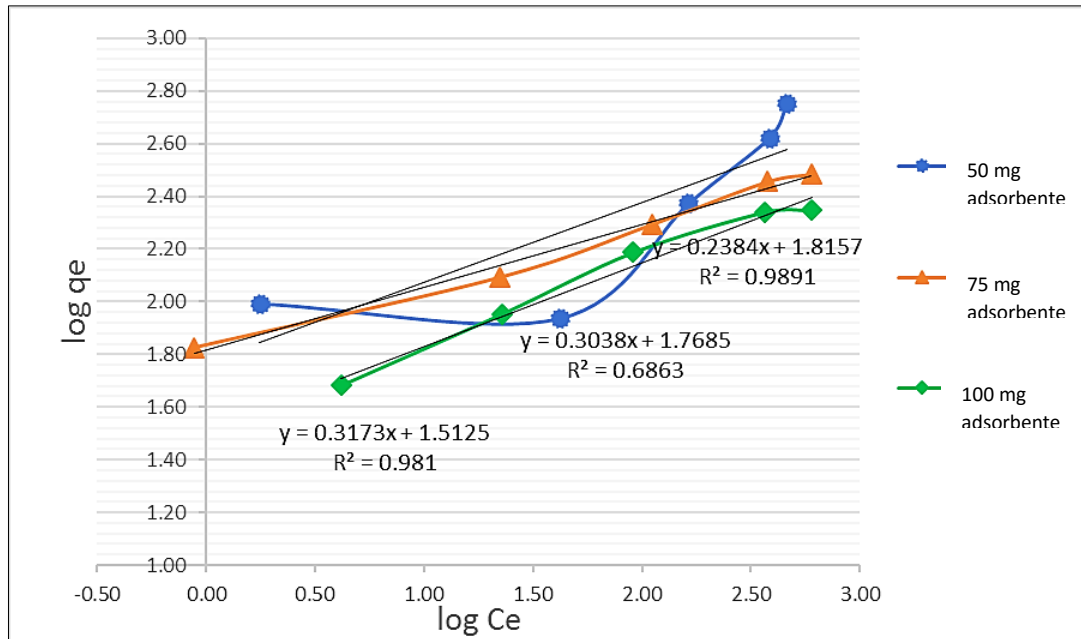


Figura N° 27: Linearización de Freundlich para la adsorción de AC; con 50, 75 y 100 mg de quitosano en polvo. Volumen 50 mL, a 220 rpm por 48 horas, pH 4.0 y a 22 ± 1 °C.

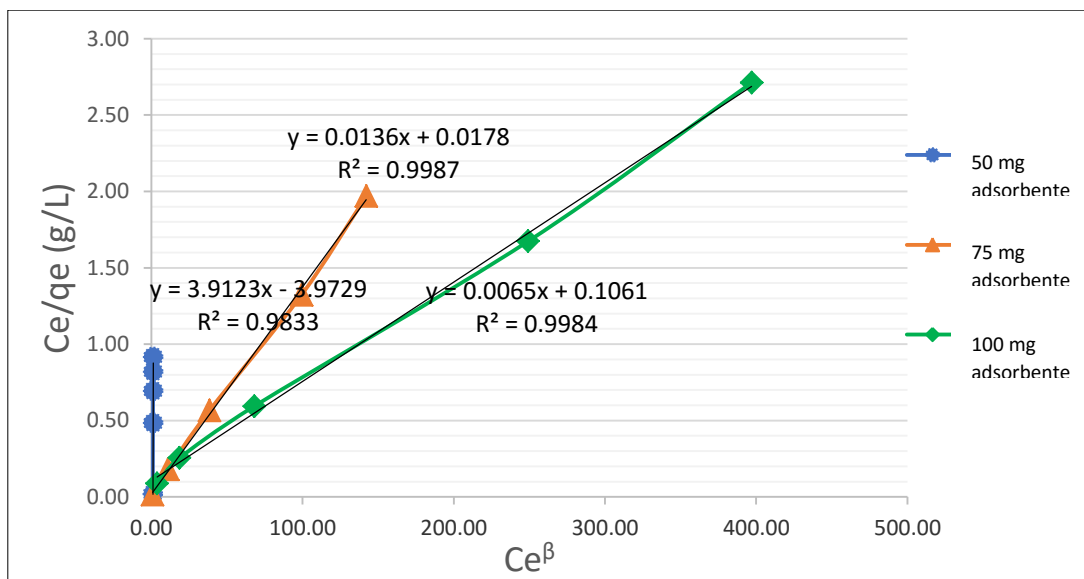


Figura N° 28: Linearización de Redlich-Peterson para la adsorción de AC; con 50, 75 y 100 mg de Q en polvo. Volumen 50 mL, a 220 rpm por 48 Horas, pH 4.0 y a 22 ± 1 °C.

4.3.5 Cinética de adsorción

En la figura 29, se muestran los resultados obtenidos del estudio cinético para la adsorción del tiempo de contacto con el colorante AC con el biosorbente quitosano en polvo en base a su capacidad de adsorción en cinética (q). El detalle de estos resultados se incluye en el anexo 5.

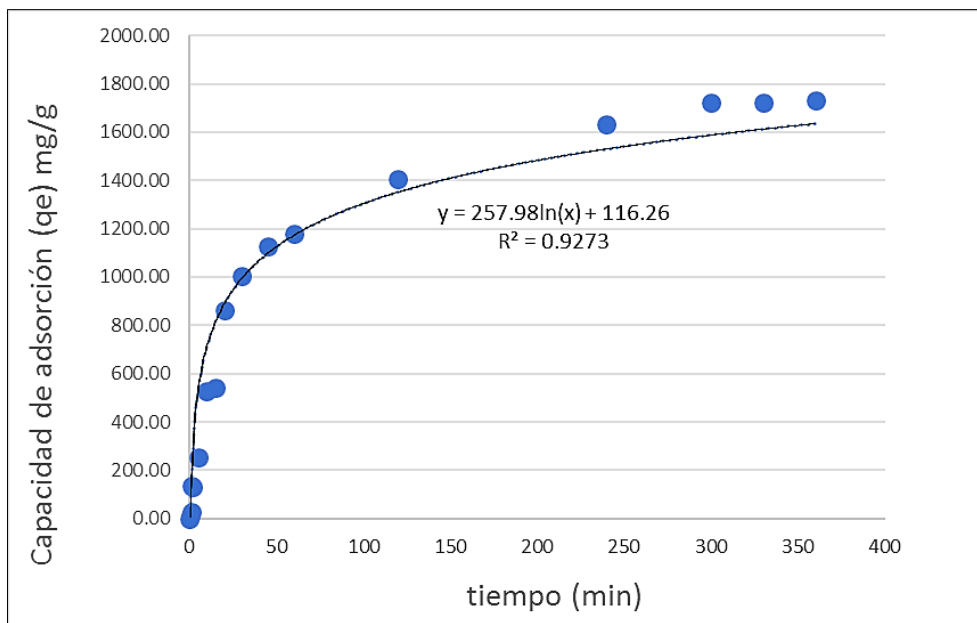


Figura N° 29: Capacidad de Adsorción del colorante AC con Q en polvo en función del tiempo. Volumen 1000 mL, [Ácido carmínico] \cong 1000 mg L⁻¹ y 50 mg de quitosano en polvo en agitación magnética constante por 6 horas y a 22 \pm 1 °C.

4.3.5.1 Linearización del modelo de pseudo primer y segundo orden.

En la Figura N° 30 y 31 se muestran los resultados de los modelos cinéticos que siguen la adsorción del ácido carmínico con quitosano en polvo.

En la tabla 11 se encuentran los parámetros de los modelos estudiados. Los detalles de estos resultados se incluyen en el Anexo 5.

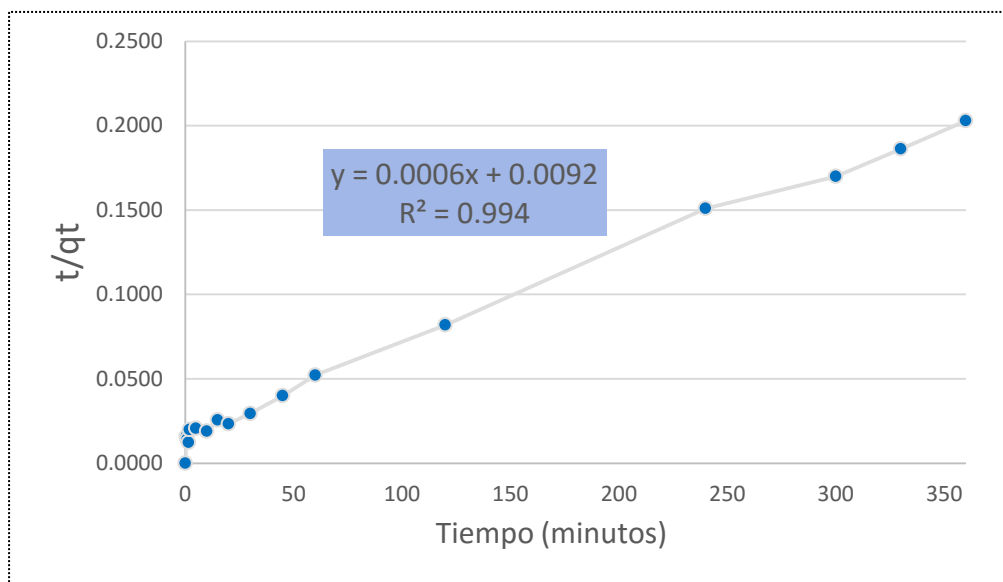


Figura N° 30: Estudio cinético de pseudo primer orden del biosorbente Q en polvo en la adsorción del AC. Volumen 1000 mL, $[AC] \cong 1000 \text{ mg L}^{-1}$ y 500 mg de quitosano en polvo en agitación magnética constante 360 minutos (6 Horas) y a $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

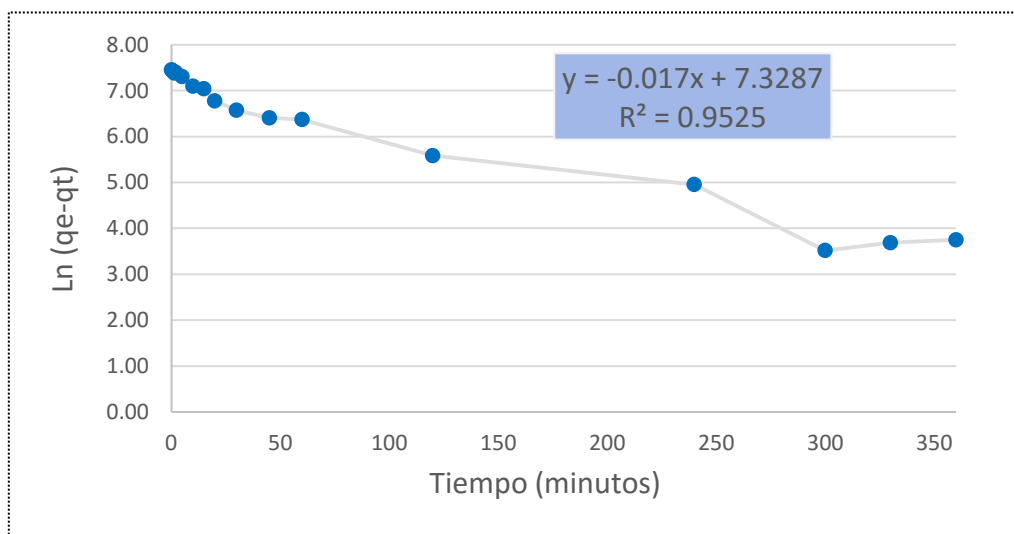


Figura N° 31: Estudio cinético de pseudo segundo orden del biosorbente Q en polvo en la adsorción del colorante AC. Volumen 1000 mL, $[AC] \cong 1000 \text{ mg L}^{-1}$ y 500 mg de quitosano en polvo en agitación magnética constante por 360 minutos y a $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 11: Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para el biosorbente Q en polvo en la adsorción del colorante AC.

	R^2	$-K_1$ ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	
MODELO DE PSEUDO PRIMER ORDEN	0,9525	-0,039	1523	
	R^2	q_e (mg g^{-1})	$K_2q_e^2$ ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
MODELO DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN	0,994	1666,66	108,70	0.000039

4.3.6 Efecto de la presencia de sales

En la Figura N° 32 se muestran los resultados obtenidos para la adsorción de ácido carmínico con quitosano en polvo en presencia de sales. Los detalles de estos resultados se incluyen en el Anexo 6.

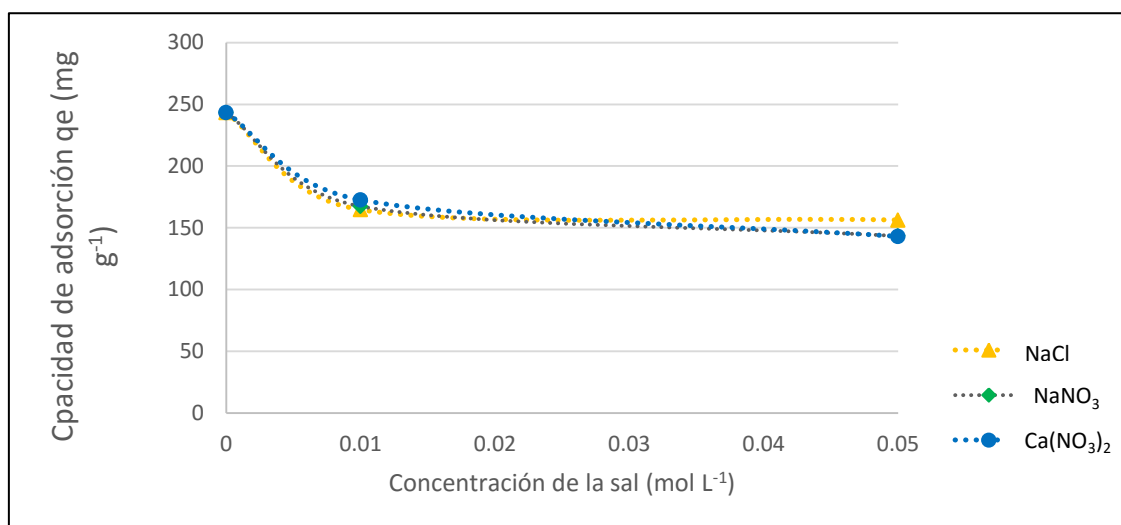


Figura N° 32: Efecto de la presencia de sales en la adsorción de AC con quitosano en polvo. NaCl, NaNO₃, Ca(NO₃)₂; 0,01 M y 0,05 M. Volumen 50 mL, a 220 rpm por 48 horas, pH 4.0 y a 22 ± 1 °C

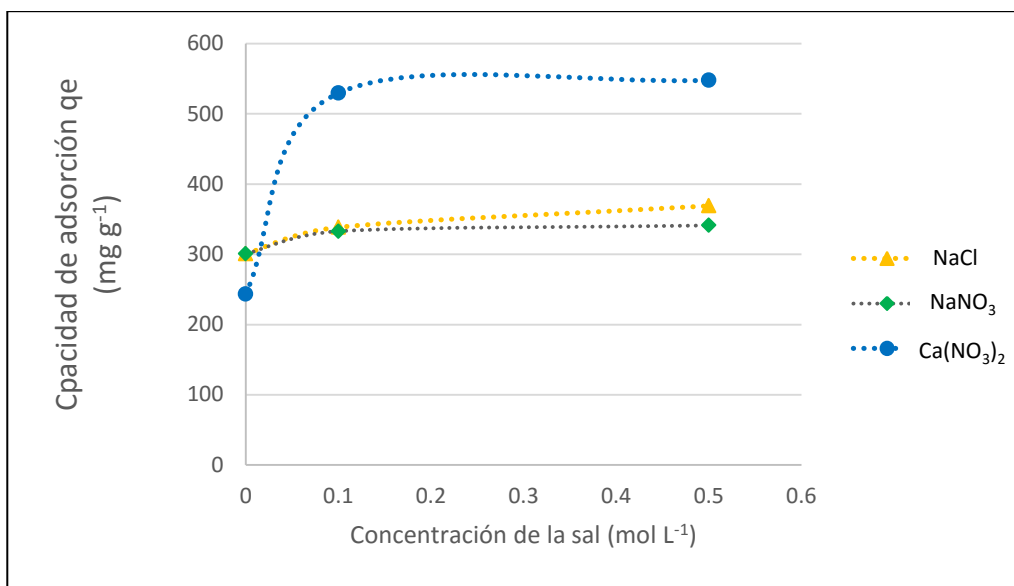


Figura N° 33: Efecto de la presencia de sales en la adsorción de AC con quitosano en polvo. NaCl, NaNO₃, Ca(NO₃)₂; 0,1 M y 0,5 M. Volumen 50 mL, a 220 rpm por 48 horas, pH 4.0 y a 22 ± 1 °C.

4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX) del Quitosano después de la adsorción del colorante AC

En las figuras 34a y 34b se aprecian las micrografías de barrido SEM de quitosano después de la adsorción del colorante AC en una solución de 100 ppm, obtenidas a cinco aumentos, en la 35 los mapeos elementales por análisis EDX y en la 36 los espectros.

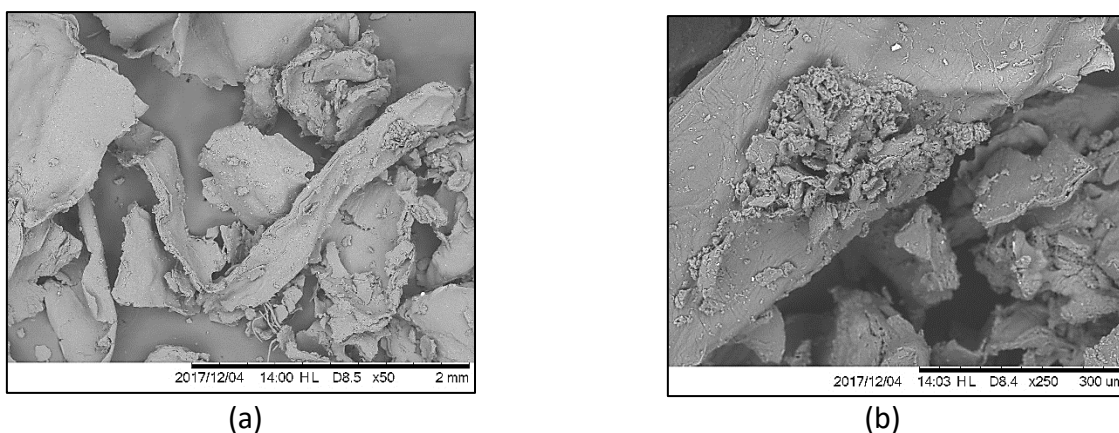
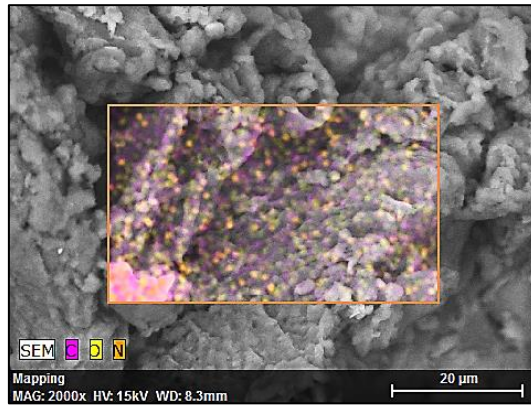
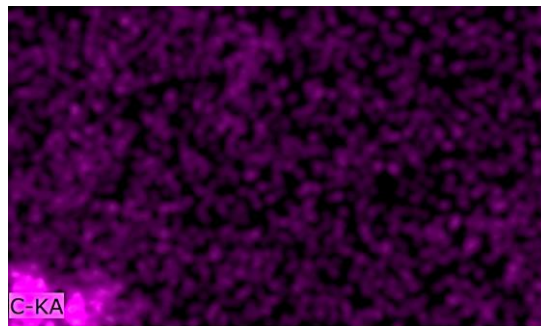


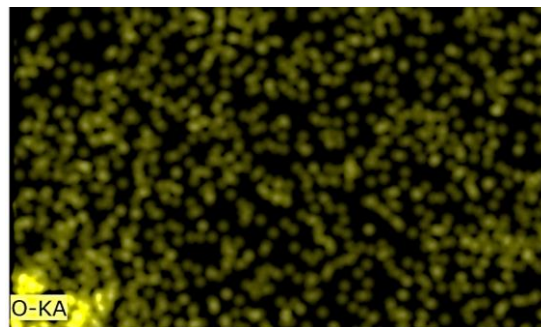
Figura N° 34: Micrografía SEM obtenidas a diferentes aumentos: 50x (a) y 250x (b) del bioadsorbente quitosano en polvo luego de adsorber AC de una solución de 100 ppm.



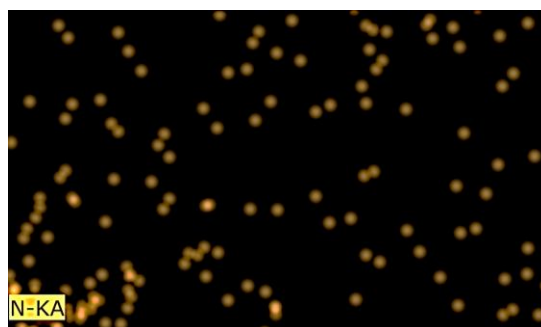
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura N° 35: Mapeo elemental del material Quitosano en polvo luego de la adsorción del AC en una solución de 100 ppm, determinado por análisis de energías dispersas de rayos X: a) Imagen SEM; b) C-KA; c) O-KA; d) N-KA.

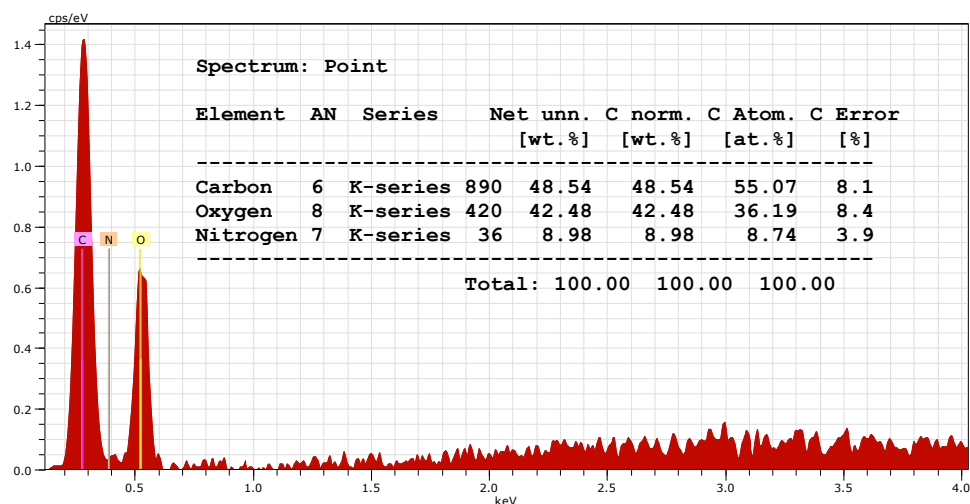
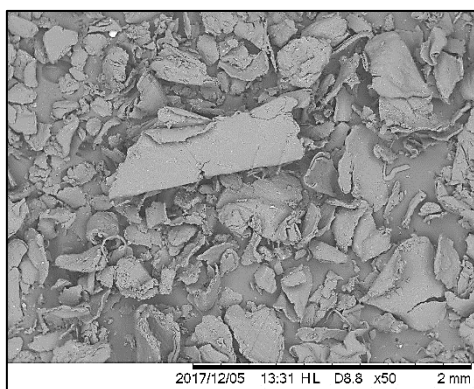
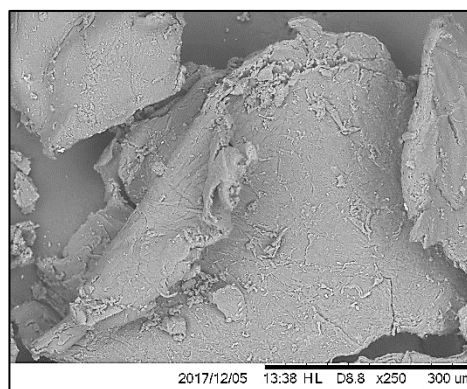


Figura N° 36: Espectro de Análisis EDX cuantitativo elemental del Q en polvo luego de la adsorción del AC en una solución de 100 ppm

En las figuras 37a y 37b se aprecian las micrografías de barrido SEM de Quitosano después de la adsorción del colorante AC en una solución de 600 ppm, obtenidas a cinco aumentos, en la 38 los mapeos elementales por análisis EDX y en la 39 los espectros.

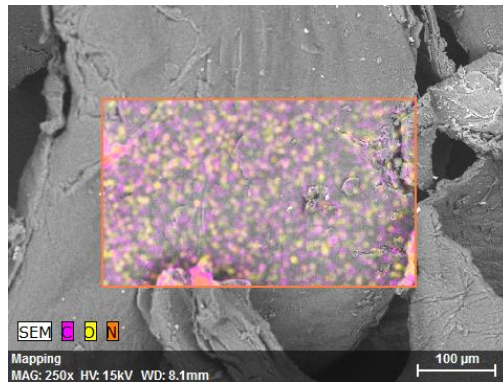


(a)

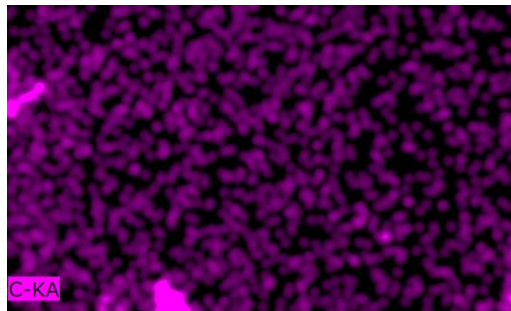


(b)

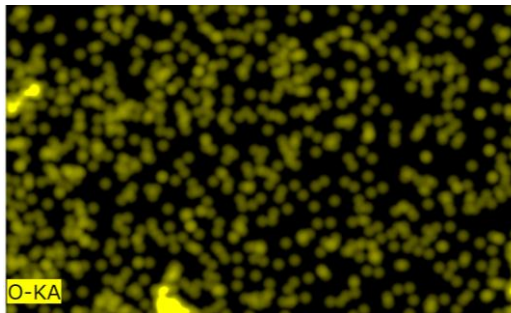
Figura N° 37: Micrografía SEM obtenidas a diferentes aumentos: 50x (a) y 250x (b) del bioadsorbente quitosano en polvo luego de adsorber AC de una solución de 600 ppm.



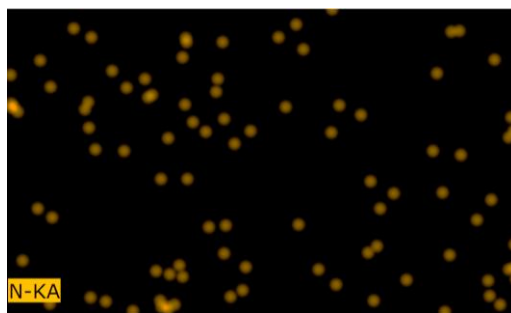
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura N° 38: Mapeo elemental del material Quitosano en polvo luego de la adsorción del AC en una solución de 600 ppm, determinado por análisis de energías dispersas de rayos X: a) Imagen; b) C-KA; c) O-KA; d) N-KA.

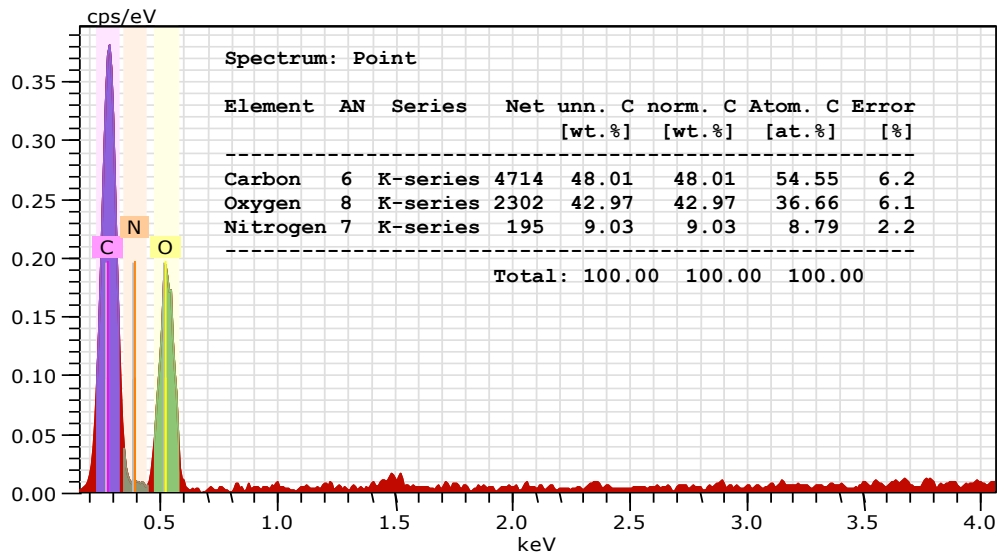
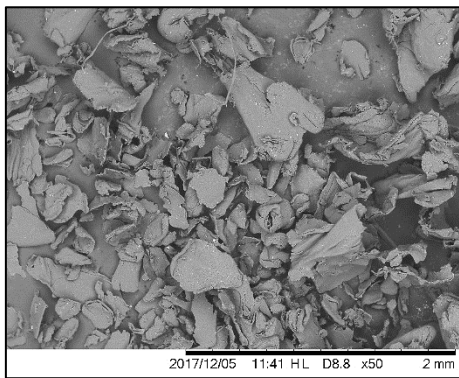
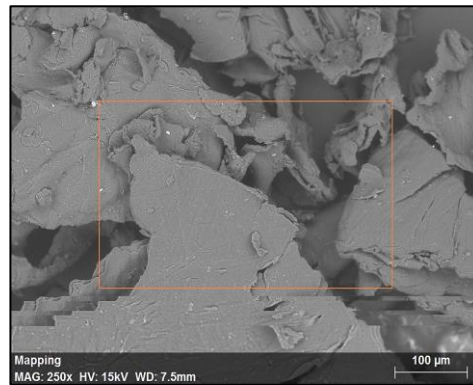


Figura N° 39: Espectro de Análisis EDX cuantitativo elemental del Q en polvo luego de la adsorción del AC en una solución de 600 ppm

En las figuras 40a y 40b se aprecian las micrografías de barrido SEM de Quitosano después de la adsorción del colorante AC en una solución de 2000 ppm, obtenidas a cinco aumentos, en la 41 los mapeos elementales por análisis EDX y en la 42 los espectros.

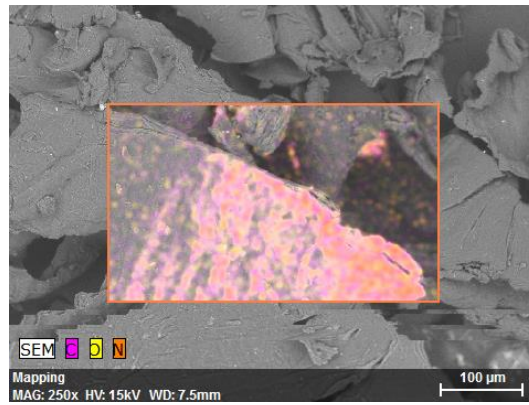


(a)

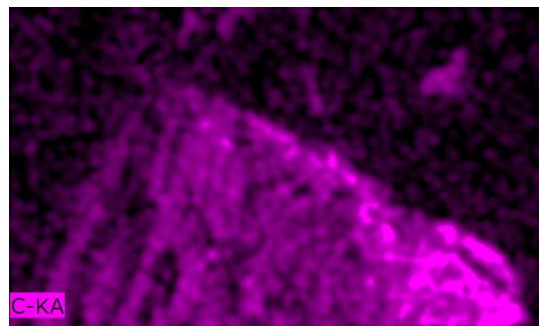


(b)

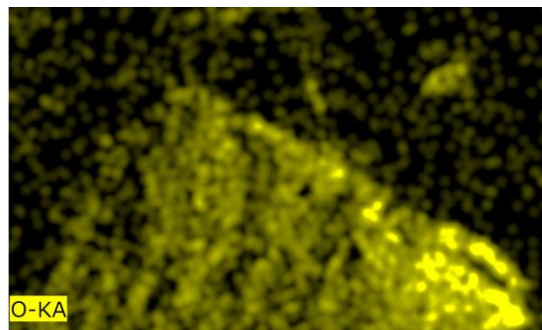
Figura N° 40: Micrografía SEM obtenidas a diferentes aumentos: 50x (a), 250x (b) del bioadsorbente quitosano en polvo luego de adsorber AC de una solución de 2000 ppm.



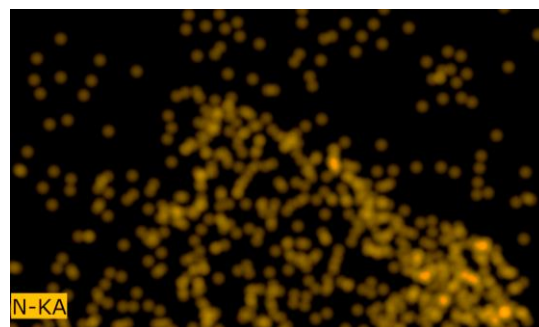
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura N° 41: Mapeo elemental del material quitosano en polvo luego de la adsorción del AC en una solución de 2000 ppm, determinado por análisis de energías dispersas de rayos X: a) Imagen; b) C-KA; c) O-KA; d) N-KA.

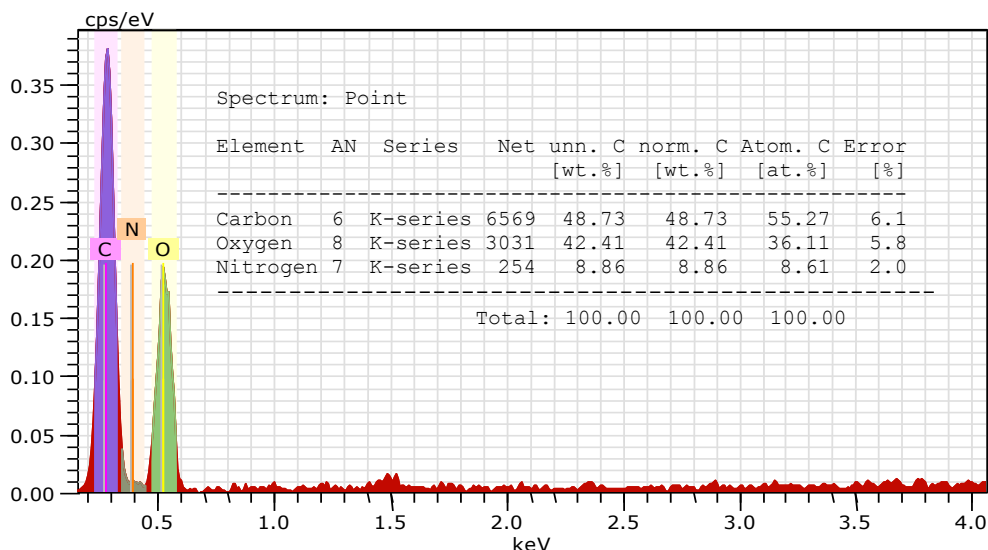


Figura N° 42: Espectro de Análisis EDX cuantitativo elemental del Q en polvo luego de la adsorción del AC en una solución de 2000 ppm

4.5 Evaluación de la eficiencia de adsorción en una muestra de efluente contaminado con ácido carmínico.

En la tabla 12 se muestran los resultados obtenidos de la evaluación de la eficiencia de adsorción en una muestra de efluente contaminado con ácido carmínico proveniente de su producción industrial en las condiciones óptimas de adsorción de ácido carmínico con quitosano en polvo, determinadas en el presente estudio, es decir, a pH 4, a diferentes masas, incluyendo la óptima de 75 mg y en un tiempo de 6 horas.

Tabla 12: Resultados de la evaluación de la eficiencia de adsorción con quitosano en polvo en una muestra de efluente contaminado con ácido carmínico, bajo las condiciones óptimas de adsorción determinadas en el estudio.

pH inicial	λ (nm)	Co AC (ppm)	$W_{nominal}$ (g)	W_{prom} (g)	C_{prom}	Adsorción (%)	q_e (mg/g)
4	490.0	309.06	0.075	0.0758	19.31	93.75	191.13
			0.1	0.1017	22.97	92.57	140.72

V. Discusión de resultados

Los resultados obtenidos de la caracterización del adsorbato nos indican que el ACICAR 41390 tiene un pH de 2,38 al 1% (P/P) y 4,34 % de humedad. El contenido de ácido carmínico en el colorante analizado es de 93,66 %, el de proteínas de 0,31 % y 0,92 % de cenizas. Lo cual corresponde a las especificaciones de la ficha técnica del fabricante y sirve para utilizarlo como adsorbato en el estudio.

Los análisis EDX y las micrografías obtenidas por microscopía de barrido electrónica SEM del quitosano en polvo (figuras 20a y 20b) muestran una morfología irregular, rugosidades, y diversos poros en algunas zonas de su estructura, lo cual le permite tener más área superficial generando así mayor contacto entre la solución de colorante con el biosorbente. Esta distribución poco homogénea del quitosano se debe a las diversas ramificaciones propias de este polisacárido. Asimismo, en las micrografías EDX, luego del contacto del quitosano con las soluciones de colorante (figuras 35, 38 y 41), se aprecia una morfología más lisa y compacta, donde las grietas y cavidades presentes en el quitosano original han sido rellenadas hasta la saturación, lo que demuestra que efectivamente hubo adsorción.

En el análisis elemental EDX y en el espectro de las figuras 21 y 22, el mapeo demuestra que la composición elemental del quitosano en polvo (expresada en % en peso, sin considerar el hidrógeno) previo a la adsorción está constituida principalmente por los siguientes elementos: 44,40 % de Carbono (C), 43,85 % de Oxígeno (O) y 11,75 % de Nitrógeno (N). Luego de la adsorción (figuras 36, 37, 39, 40, 42 y 43) se logran identificar los mismos elementos (C, N y O); sin embargo, se evidencia una variación en su composición, donde el porcentaje de C aumentó a 48,01 %, mientras que el de O y N disminuyeron a 42,97 % y a 9,03 %, respectivamente. Esto se debe a que el colorante adsorbido, el ácido carmínico, está compuesto únicamente por C, H y O; y que con su fórmula molecular $C_{22}H_{20}O_{13}$, nos indica que por cada molécula de ácido carmínico adsorbida, el carbono aumentará 1,7 veces por cada oxígeno; ya que el ratio C:O en la fórmula es 22:13, casi 2:1. Entonces, es de esperarse, encontrar más carbono que oxígeno y que el nitrógeno disminuya porque el colorante adsorbido no posee este elemento en su composición.

Además, a pesar de la diferencia en la concentración del colorante en las soluciones adsorbidas (100 ppm, 600 ppm y 2000 ppm), la composición elemental del quitosano luego de la adsorción de cada una de éstas fue similar; es decir que, no hubo diferencia significativa en el porcentaje de carbono en el quitosano y que la concentración del adsorbato no influye si éste se encuentra sobre los 100 ppm en la solución, lo cual está directamente relacionado con la saturación del adsorbente.

Se observó que la longitud de onda de máxima absorción varía a distintos pH de solución de colorante, lo cual se muestra en la figura 23. Alrededor de pH 2 a 5,5 la longitud de onda se encuentra en el rango de 490 y 494 nm; mientras que en el rango de pH 6 a 10 está en el rango de 500 y 530 nm. Esta variación se debe a la inestabilidad aromática de la estructura del ácido carmínico, antraquinona que en medio acuoso a pH inferior a 4 posee una coloración de anaranjado a amarillo, entre pH 5-6 una coloración roja y sobre pH 6 una coloración púrpura; debido a la resonancia generada en sus anillos aromáticos por la pérdida de protones de los grupos auxóchromos que contiene.

La estructura molecular del ácido carmínico se caracteriza por presentar como grupos funcionales cuatro grupos hidroxilos, un carboxilo (auxóchromos) y un metilo; mientras que el quitosano contiene grupos amino, acetilamino e hidroxilo primarios y secundarios.

Debido a sus estructuras, la adsorción del ácido carmínico por el quitosano podría deberse a mecanismos físicos (fisorción), puentes de hidrógeno o electrostáticos como son las fuerzas de Van der Waals. Éste último mecanismo se puede dar debido a la constante de acidez K_a del quitosano, que al encontrarse protonado, a pH inferiores a 6, lo convierte en un poderoso adsorbente de iones cargados negativamente, como es el ácido carmínico en su forma aniónica a pH 4 ácido; sin embargo, al aumentar el pH, disminuye la proporción de grupos amino protonados y oxidrilo que intervienen en la adsorción. Estos grupos, además, desestabilizan los anillos aromáticos del adsorbato al interactuar con sus grupos auxóchromos (-COOH y -OH), lo cual contribuye a la decoloración de las soluciones de ácido carmínico.

Los resultados mostraron que la máxima adsorción del colorante ácido carmínico, se produjo a pH 4; con una capacidad de adsorción de 21,78 mg/g y una eficiencia de 96,33 %, lo cual se visualiza en la figura 24.

En la figura 25 se observa que la cantidad de colorante adsorbida cambia con la masa de bioadsorbente. Con las masas de quitosano evaluadas: 5, 10, 25, 50, 75 y 100 mg, se obtuvieron porcentajes de adsorción de 36,38; 42,33; 54,92; 61,13; 94,02 y 93,64 % respectivamente; entonces, la eliminación de color se optimiza con masas de quitosano de 75 mg, alcanzando una capacidad de adsorción de 368,48 mg/g, con un porcentaje de adsorción de 94,02 %. También se puede verificar que no hay diferencias sustanciales entre los procesos con 75 mg y 100 mg; por lo que se infiere que a estas condiciones un gasto extra de adsorbente, superior a 75 mg, no mejorará el proceso.

Con los parámetros que se muestran en las tablas 9 y 10, obtenidos a partir de la linearización de los modelos de isothermas de adsorción Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson, que se observan en la figura 27, 28 y 29; se demuestra que la saturación se alcanza con una capacidad de adsorción en el equilibrio de 312,5 mg/g, con 75 mg de adsorbente, respectivamente a pH 4. Estos valores revelan que el quitosano tiene una buena capacidad para adsorber el ácido carmínico de soluciones acuosas; debido a que estos resultados se encuentran dentro del rango de capacidad de adsorción máxima obtenida de 623 y 261 mg/g a pH 3 y 6, respectivamente; según la investigación de Rios Donato, et al, "Cinética y termodinámica de la adsorción del colorante rojo 40 de disoluciones acuosas ácidas utilizando un novedoso sulfato de quitosano" [48]; sin embargo, la adsorción del ácido carmínico, en el presente estudio, no ha requerido la modificación del quitosano en comparación con el estudio en mención.

Asimismo, los datos del equilibrio de adsorción del colorante ácido carmínico son bien descritos por los modelos de Langmuir y Freundlich, dado que los valores de coeficiente de correlación, para masas de 75 y 100 mg, son superiores a $R^2 = 0,98$; se observó que el proceso de adsorción puede producirse a nivel de monocapa en centros activos homogéneos y energéticamente equivalentes sobre la superficie de quitosano; considerando el modelo de Langmuir y/o a nivel de multicapa en sitios de la superficie energéticamente heterogéneos como supone Freundlich. En ambos modelos

matemáticos, se observa que el R^2 con 50 mg de quitosano en polvo, es inferior; como se puede observar en la tabla 9.

Todos los valores del parámetro de Langmuir (R_L), que se muestran en la tabla 10, en el rango de concentración inicial utilizado en el estudio del equilibrio de adsorción, son cercanos a 0, lo que indica un caso de adsorción muy favorable. Asimismo, los valores de la constante de Freundlich ($1/n_F$), de la tabla 9, que también son cercano a 0, indican una adsorción muy favorable e intensa.

En la figura 29 se muestra la linearización de la isoterma de Redlich-Peterson que incorpora las características de las isothermas Langmuir y Freundlich. Los valores de β obtenidos a partir de esta isoterma tienden a 1 lo que determina homogeneidad de la superficie, de esta manera, le asigna preferencia a la isoterma de Langmuir, como modelo que describe mejor el proceso de adsorción.

En la figura 30 se observa la cinética de adsorción del ácido carmínico en el quitosano, donde el 80 % del colorante se logra adsorber en un período de 4 horas, y el tiempo en el que se alcanzó el equilibrio fue de 6 horas. Esta cinética se ajusta al modelo de pseudo segundo orden, como se puede apreciar en la tabla 11, con un elevado coeficiente de correlación de 0,994; sin discriminar la cinética por pseudo primer orden, con un coeficiente de correlación de 0,9525.

Las figuras 33 y 34 grafican el efecto de la presencia de sales en la adsorción del ácido carmínico con quitosano. En la primera se observa que la adición de las sales NaCl, NaNO₃, Ca(NO₃)₂ en concentraciones de 0,01 M y 0,05 M es desfavorable, disminuyendo la capacidad de adsorción, este efecto se debe a que mientras aumenta la cantidad de sal iónica añadida a la solución acuosa, menor es la cantidad de espacios disponibles en el adsorbente porque los iones de la sal entran en competencia con los del colorante en solución. En cambio, a concentraciones de 0,1 M y 0,5 M, existe un ligero aumento en la adsorción con NaCl, NaNO₃; sin embargo, con Ca(NO₃)₂, la capacidad de adsorción aumenta superando los 500 mg/g; esto se debe a que en mayor concentración las sales reaccionan con el ácido carmínico formando complejos de color violeta con el sodio y negro con el calcio, generando una interferencia en la adsorción.

Los resultados, que se muestran en la tabla 13, obtenidos luego de la adsorción de ácido carmínico en una muestra de aguas residuales contaminadas con este colorante, provenientes de su producción industrial, muestran una eficiencia de adsorción de 93,75 %; con capacidad máxima de adsorción de 191,13 mg/g; luego de 6 horas de agitación bajo las condiciones óptimas halladas, a pH 4 y con 75 mg de adsorbente, a una concentración de 309,06 ppm. Cabe resaltar que el pH original de la muestra de efluente fue de 4; por lo que se deduce que para el tratamiento de este tipo de aguas residuales no se requerirá modificar el pH por ser éste el óptimo para la adsorción con quitosano en polvo, lo cual es una clara ventaja. Además, los resultados obtenidos de esta aplicación están relacionados con los obtenidos en el estudio y nos confirman que el proceso de adsorción es eficiente.

VI. Conclusiones.

1. Se concluye que el quitosano en polvo funciona como bioadsorbente del colorante ácido carmínico en soluciones acuosas.
2. Los análisis EDX y las micrografías SEM demostraron que el colorante ácido carmínico se adsorbe en el quitosano en polvo a partir de la variación en su composición morfológica y elemental.
3. El pH es determinante en el proceso de adsorción debido a los grupos amino y oxidrilos del quitosano, que desestabilizan los anillos aromáticos del adsorbato.
4. Los parámetros de equilibrio óptimos del proceso de bioadsorción del ácido carmínico con quitosano en polvo, son: pH 4, 75 mg de biosorbente, bajo una agitación de 250 rpm, a $22 \pm 1^\circ\text{C}$.
5. La capacidad máxima de adsorción bajo las condiciones óptima determinadas fue de 312,5 mg/g. Esta adsorción es muy favorable e intensa porque los valores R_L son cercanos a 0, así como, los de $1/n_F$, lo que comprueba la afinidad entre el adsorbente y adsorbato.

6. El proceso de adsorción se dará preferentemente según el modelo de la isoterma de Langmuir dado que los valores de β tienden a 1; sin embargo, podría darse también bajo el modelo de Freundlich, por el coeficiente lineal de correlación (R^2) también superior a 0,98; por lo que se da un mecanismo de adsorción mixto.
7. El proceso de adsorción se ajusta mejor al modelo de pseudo segundo orden, sin discriminar el modelo de pseudo primer orden; ya que ambos poseen un coeficiente de correlación superior a 0,95 y el tiempo óptimo de bioadsorción es de 6 horas.
8. La presencia de sales en la solución es desfavorable para el proceso por disminuir la capacidad máxima de adsorción y causar interferencias.
9. El quitosano en polvo puede ser aplicado en efluentes industriales contaminados con ácido carmínico provenientes de su producción industrial.
10. El adsorbente no requiere modificación alguna y los efluentes industriales, contaminados con el ácido carmínico, suelen encontrarse a pH 4, el cual es el óptimo para el proceso de adsorción.
11. El estudio se realizó a nivel de laboratorio obteniendo resultados favorables por lo que se recomienda realizar un plan piloto, a mayor escala, para evaluar su eficiencia a nivel industrial.

VII. Referencias Bibliográficas.

- [1] Maldonado A. Estudio para la reducción de colorantes de las aguas residuales de la industria textil a través de procesos electroquímicos [TESIS]. Ecuador: Universidad Politécnica Salesiana Sede Cuenca, Facultad de ciencias agropecuarias y ambientales; 2011.
- [2] Rodriguez S, Bermúdez R, Serat M, Kourouma A. Selección de cepas de *Pleurotus ostreatus* para la decoloración de efluentes industriales. *Rev Mex Micol.* 2006; 23: 9-15.
- [3] Ríos N, Carranza R, García R, Blanco A, García B, Mendizábal E, et al. Eliminación de colorantes de disoluciones acuosas utilizando sulfato de quitosano. *Rev Iberoam Polim.* 2013; 14(5): 257-263.
- [4] Castro L, Durán J. Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Tecnología en Marcha.* 2014; 27 (2): 40-50.
- [5] United States Environmental Protection – Laws and Regulations [Internet]. United States of America: EPA. 2018 [cited 9 February 2008]
- [6] Carabias J. Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 [Internet] México: Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca; 1996 [citado 6 ene 1997]
- [7] Quadri de la Torre G. Norma Oficial Mexicana NOM-065-ECOL-1994 [Internet] México: Instituto Nacional de Ecología; 1994 [citado 5 ene 1995]
- [8] Dirección General de Calidad Ambiental [Internet] Perú: Ministerio del Ambiente [Actualizado el 7 ago 2017]. Disponible en <http://www.minam.gob.pe/calidadambiental/normativa/>
- [9] Sistema Nacional de Información Ambiental [Internet]. Perú: Ministerio del Ambiente [Actualizado al 9 de febrero 2018]. Disponible en: <http://sinia.minam.gob.pe/>

- [10] Kuczynski P. Decreto Supremo N°004-2017- MINAM- Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones complementarias [Internet] Perú: Ministerio del Ambiente; 2017 [citado 7 jun 2017]
- [11] Gómez R. Fiscalización ambiental en aguas residuales. [Internet]. Perú: Organismo de evaluador y fiscalización del ambiental OEFA; 2014 [Revisado al 9 febrero 2018]. Disponible en: https://www.oefa.gob.pe/?wpfb_dl=7827
- [12] Sánchez A. Anuario de Estadísticas Ambientales. [Internet] 1st ed. Perú: Instituto Nacional de Estadística e Informática; 2015.
- [13] Isla Z. Perú apunta a liderar mercado de colorantes naturales del mundo. El Comercio [Internet]. 2016 [Revisado al 9 February 2018]. Disponible en: <https://elcomercio.pe/economia/dia-1/peru-apunta-liderarmercado-colorantes-naturales-mundo-270706?foto=2>
- [14] Sirianuntapiboon S, Chairattanawan K, Ohmomo S. Removal of coloured substances from molasses waste water by biological treatment system combined with chemical treatment. Japan. JARQ. 1998; 32: 211-216.
- [15] Barrios L, Gaviria L, Agudelo Edison, Cardona S. Technologies for the removal of dyes and pigments present in wastewater. A review. Colombia. DYNA. 2015; 82 (191): 118-126.
- [16] Zúñiga A, Zúñiga Z, Guevara M, Cervantes E, et al. Remoción de rojo congo mediante biopolímeros. XIX Congreso Nacional de Ingeniería Bioquímica, VIII Congreso Internacional de Ingeniería Bioquímica, XII Jornadas Científicas de Biomedicina y Biotecnología Molecular. México; 2014.
- [17] Gallardo E, Maioco S, Francois N. Remoción de un colorante básico por adsorción con Quitosano y con un material compuesto de Quitosano-Zeolita. Universidad de Buenos Aires; 2013.
- [18] López C. Bioadsorción de iones Fe (II) y colorantes Rojo Allura usando quitosano entrecruzado. Rev La Sociedad Académica. 2012; (39): 13-23.

- [19] Trejo V. Fenómenos de Adsorción - Isomería de adsorción. Unidad 3. Universidad autónoma de México; 2013.
- [20] Appelo C. Geochemistry, groundwater and pollution. Boca Raton: CRC Press; 2010.
- [21] Atkins P. Atkins' Physical chemistry. 8th ed. Oxford: Oxford University Press; 2014. Páginas 916-918.
- [22] Izquierdo F, Cunill F, Tejero J, Ibora M, Fité C. Cinética de las reacciones químicas. Barcelona: Edicions Universitat de Barcelona; 2004.
- [23] Walter J. Weber, Jr. Control de la calidad del agua en los procesos físicoquímicos. Barcelona: Editorial Reverté; 2003.
- [24] Instituto Superior de formación del profesorado. Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales. Madrid: Ministerio de Educación y Ciencia, Subdirección General de Información y Publicaciones, página 96.
- [25] Pájaro Y, Díaz F. Remoción de cromo hexavalente de aguas contaminadas, usando quitosano obtenido de exoesqueleto de camarón. Rev Colombiana de Química, 2012; 2 (41).
- [26] Jorge L, Breña O, Enrique F, Neira Montoya, Cristina Viza Llenque. Química Orgánica III. Lima: UNI Editorial Universitaria; 2011, páginas 348, 349, 368, 370, 371.
- [27] Lárez C. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. Rev Avances en Química, Universidad de Los Andes Venezuela, 2006; 1(2), página 15-21.
- [28] C.K.S. Pillai et al, Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. Progress in Polymer Science, Elsevier, 2009; (34), páginas 641-678.
- [29] Navarro A, Manrique A, Iparraguirre E, Díaz C, Cuizano N, Llanos B, et al. Síntesis y caracterización de quitosano cuaternario nativo y reticulado en polvo

para su aplicación en la adsorción de aniones metálicos. Rev de la Sociedad Química del Perú, 2010; 76 (4), páginas 313-321.

[30] Pino Mínguez J. Estudio nanométrico de biocompatibilidad y adhesividad celular a biomateriales utilizados en cirugía ortopédica. [Tesis Doctoral]. Chile: Universidad de Santiago de Compostela; 2008.

[31] Bruker Nano GmbH. Extended Quotation America; 2010.

[32] Anon, (2018). [Internet] Disponible en: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php> [Actualizado al 8 Feb. 2018].

[33] Fessenden R, Fessenden J. Química Orgánica. Grupo Editorial Iberoamerica; 1983, página 93.

[34] Breña J, Neira E, Viza C. Química Orgánica III. UNI Editorial Universitaria; 2011, páginas 282, 285, 287.

[35] Ortega Cifuentes V. Comparación del rendimiento del ácido carmínico entre dos procesos de deshidratación de la cochinilla de tunas cultivadas en guano. [Tesis Licenciatura]. Ecuador: Repositorio Institucional de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo; 2011.

[36] Galicia León M. Estudio de la compatibilidad de colorantes derivados del ácido carmínico en resina poliéster cristal y poliuretano. [Tesis Licenciatura]. México: Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas; 2014.

[37] Bioquímica de los alimentos [Internet]. 2018 [Actualizado al 9 febrero 2018]. Disponible en: <http://milksci.unizar.es/>

[38] Gamboa N y Leidinger W. La química del ácido carmínico. Rev de Química. Pontificia Universidad Católica del Perú, 1988; 2 (2).

[39] Liu Y, Wang J. Fundamentals and applications of biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. Environmental Science Engineering and Technology Series, New York, 2009; páginas 80 – 87.

- [40] Navarro A. Selección del mejor biosorbente para la biosorción de Ion Cadmio (II): Modelamiento del Equilibrio y cinética. [Tesis Licenciatura]. Universidad Peruana Cayetano Heredia, Perú. 2004.
- [41] Calero M, et al. Evaluación de la biosorción de cobre con cáscara de almendra. *Afinidad LXVIII*, Departamento de Ingeniería química, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2011; 554: 275-282.
- [42] Doménech X. *Química ambiental de sistemas terrestres*. Editorial Reverté, Barcelona 2006; 48-50.
- [43] Atkins P. *Fisicoquímica*. USA: Editorial Addison Wesley Iberoamericana; 1991, páginas 900-914.
- [44] Castellan G. *Fisicoquímica*. USA: Editorial Addison Wesley Iberoamericana; 1987, 452-458.
- [45] Castro M, et al. Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd (II), Ni (II) y Cr (VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre. *Rev. Nexo Revista Científica*, Programa de maestría en ciencias en Ingeniería Química, Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), Nicaragua, 2013; 26 (2), páginas 56-68.
- [46] Obregón Valencia D. Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna. [Tesis Licenciatura]. Perú: Pontificia Universidad Católica del Perú; 2012.
- [47] Liu Y, Wang J. *Fundamentals and applications of biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics*. Environmental Science Engineering and Technology Series, New York, 2009. Chapter 4.
- [48] Tan, Ahmad A.L., Hameed B.H. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *School of Chemical Engineering, Universiti Sains Malaysia. Journal of Hazardous Materials* 2009; 164: 473-482.

[49] Figueroa D, Moreno A y Hormaza A. Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. Rev Ingenierías Universidad de Medellín, Colombia; 2014.

[50] Yesid S. Murillo. Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-VIS”, Rev. Colomb. Quím, 2011; 40(1): 91-103

[51] Rios Donato, et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of red dye 40 from acidic aqueous solutions onto a novel chitosan sulfate. Rev. Afinidad LXXIV, Programa de maestría en ciencias en Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, México, 2016; 579, páginas 214-220.

ANEXOS

Anexo N°1: Datos obtenidos para la caracterización del adsorbato

- Determinación de la concentración de ácido carmínico

Datos:

W_1 (g)	W_2 (g)	Absorbancia $_1$	Absorbancia $_2$	% Ac. Carmínico
0,1003	35,0789	1,1403	0,288	93,73
0,103	34,9231	1,2132	0,294	93,59

$$\% \text{Ácido carmínico} = (\text{Absorbancia}_2 \times 15\text{g} \times 100 \times 200\text{mL}) / (0,262 \times (W_1 \times W_2) \text{ g} \times 1000\text{mL})$$

$$W_2 = 0.2 \times 200\text{mL} / \text{Absorbancia } _1$$

Donde:

W_1 : peso del ACICAR 41290 inicial

W_2 : peso necesario para obtener un rango de absorbancia entre 0,2 -0,25

Absorbancia $_1$: absorbancia obtenida para el peso inicial

Absorbancia $_2$: absorbancia obtenida para el peso 2

0,262: constante que representa la absorbancia de una solución de ácido carmínico con una concentración de 15 mg/1000 mL

Resultado:

Ac. Carmínico	93,66%
----------------------	--------

- Determinación del contenido de humedad

Datos:

W ₁ (g)	W ₂ (g)	W ₃ (g)	% Humedad
81,5926	1,5022	83,0324	4,15
83,8708	1,5088	85,3113	4,53

$$\% \text{ Humedad} = (W_2 - (W_3 - W_1)) \times 100 / W_2$$

Donde:

W₁: peso de la placa vacía

W₂: peso del ACICAR 41390

W₃: peso de la placa con el colorante seco

% Humedad	4,34 %
------------------	--------

- Determinación del contenido de cenizas

Datos:

W ₁ (g)	W ₂ (g)	W ₃ (g)	% cenizas
19,1749	1,002	19,1842	0,93
20,6175	1,0076	20,6267	0,91

$$\% \text{ Cenizas} = (W_3 - W_1) \times 100 / W_2$$

Donde:

W₁: peso del crisol vacío

W₂: peso del ACICAR 41390

W₃: peso del crisol con el colorante calcinado

% Cenizas	0,92 %
------------------	--------

- Determinación del contenido de proteínas

Datos:

W1 (g)	V (mL)	V bk (mL)	N	% Proteínas
1,0056	49,96	50,32	0,1017	0,31
1,0016	49,99			0,31

$$\% \text{ Proteínas} = (V_{bk} - V) \times N \times 0,014 \times 100 \times 6,25 / W_1$$

Donde:

V_{bk} : volumen gastado para el blanco

V_2 : volumen gastado en la titulación

N: normalidad del titulante previamente estandarizado

6,25: factor de conversión de nitrógeno al contenido de proteína en general

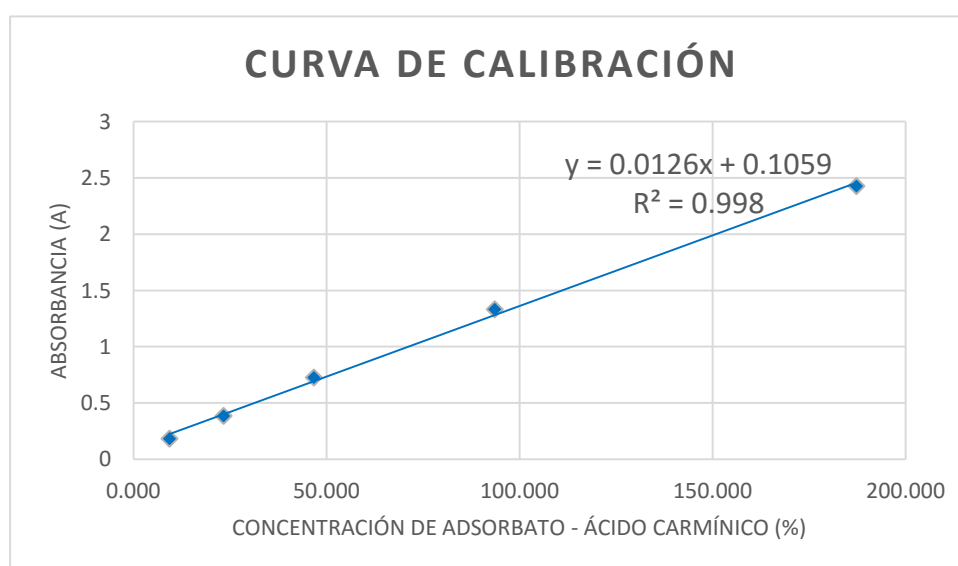
Proteínas	0,31 %
------------------	--------

- Preparación de la solución stock:

Peso de ACICAR	3.9	g
Disolvente (agua destilada)	2	L
Concentración de la solución de ACICAR a preparar (ppm)	1950	ppm
Concentración de ácido carmínico en el Acicar (por FCCIII)	93,66	%
Concentración de la solución de ácido carmínico experimental	1826,32	ppm
Absorbancia máx a 491nm de la solución (fd=20)	1,49	A
Concentración de la solución de ácido carmínico experimental	1733,37	ppm

- Curva de calibración:

Concentración de la solución de ACICAR (ppm)	Ácido carmínico en ACICAR (%)	Concentración de AC (ppm)	Absorbancia a 491 nm
10	93.66	9,366	0,183
25		23,41	0,386
50		46,83	0,728
100		93,66	1,332
200		187,31	2,428



Anexo N°2: Datos obtenidos para determinar el pH óptimo de solución

Co: Concentración inicial en ppm

Ci: Concentración en el equilibrio del ACICAR 41390 (i) en ppm

$$\% \text{ Adsorción} = (Co - Ci) \times 100 / Co$$

V: Volumen de solución; 0,05 L de solución de 50ppm de ACICAR

W: Masa de adsorbente quitosano en polvo; 0,1 g

pHo	λ (nm)	Abs máx	Co (AC) (ppm)	W1(Q) (g)	W2(Q) (g)	pH 1	pH 2	Abs 1	Abs 2	C1 (AC) (ppm)	C2 (AC) (ppm)	Cprom (ppm)	% Adsorción	qmáx (mg.g ⁻¹)
2	493.5	0.5048	31.66	0.1005	0.1016	2.2	2.2	0.499	0.4993	31.20	31.22	31.21	1.42	0.22
2.5	492.5	0.6284	41.47	0.1013	0.1012	2.8	2.81	0.4001	0.4036	23.35	23.63	23.49	43.36	8.87
3	492.0	0.6368	42.13	0.1007	0.1002	4.98	4.99	0.3068	0.31	15.94	16.20	16.07	61.86	12.94
3.5	491.5	0.6647	44.35	0.1001	0.1009	5.86	5.85	0.144	0.1401	3.02	2.71	2.87	93.53	20.72
4	490.5	0.678	45.40	0.1004	0.1022	6.64	6.64	0.1268	0.127	1.66	1.67	1.67	96.33	21.78
5	492.0	0.6757	45.22	0.1005	0.1012	6.78	6.76	0.2055	0.2008	7.90	7.53	7.72	82.93	18.66
5.5	493.5	0.6558	43.64	0.1009	0.1006	6.73	6.69	0.2322	0.2215	10.02	9.17	9.60	78.01	16.87
6	501.5	0.6336	41.88	0.1014	0.1008	6.7	6.51	0.2518	0.2517	11.58	11.57	11.58	72.36	14.94
6.5	521.5	0.6694	44.72	0.1015	0.1008	7.1	6.84	0.3464	0.3505	19.09	19.41	19.25	56.96	12.55
7	523.5	0.686	46.04	0.1013	0.101	6.89	6.97	0.3798	0.3793	21.74	21.70	21.72	52.83	12.00
7.5	524.0	0.7122	48.12	0.1011	0.1016	7.06	7.09	0.4254	0.4281	25.36	25.57	25.46	47.08	11.20
8	524.0	0.7057	47.60	0.1012	0.1014	7.16	7.15	0.4811	0.4794	29.78	29.64	29.71	37.59	8.84
8.5	525.5	0.7218	48.88	0.1009	0.1005	7.1	7.12	0.4948	0.4865	30.87	30.21	30.54	37.53	9.09
9	525.5	0.7244	49.09	0.1011	0.101	7.15	7.16	0.5307	0.5316	33.71	33.79	33.75	31.24	7.59
10	529.5	0.7478	50.94	0.1009	0.1002	8.28	7.63	0.5537	0.5541	35.54	35.57	35.56	30.21	7.63

Anexo N°3: Datos obtenidos para determinar la masa óptima de adsorbente

pH inicial	λ (nm)	Abs máx solución diluida	Abs máx Fd=10	Co AC (ppm)	W nominal (g)	W 1 (g)	W 2 (g)	W prom (g)	Abs solución diluida 1	Abs solución diluida 2	FD	Abs 1 máx	Abs 1 máx	C1 (ppm)	C2 (ppm)	C prom	% Adsorción	Capacidad de Adsorción (qe)
4	491.0	0.76	7.58	593.34	0.005	0.0052	0.0057	0.0055	0.4867	0.4857	10	4.867	4.857	377.87	377.07	377.47	36.38	1980.49
					0.01	0.0102	0.0105	0.0104	0.4597	0.4238	10	4.597	4.238	356.44	327.94	342.19	42.33	1213.29
					0.025	0.0257	0.0258	0.0258	0.3572	0.338	10	3.572	3.38	275.09	259.85	267.47	54.92	632.76
					0.05	0.0508	0.0514	0.0511	0.2979	0.3044	10	2.979	3.044	228.02	233.18	230.60	61.13	354.93
					0.075	0.0755	0.0759	0.0757	0.5511	0.5542	1	0.5511	5.542	35.33	35.58	35.46	94.02	368.48
					0.1	0.1015	0.1006	0.1011	0.5768	0.5859	1	0.5768	5.859	37.37	38.10	37.73	93.64	274.92

Anexo N°4: Datos obtenidos para determinar las isothermas de adsorción y datos calculados para obtener la linearización de las isothermas

Lecturas en el espectro visible de Absorbancia de las soluciones a diferentes concentraciones de Ácido Carmínico a 491 nm					
pH	4.015	4.012	4.01	4.007	4.071
Concentración de solución de ACICAR	100	200	400	800	1000
Factor de dilución	1	2	4	8	10
Absorbancias de las soluciones diluidas	1.39	1.367	1.307	1.287	1.345
Absorbancias máximas	1.39	2.734	5.228	10.296	13.45
Concentración de AC	102	209	407	809	1059

Con 50 mg de adsorbente

Co nominal	Coi	W1	W2	C1	C2	q1	q2	Langmuir			Freundlich		Redlich-Peterson		
								Ce prom	qe prom	Ce/qe	Log qe	Log Ce	Ce/qe	Ce ^β	β
100	102	0.0505	0.0513	2.0714	1.4365	98.85	97.93	1.75	98.39	0.02	1.99	0.24	0.02	1.02	0.035
200	209	0.5060	0.0521	36.9921	46.3571	16.96	155.68	41.67	86.32	0.48	1.94	1.62	0.48	1.14	
400	407	0.0523	0.0505	157.4683	169.8492	238.10	234.32	163.66	236.21	0.69	2.37	2.21	0.69	1.20	
800	809	0.0512	0.0502	382.7063	384.9286	416.05	422.12	383.82	419.08	0.92	2.62	2.58	0.92	1.23	
1000	1059	0.0529	0.0532	455.0873	467.1508	570.86	556.30	461.12	563.58	0.82	2.75	2.66	0.82	1.24	

Con 75 mg de adsorbente

Co nominal	C0i	W1	W2	C1	C2	q1	q2	Langmuir			Freundlich		Redlich-Peterson		
								Ce prom	qe prom	Ce/qe	Log qe	Log Ce	Ce/qe	Ce ^β	β
100	102	0.0752	0.0757	0.9603	0.8016	67.12	66.78	0.88	66.95	0.01	1.83	-0.06	0.01	0.91	0.775
200	209	0.0757	0.0750	22.6270	21.7540	122.82	124.55	22.19	123.69	0.18	2.09	1.35	0.18	11.05	
400	407	0.0750	0.0755	103.0238	119.2143	202.33	190.27	111.12	196.30	0.57	2.29	2.05	0.57	38.50	
800	809	0.0754	0.0755	379.5317	376.0397	284.62	286.56	377.79	285.59	1.32	2.46	2.58	1.32	99.40	
1000	1059	0.0753	0.0756	598.5794	600.4841	305.76	303.29	599.53	304.52	1.97	2.48	2.78	1.97	142.17	

Con 100 mg de adsorbente

Co nominal	C0i	W1	W2	C1	C2	q1	q2	Langmuir			Freundlich		Redlich-Peterson		
								Ce prom	qe prom	Ce/qe	Log qe	Log Ce	Ce/qe	Ce ^β	β
100	102	0.1031	0.1003	3.9762	4.3730	47.50	48.62	4.17	48.06	0.09	1.68	0.62	0.09	3.80	0.935
200	209	0.1033	0.1034	23.6587	22.0714	89.51	90.19	22.87	89.85	0.25	1.95	1.36	0.25	18.66	
400	407	0.1024	0.1026	89.0556	93.5000	155.01	152.54	91.28	153.78	0.59	2.19	1.96	0.59	68.07	
800	809	0.1001	0.1028	359.2143	371.9127	224.54	212.46	365.56	218.50	1.67	2.34	2.56	1.67	249.10	
1000	1059	0.1003	0.1057	616.9921	586.5159	220.37	223.53	601.75	221.95	2.71	2.35	2.78	2.71	396.97	

	Parámetros de equilibrio	LANGMUIR	Parámetros de equilibrio	FREUNDLICH	Parámetros de equilibrio	REDLICH-PETERSON
Con 50 mg de adsorbente	Ecuación de la isoterma	$Ce/qe = 0.0015 Ce + 0.2753$	Ecuación de la isoterma	$\log qe = 0.3038 \ln (Ce) + 1.7685$	Ecuación de la isoterma	$Ce/qe = 3.9123 Ce^\beta - 3.9729$
	R ²	0.7156	R ²	0.6863	R ²	0.9833
	Pendiente (1/q _{máx})	0.0015	Pendiente (1/nF)	0.3038	Pendiente (α_{RP}/K_{RP})	3.9123
	Intercepto (1/q _{máx} K _L)	0.2753	Intercepto (log (K _f))	1.7685	Intercepto (1/K _{RP})	-3.9729
	q _{máx} (mg/g)	666.67	nF	3.29	K _{RP} (L/g)	-0.25
	K _L (L/mg)	0.0054	K _f (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	5.86	α_{RP} (L/g)	-0.9847
	R _L	0.15 - 0.64			β	0.0350
Con 75 mg de adsorbente	Ecuación de la isoterma	$Ce/qe = 0.0032 Ce + 0.1076$	Ecuación de la isoterma	$\log qe = 0.2384 \ln (Ce) + 1.8157$	Ecuación de la isoterma	$Ce/qe = 0.0136 Ce^\beta + 0.0178$
	R ²	0.9916	R ²	0.9891	R ²	0.9987
	Pendiente (1/q _{máx})	0.0032	Pendiente (1/nF)	0.2384	Pendiente (α_{RP}/K_{RP})	0.0136
	Intercepto (1/q _{máx} K _L)	0.1076	Intercepto (log (K _f))	1.8157	Intercepto (1/K _{RP})	0.0178
	q _{máx} (mg/g)	312.50	nF	4.19	K _{RP} (L/g)	56.18
	K _L (L/mg)	0.0297	K _f (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	6.15	α_{RP} (L/g)	0.7640
	R _L	0.031 - 0.25			β	0.7750
Con 100 mg de adsorbente	Ecuación de la isoterma	$Ce/qe = 0.0043 Ce + 0.1364$	Ecuación de la isoterma	$\log qe = 0.3173 \ln (Ce) + 1.5125$	Ecuación de la isoterma	$Ce/qe = 0.0065 Ce^\beta + 0.1061$
	R ²	0.9979	R ²	0.981	R ²	0.9984
	Pendiente (1/q _{máx})	0.0043	Pendiente (1/nF)	0.3173	Pendiente (α_{RP}/K_{RP})	0.0065
	Intercepto (1/q _{máx} K _L)	0.1364	Intercepto (log (K _f))	1.5125	Intercepto (1/K _{RP})	0.1061
	q _{máx} (mg/g)	232.56	nF	3.15	K _{RP} (L/g)	9.43
	K _L (L/mg)	0.0315	K _f (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	4.54	α_{RP} (L/g)	0.0613
	R _L	0.029 - 0.24			β	0.9350

Masa de adsorbente (mg)	50	75	100
K _L (L/mg)	0.0054	0.0297	0.0315
Co nominal (mg/L)	R _L		
100	0.65	0.25	0.24
200	0.48	0.14	0.14
400	0.31	0.08	0.07
800	0.19	0.04	0.04
1000	0.16	0.03	0.03

Anexo N°5: Datos obtenidos para el estudio de Cinética

t, min	Coi	C1	C2	C prom	q1	q2	Q prom	qe (mg/g)	qt (mg/g)	ln (qt)	ln (qe- qt)	t/qt	t1/2	ln(t)
0.1	1055	1051.91	1058.26	1055.09	6.35	-6.35	0.00	1731	6.35	0	7.45	0.0000	0.32	-2.30
0.5	1055	1039.21	1058.26	1048.74	31.75	-6.35	12.70	1731	31.75	3.46	7.44	0.0158	0.71	-0.69
1	1055	1020.17	1064.61	1042.39	69.84	-19.05	25.40	1731	69.84	4.25	7.42	0.0143	1.00	0.00
1.5	1055	994.13	980.80	987.47	121.90	148.57	135.24	1731	121.90	4.80	7.38	0.0123	1.22	0.41
2	1055	1004.93	974.45	989.69	100.32	161.27	130.79	1731	100.32	4.61	7.40	0.0199	1.41	0.69
5	1055	934.45	920.48	927.47	241.27	269.21	255.24	1731	241.27	5.49	7.31	0.0207	2.24	1.61
10	1055	790.96	793.50	792.23	528.25	523.17	525.71	1731	528.25	6.27	7.09	0.0189	3.16	2.30
15	1055	761.75	807.47	784.61	586.67	495.24	540.95	1731	586.67	6.37	7.04	0.0256	3.87	2.71
20	1055	627.79	617.63	622.71	854.60	874.92	864.76	1731	854.60	6.75	6.78	0.0234	4.47	3.00
30	1055	546.52	559.85	553.18	1017.14	990.48	1003.81	1731	1017.14	6.92	6.57	0.0295	5.48	3.40
45	1055	492.55	491.91	492.23	1125.08	1126.35	1125.71	1731	1125.08	7.03	6.41	0.0400	6.71	3.81
60	1055	481.12	448.74	464.93	1147.94	1212.70	1180.32	1731	1147.94	7.05	6.37	0.0523	7.75	4.09
120	1055	322.39	380.17	351.28	1465.40	1349.84	1407.62	1731	1465.40	7.29	5.58	0.0819	10.95	4.79
240	1055	260.17	218.26	239.21	1589.84	1673.65	1631.75	1731	1589.84	7.37	4.95	0.1510	15.49	5.48
300	1055	172.55	214.45	193.50	1765.08	1681.27	1723.17	1731	1765.08	7.48	3.52	0.1700	17.32	5.70
330	1055	169.37	216.99	193.18	1771.43	1676.19	1723.81	1731	1771.43	7.48	3.69	0.1863	18.17	5.80
360	1055	168.10	210.64	189.37	1773.97	1688.89	1731.43	1731	1773.97	7.48	3.75	0.2029	18.97	5.89

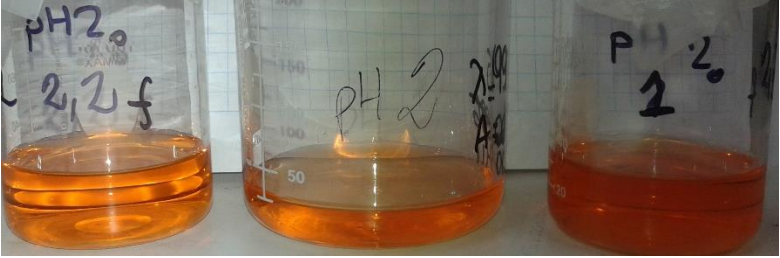
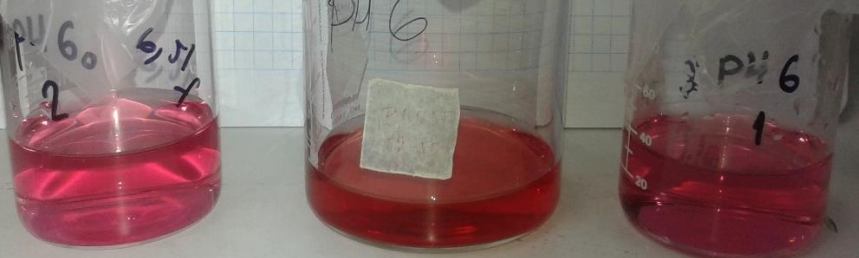


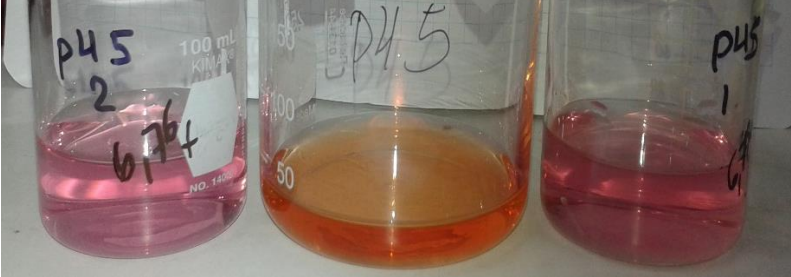
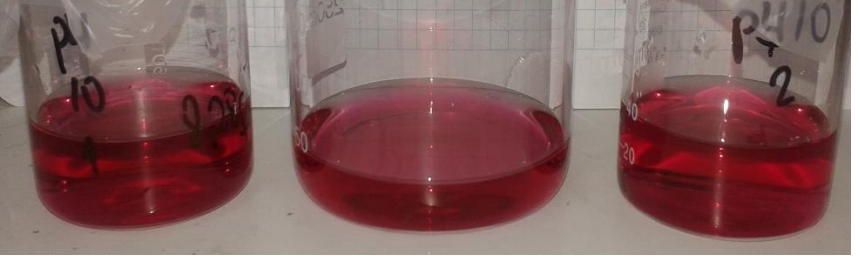
Anexo N°6: Datos obtenidos para ver la influencia de la presencia de sales

C_{sal} (mol/L)	Co nominal	Coi	C1	C2	C prom	W1	W2	Wprom	% Ads	Coi (sin sal)	C1 (sin sal)	C2 (sin sal)	Cprom (sin sal)	% Ads (sin sal)
0.01	400	387	228	217	222	0.0512	0.0513	0.0513	42.53	407	157.47	169.85	163.66	59.79
0.05		385	230	228	229	0.0515	0.0520	0.0518	40.55					
0.1	500	484	153	153	153	0.0513	0.0516	0.0515	68.36	516.9	180.98	213.92	197.45	61.80
0.5		478	150	152	151	0.0520	0.0519	0.0520	68.36					
0.01	400	389	220	223	222	0.0521	0.0518	0.0520	43.01	407	157.47	169.85	163.66	59.79
0.05		391	258	253	256	0.0519	0.0521	0.0520	34.63					
0.1	500	487	182	166	174	0.0524	0.0519	0.0522	64.30	516.9	180.98	213.92	197.45	61.80
0.5		492	173	192	183	0.0511	0.0514	0.0513	62.89					
0.01	400	397	221	227	224	0.0516	0.0511	0.0514	43.51	407	157.47	169.85	163.66	59.79
0.05		398	253	258	255	0.0517	0.0521	0.0519	35.89					
0.1	500	535	4	7	6	0.0519	0.0513	0.0516	98.94	516.9	180.98	213.92	197.45	61.80
0.5		550	2	2	2	0.0518	0.0517	0.0518	99.65					

Anexo N°7: Datos obtenidos de la aplicación de la adsorción del colorante ácido carmínico con quitosano en polvo de una muestra de efluente industrial, a pH óptimo, con distintas masas de adsorbente, luego de 6 horas de agitación:

pH inicial	λ (nm)	Co AC (ppm)	W nominal (g)	W 1 (g)	W 2 (g)	W prom (g)	C1 (ppm)	C2 (ppm)	C prom	% Ads	qe (mg/g)
4	491.0	309.06	0.075	0.0757	0.0759	0.0758	19.32	19.30	19.31	93.75	191.13
			0.1	0.1023	0.1010	0.1017	22.98	22.97	22.97	92.57	140.72

Anexo N°8: Registro fotográfico

PH	Soluciones a diferentes pH, antes y después de la adsorción con quitosano en polvo	PH	Soluciones a diferentes pH, antes y después de la adsorción con quitosano en polvo
2		6	
4		8	
5		10	



Solución a pH óptimo (4.0) de adsorción, antes y después de la adsorción, con quitosano en polvo



Solución a pH óptimo (4.0) de adsorción, antes y después de la adsorción, con la masa óptima de adsorbente (100mg), quitosano en polvo

Determinación de la cinética de adsorción del quitosano en polvo con el Ácido carmínico en el tiempo 0



Isotermas de adsorción



Soluciones de ACICAR 41390

Antes y después de la adsorción con quitosano en polvo



Placas con las soluciones aplicadas y diluidas para su lectura



Espectrofotómetro de placas