



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARRERA QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA
RECUBIERTAS DE QUITOSANO PARA LA ADSORCIÓN DE
CROMO HEXAVALENTE”**

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Trabajo Experimental

Presentado para optar al grado académico de:

QUÍMICA

AUTORA: MYRIAM ALEXANDRA GONZÁLEZ PALACIOS

DIRECTOR: Dr. JORGE EFRÉN SILVA YUMI, PhD.

Riobamba – Ecuador

2022

©2022, Myriam Alexandra González Palacios

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, MYRIAM ALEXANDRA GONZÁLEZ PALACIOS declaro que el presente Trabajo de Integración Curricular es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autora asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este Trabajo de Integración Curricular; el patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 28 de junio del 2022

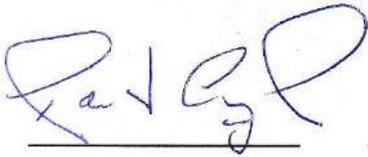
A handwritten signature in blue ink, enclosed in a blue oval. The signature reads "Myriam González P." with a stylized flourish at the end.

Myriam Alexandra González Palacios

060515243-8

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA QUÍMICA

El Tribunal del Trabajo de Integración Curricular certifica que: el Trabajo de Integración Curricular; Tipo: Trabajo Experimental, “**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA RECUBIERTAS DE QUITOSANO PARA LA ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE**”, realizado por la señorita: **MYRIAM ALEXANDRA GONZÁLEZ PALACIOS**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal de Integración Curricular, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
Dr. Robert Alcides Cazar Ramírez, PhD. PRESIDENTE DEL TRIBUNAL	 _____	2022-06-28 _____
Dr. Jorge Efrén Silva Yumi, PhD. DIRECTOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR	 _____	2022-06-28 _____
Ing. Carlos Alcibar Medina Serrano MIEMBRO DEL TRIBUNAL	 _____	2022-06-28 _____

DEDICATORIA

El presente trabajo está dedicada a mi madre, quien ha sido un pilar fundamental en cada etapa de mi vida, por demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional. A mi abuelita, quien siempre será mi ejemplo a seguir y me enseñó que todos los sueños se pueden cumplir si trabajas por ello con perseverancia e inteligencia.

Myriam

AGRADECIMIENTO

En estas líneas quiero agradecer a todas las personas que de alguna manera hicieron posible este trabajo, y que estuvieron conmigo en los momentos difíciles, alegres, y tristes. A mi madre por todo el amor y la paciencia que ha tenido conmigo. A mis tíos quienes me han apoyado incondicionalmente en cada etapa de mi vida académica.

Agradezco a mi director de tesis Dr. Jorge Silva quien con su experiencia, conocimiento y motivación me ha orientado durante toda la investigación. A los docentes y técnicos de laboratorio que con su sabiduría y conocimiento motivaron a desarrollarme como persona y profesional en la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Myriam

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xii
ÍNDICE DE ECUACIONES	xiv
ÍNDICE DE ANEXOS	xv
RESUMEN.....	xvi
SUMMARY/ABSTRACT	xvii
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO	6
1.1. Bases Teóricas	6
1.1.1. Metales Pesados	6
1.1.2. Cromo	7
1.1.3. Tratamientos para la remoción de cromo hexavalente	8
1.1.4. Nanopartículas Magnéticas	9
1.1.4.1. Magnetita	10
1.1.4.2. Síntesis de nanopartículas magnéticas	11
1.1.4.3. Coprecipitación química	12
1.1.4.4. Estabilidad de las nanopartículas	13
1.1.4.5. Quitosano.....	14
1.1.4.6. Recubrimiento de nanopartículas con quitosano	16
1.1.5. Técnicas de caracterización de nanopartículas	17
1.1.5.1. Microscopio electrónico de barrido (MEB)	17
1.1.5.2. Espectroscopía Infrarrojo (IR)	18
1.1.5.3. Espectroscopía UV-Visible	19
1.2. Bases conceptuales	20
1.2.1. Adsorción	20
1.2.2. Isotermas de Adsorción	20
1.2.2.1. Isotherma de Langmuir.	21
1.2.2.2. Isotherma de Freundlich	21
1.2.3. Influencia del tiempo de contacto del adsorbente	22
1.2.4. Influencia del pH en la adsorción.....	22

1.2.5.	<i>Influencia de la dosis del adsorbente</i>	22
1.2.6.	<i>Influencia de la concentración inicial de metales</i>	22
1.2.7.	<i>Influencia de la temperatura y termodinámica de adsorción</i>	23

CAPÍTULO II

2.	MARCO METODOLÓGICO	24
2.1.	Materiales y Reactivos	24
2.1.1.	<i>Reactivos</i>	24
2.1.2.	<i>Materiales y Equipos</i>	25
2.2.	Metodología Experimental	26
2.2.1.	<i>Etapa 1: Obtención y caracterización del quitosano</i>	26
2.2.1.1.	<i>Obtención del quitosano a partir del exoesqueleto del camarón</i>	26
2.2.1.2.	<i>Rendimiento de la síntesis</i>	27
2.2.1.3.	<i>Determinación del peso molecular promedio viscosimétrico</i>	28
2.2.1.4.	<i>Caracterización del quitosano mediante espectroscopía IR</i>	28
2.2.1.5.	<i>Determinación del grado de desacetilación (%DD) del quitosano obtenido</i>	29
2.2.2.	<i>Etapa 2: Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano</i>	29
2.2.2.1.	<i>Síntesis de nanopartículas de magnetita sin recubrimiento</i>	29
2.2.2.2.	<i>Síntesis in situ de nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano</i>	30
2.2.2.3.	<i>Caracterización de las NPs mediante espectroscopía IR</i>	31
2.2.2.4.	<i>Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido</i>	31
2.2.3.	<i>Etapa 3: Determinación de la capacidad de adsorción de cromo (VI)</i>	32
2.2.3.1.	<i>Efecto del pH en la capacidad adsorbente</i>	32
2.2.3.2.	<i>Efecto de la concentración del adsorbente</i>	32
2.2.3.3.	<i>Estudio cinético</i>	33
2.2.3.4.	<i>Isotermas de adsorción</i>	34
2.2.3.5.	<i>Determinación de cromo (VI) mediante espectroscopía UV-Visible</i>	35
2.2.3.6.	<i>Curva de calibración de cromo (VI)</i>	36
2.2.3.7.	<i>Procedimiento de análisis</i>	37
2.3.	Metodología Estadística	38
2.3.1.	<i>Tipo de Investigación</i>	38
2.3.2.	<i>Diseño Experimental</i>	38
2.3.3.	<i>Análisis Estadístico Inferencial</i>	39
2.3.4.	<i>Modelo estadístico</i>	39
2.3.4.1.	<i>Hipótesis de modelo estadístico</i>	40

2.3.4.2.	<i>Supuestos del modelo estadístico</i>	40
----------	---	----

CAPÍTULO III

3.	MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	43
3.1.	Etapa 1: Obtención y caracterización fisicoquímica del quitosano	43
3.1.1.	<i>Rendimiento global de la síntesis</i>	43
3.1.2.	<i>Peso molecular promedio viscosimétrico</i>	43
3.1.3.	<i>Espectroscopía Infrarrojo</i>	45
3.1.4.	<i>Grado de desacetilación del quitosano (DD%)</i>	46
3.2.	Etapa 2: Síntesis y caracterización de NPS de magnetita recubiertas de quitosano	46
3.2.1.	<i>Síntesis de nanopartículas</i>	46
3.2.1.	<i>Propiedades magnéticas</i>	48
3.2.2.	<i>Caracterización de las NPs mediante Espectroscopía Infrarrojo</i>	48
3.2.3.	<i>Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido</i>	50
3.3.	Etapa 3: Experimentos de adsorción de Cr (VI) utilizando las NPs	51
3.3.1.	<i>Influencia del pH en la capacidad de adsorción</i>	51
3.3.2.	<i>Influencia de la concentración del adsorbente</i>	52
3.3.3.	<i>Efecto del tiempo de contacto y temperatura</i>	53
3.3.4.	<i>Efecto de la concentración inicial del adsorbato</i>	54
3.3.5.	<i>Estudio cinético</i>	55
3.3.5.	<i>Isotermas de Adsorción</i>	56
3.4.	Interpretación Estadística del Diseño experimental	59
3.4.1.	<i>Análisis de varianza del diseño experimental</i>	60
3.4.2.	<i>Modelo de regresión para el diseño experimental</i>	63
3.4.3.	<i>Análisis de supuestos</i>	64
3.4.3.1.	<i>Supuestos de normalidad - Contraste de curtosis y asimetría</i>	64
3.4.3.2.	<i>Supuestos de Normalidad - Prueba de Kolmogórov-Smirnov</i>	65
3.4.3.3.	<i>Supuesto de homogeneidad de varianza – Prueba de Bartlett</i>	66
3.4.3.4.	<i>Supuestos de independencia - Durbin- Watson</i>	67
3.4.4.	<i>Interpretación de los efectos del diseño experimental</i>	68
3.4.5.	<i>Validación de condiciones óptimas</i>	72

CONCLUSIONES	73
RECOMENDACIONES	75
GLOSARIO	
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1.	Regulaciones de la EPA de EE. UU. sobre el contenido de contaminantes en el agua potable y el impacto de varios tipos de metales pesados en el cuerpo humano.....	7
Tabla 2-1.	Propiedades de NPsFe_3O_4	11
Tabla 3-1.	Métodos de síntesis de nanopartículas de magnetita	12
Tabla 4-1.	Modelos de isotermas de adsorción	21
Tabla 1-2.	Diseño del experimento para determinar la influencia del pH en la capacidad de adsorción de Cr (VI) con $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$	32
Tabla 2-2.	Diseño experimental para determinar la concentración del adsorbente más adecuado en la adsorción de Cr (VI) con $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$	33
Tabla 3-2.	Soluciones estándar con su respectiva absorbancia empleadas para determinar la curva de calibración.....	36
Tabla 4-2.	Tipo de Investigación que sigue el trabajo experimental.....	38
Tabla 5-2.	Diseño del experimento cinético para determinar la capacidad de adsorción de Cr (VI) con $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$	39
Tabla 6-2.	Hipótesis planteadas del modelo estadístico que sigue el presente trabajo experimental.....	40
Tabla 1-3.	Valores obtenidos mediante viscosimetría para las muestras de quitosano obtenido a partir del exoesqueleto del camarón.....	44
Tabla 2-3.	Ajuste para los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para la adsorción de Cr (VI) mediante $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$	55
Tabla 3-3.	Parámetros determinados a partir de la linealidad de Langmuir y Freundlich a diferentes temperaturas para la adsorción de Cr (VI) mediante $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$...	57
Tabla 4-3.	Información de las variable y factores del diseño experimental que sigue el trabajo experimental.....	60
Tabla 5-3.	Análisis de varianza para la concentración final de Cr (VI).....	61
Tabla 6-3.	Análisis de Varianza para % Adsorción de Cr (VI).....	61
Tabla 7-3.	Niveles de confianza del R^2 del ANOVA para concentración final de Cr (VI) y % de adsorción.	62
Tabla 8-3.	Coefficiente de regresión para concentración final y % adsorción.....	63
Tabla 9-3.	Resumen estadístico para RESIDUOS	64
Tabla 10-3.	Prueba de Kolmogórov-Smirnov para % Adsorción	65
Tabla 11-3.	Hipótesis según los supuestos de homogeneidad de varianza	66
Tabla 12-3.	Verificación de Varianza mediante la prueba de Bartlett	66

Tabla 13-3.	Estadístico Durbin-Watson del % de adsorción y C final Cr (VI).....	67
Tabla 14-3.	Efectos estimados para concentración final de Cr (VI) (mg/L)	69
Tabla 15-3.	Valores óptimos de los factores termodinámicos para el mejor % de Adsorción de Cr (VI).....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1.	Estructura cristalina de Fe_3O_4 . Esferas verdes: Fe^{3+} ; negras: Fe^{2+} ; rojas: O^{2-}	10
Figura 2-1.	Esquema de la síntesis de NpsFe_3O_4 por coprecipitación.	13
Figura 3-1.	Transformación de la quitina en quitosano.	15
Figura 4-1.	Proceso de desacetilación de la quitina para formar quitosano. 1) Adición nucleofílica del grupo OH . 2) Formación de la $\text{NH}_2\text{R}'$ y desprendimiento del CH_3COO^-	15
Figura 5-1.	Puentes de hidrógeno entre las NPsFe_3O_4 y los grupos NH_2 - del Quitosano.	16
Figura 6-1.	Esquema de la preparación de nanocompuestos magnéticos de quitosano	17
Figura 7-1.	Esquema del funcionamiento del MEB.....	18
Figura 8-1.	Vibraciones moleculares.	19
Figura 1-2.	Etapas que sigue la metodología del trabajo experimental	26
Figura 2-2.	Obtención del quitosano a partir del exoesqueleto del camarón: a) preparación de la materia prima, b) desproteinización, c) desmineralización, d) purificación y e) desacetilación.....	27
Figura 3-2.	Síntesis de NPs de magnetita por el método de coprecipitación	30
Figura 4-2.	Síntesis de $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$ de manera in situ y por coprecipitación.	30
Figura 5-2.	a) separación de las Nps mediante decantación magnética y b) secado de las $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$ en una estufa a 70°C	31
Figura 6-2.	Reacción redox de $\text{Cr}(\text{VI})$ y 1,5-difenilcarbohidracida que se produce mediante el método colorimétrico para determinar $\text{Cr}(\text{VI})$	35
Figura 7-2.	Estándares a partir de los cuales se realizó la curva de calibración de $\text{Cr}(\text{VI})$	36
Figura 1-3.	a) quitina y b) quitosano obtenido a partir del exoesqueleto del camarón	43
Figura 2-3.	Formación de $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$ de manera In-situ por coprecipitación química	47
Figura 3-3.	Cambio de coloración durante el proceso de coprecipitación de nanopartículas .	47
Figura 4-3.	$\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$ secas y en solución expuestas a un campo magnético externo. ...	48
Figura 5-3.	Micrografías MEB de las $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$ a una resolución de $\times 60.000$. a) Nps a 100 nm y b) Nps a una distribución de tamaño de 50 nm	50
Figura 6-3.	Ensayos de adsorción de $\text{Cr}(\text{VI})$ mediante $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$. a) efecto de la concentración del adsorbente y pH , b) estudio cinético.....	51

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-2.	Curva de calibración para la determinación de cromo (VI).....	37
Gráfico 1-3.	Regresión lineal de la viscosidad reducida vs concentraciones del quitosano ..	44
Gráfico 2-3.	Espectro FT-IR de la quitina extraída a partir del exoesqueleto del camarón ...	45
Gráfico 3-3.	Espectro FT-IR del quitosano obtenido del exoesqueleto del camarón.....	45
Gráfico 4-3.	Espectros FT-IR de las NPs sintetizadas: a) NPsFe ₃ O ₄ sin recubrir, b) CS/NPsFe ₃ O ₄ y c) quitosano (CS); a un rango de 4000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹	49
Gráfico 5-3.	Distribución de tamaño de las CS/NPsFe ₃ O ₄ sintetizadas	50
Gráfico 6-3.	Resultados del porcentaje de adsorción de Cr (VI) utilizando CS/NPsFe ₃ O ₄ a un rango de pH de 2 a 7 en 20 mg/L de Cr (VI) inicial.....	51
Gráfico 7-3.	Resultados de la influencia de la concentración del adsorbente vs % Adsorción de Cr (VI) con CS/NPsFe ₃ O ₄	52
Gráfico 8-3.	Temperatura y tiempo de contacto vs % de Adsorción de Cr (VI).....	53
Gráfico 9-3.	Efecto de la concentración inicial del Cr (VI) con relación al % de adsorción utilizando CS/NPsFe ₃ O ₄ y 60 min de tiempo de contacto.	54
Gráfico 10-3.	Linealidad del modelo cinético de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para los experimentos de adsorción de Cr (VI) a 25 °C, 40 °C y 60 °C.....	56
Gráfico 11-3.	Capacidad de adsorción de Cr (VI) a partir de los datos obtenidos del diseño experimental en el equilibrio (60 min) a diferente temperatura.	57
Gráfico 12-3.	Isotermas de Langmuir y Freundlich para los experimentos de adsorción de cromo (VI) con NPsFe ₃ O ₄ sin recubrir.	58
Gráfico 13-3.	Isotermas de Langmuir y Freundlich para los experimentos de adsorción de cromo (VI) con CS/NPsFe ₃ O ₄ a 25 °C, 40 °C y 60 °C.	59
Gráfico 14-3.	Probabilidad normal para % de adsorción y concentración final de Cr (VI).....	62
Gráfico 15-3.	Observados vs predichos del % de adsorción y C final de Cr (VI)	63
Gráfico 16-3.	Prueba de normalidad para % de adsorción de Cr (VI)	65
Gráfico 17-3.	Supuestos de homogeneidad para: Co de Cr (VI), tiempo y temperatura.....	67
Gráfico 18-3.	Supuestos de independencia, método Gráfico: Residuos vs número de filas para las variables: concentración final y % de adsorción de Cr (VI).	68
Gráfico 19-3.	Diagrama de Pareto para los efectos de los factores A, B, y C y sus interacciones para: a) concentración final b) % de adsorción de Cr (VI).....	69
Gráfico 20-3.	Efectos principales para concentración final Cr (VI) y % de Adsorción.....	70
Gráfico 21-3.	Interacciones entre factores: AB, AC, BC sobre la concentración final y % de adsorción de Cr (VI).....	71
Gráfico 22-3.	Superficie de respuesta estimada para % de adsorción de Cr (VI).	72

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1-2.	Determinación del rendimiento de la síntesis de quitosano	27
Ecuación 2-2.	Determinación de la viscosidad intrínseca (η)	28
Ecuación 3-2.	Expresión de Huggins para determinar el peso molecular viscosimétrico.....	28
Ecuación 4-2.	Determinación del porcentaje de desacetilación DD%	29
Ecuación 5-2.	Expresión matemática de Lagergren.....	33
Ecuación 6-2.	Linealidad del modelo cinético de pseudo-segundo orden	33
Ecuación 7-2.	Expresión lineal del modelo de isoterma de Langmuir.....	34
Ecuación 8-2.	Expresión matemática para la constante RL	34
Ecuación 9-2.	Expresión lineal del modelo de isoterma de Freundlich	35
Ecuación 10-2.	Determinación de % Adsorción	37
Ecuación 11-2.	Ecuación de balance de masas para la capacidad de adsorción (q_{eq}).....	37
Ecuación 12-2.	Modelo matemático para un diseño factorial $axbxc$	39
Ecuación 13-2.	Prueba de distribución de Kolmogorov-Smirnov	40
Ecuación 14-2.	Prueba de contraste de asimetría y curtosis.....	41
Ecuación 15-2.	Prueba de homogeneidad de Bartlett.....	41
Ecuación 16-2.	Prueba de independencia de Durbin Watson	42

ÍNDICE DE ANEXOS

- ANEXO A:** DATOS OBTENIDOS A PARTIR DEL DISEÑO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LA INFLUENCIA DEL PH Y CONCENTRACIÓN DEL ADSORBENTE.
- ANEXO B:** DATOS OBTENIDOS A PARTIR DEL DISEÑO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN FINAL Y % DE ADSORCIÓN DE CR (VI)
- ANEXO C:** DATOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR EL MODELO CINÉTICO QUE SIGUE EL PROCESO DE ADSORCIÓN
- ANEXO D:** DATOS OBTENIDOS A PARTIR DEL MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR Y FREUNDLICH.
- ANEXO E:** EXTRACCIÓN DEL QUITOSANO A PARTIR DEL EXOESQUELETO DEL CAMARÓN
- ANEXO F:** MONTAJE DEL EQUIPO PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS
- ANEXO G:** PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CROMO (VI)
- ANEXO H:** EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE CON CS/NPsFe₃O₄
- ANEXO I:** EXPERIMENTOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN DE Cr (VI)

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo experimental fue sintetizar nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano para la adsorción de cromo hexavalente en soluciones acuosas. La obtención del quitosano se realizó a partir del exoesqueleto del camarón, y las nanopartículas fueron sintetizadas mediante coprecipitación química y recubiertas con quitosano de manera In-situ. Se verificó la síntesis tanto del quitosano como del nanocompuesto mediante espectroscopía infrarroja y el tamaño de las nanopartículas se determinó a partir de microscopía electrónica de barrido. La capacidad de adsorción de cromo hexavalente se realizó con la ayuda de un diseño experimental de tipo factorial $a*b*c$, cuyos factores de estudio fueron: concentración inicial del contaminante, tiempo de contacto y temperatura, y la cuantificación del cromo hexavalente se realizó mediante espectroscopía UV-Visible. De tal manera que se obtuvieron nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano con un diámetro promedio de 31,85 nm y el porcentaje de adsorción de cromo hexavalente utilizando las nanopartículas, fue del 99,70 %, a valores de pH 3, 0,1 g de adsorbente, 5 mg/L de contaminante, temperatura de 60 °C y 60 minutos de tiempo de contacto. Además, a partir del diseño experimental se estimó que el proceso de adsorción siguió un modelo cinético de pseudo segundo orden y la isoterma que mejor se ajustó al proceso fue de Langmuir, y a partir de la misma, se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 294,12 mg/g a 60 °C. En consecuencia, se concluye que fue factible la adsorción de cromo hexavalente utilizando nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano, obteniendo mayor capacidad de adsorción gracias al recubrimiento de quitosano, que protege y mejora las propiedades adsorbentes de las nanopartículas. Si estos resultados son reproducibles en un futuro, se recomienda realizar ensayos de adsorción variando los valores de agitación y efectuar procesos de desorción de las nanopartículas.

Palabras clave: <NANOMATERIALES>, <ADSORCIÓN>, <QUITOSANO>, <BIORREMEDIACIÓN>, <CROMO HEXAVALENTE>, <CURTIEMBRES>.



1467-DBRA-UTP-2022

SUMMARY/ABSTRACT

The objective of this experimental work was to synthesize chitosan-coated magnetite nanoparticles for hexavalent chromium adsorption in aqueous solutions. The chitosan was obtained from the exoskeleton of the shrimp, and the nanoparticles were synthesized by chemical coprecipitation and coated with chitosan in an In-situ manner. The synthesis of both chitosan and nanocomposite was verified by infrared spectroscopy and the size of the nanoparticles was determined from scanning electron microscopy. The adsorption capacity of hexavalent chromium was performed with the help of an experimental design of factorial type $a*b*c$, whose study factors were: initial concentration of the contaminant, contact time and temperature, and the quantification of hexavalent chromium was performed by UV-Visible spectroscopy. In such a way that chitosan-coated magnetite nanoparticles with an average diameter of 31.85 nm were obtained and the percentage of adsorption of hexavalent chromium using the nanoparticles, it was 99.70 %, at values of pH 3, 0.1 g of adsorbent, 5 mg/L of contaminant, temperature of 60 °C and 60 minutes of contact time. Moreover, from the experimental design it was estimated that the adsorption process followed a pseudo-second order kinetic model and the isotherm that best fit the process was Langmuir, and from it, a maximum adsorption of hexavalent chromium was feasible using magnetic nanoparticles coated with chitosan, obtaining greater adsorption capacity thanks to the chitosan coating, which protects and improves the adsorbent properties of the nanoparticles. If these results are reproducible in the future, it is recommended to perform adsorption tests by varying the agitation values and perform desorption processes of the nanoparticles.

Keywords: <NANOMATERIALS>, <ADSORPTION>, <CHITOSAN>, <BIOREMEDIATION>, <HEXAVALENT CHROMIUM>, <TANNERIES>.



Lic. Edison Renato Ruiz López

CI: 0603957044

INTRODUCCIÓN

Antecedentes

Durante los últimos años, se han empleado muchos métodos para eliminar cromo hexavalente de aguas contaminadas, entre los cuales se destaca el uso de nanomateriales como agentes adsorbentes (Marín y Hernández 2019, pp.132-147), separación por ósmosis inversa (Çimen 2015, p.1238; Mousavi Rad et al, 2009, pp.348-351; Naghdali et al. 2019, p.114), reducción de cromo (VI) a cromo (III) usando carbón activado (Pérez-Candela et al, 1995, p.2175), y el uso de matrices poliméricas de quitosano como agente adsorbente. Es el caso de Sivakami, et al (2013, p.205), quien comparó las propiedades adsorbentes de nanopartículas de quitosano y quitosano para remover cromo hexavalente en soluciones acuosas; obteniendo mejor capacidad de adsorción con las nanopartículas de quitosano, esto debido a los grupos funcionales y la baja cristalinidad de las nanopartículas que mejoraron la eficiencia de absorción.

Los nanomateriales magnéticos presentan particulares propiedades, y al estar en la escala nanométrica tienen comportamiento superparamagnético, y presentan mayor área de contacto (Arévalo-Cid 2016, pp.14,186). Gracias a estas propiedades se utilizan en biomedicina como marcadores en resonancia magnética de imagen (Luis López Aguilar et al. 2014, p.5), en tratamiento de liberación controlada de fármacos (Palacios 2014, p.19; Rodríguez 2019, p.3), inmovilización de enzimas (Tang et al, p.82) o en química del medio ambiente como agentes adsorbentes.

Con respecto a este último, las nanopartículas magnéticas se han utilizado ampliamente para la eliminación de contaminantes, debido a que son considerablemente rápidos, simples, sensibles y altamente eficientes para el aislamiento y remoción de metales pesados. Por lo tanto, se han desarrollado muchas investigaciones relacionadas, destacando la investigación realizada por Falla (2020, p.42), quien determinó la adsorción de varios metales pesados como el arsénico, cadmio, y cromo utilizando nanopartículas magnéticas de hierro; destacando el cromo (VI) con un 98% de remoción. Sin embargo, el autor menciona que existe pérdida de las propiedades magnetismo y rápida oxidación de las nanopartículas desnudas después de largos periodos de tiempo. Lo cual corrobora Palacios (2014, p.5); en su investigación menciona que las nanopartículas desnudas son químicamente muy activas, y se oxidan fácilmente en el aire, lo que resulta en pérdida de magnetismo y propiedades adsorbentes. Para lo cual, el autor utiliza ácido oleico para recubrir y proteger las nanopartículas, obteniendo mejores propiedades paramagnéticas a largo plazo.

Las matrices poliméricas como agentes de recubrimiento son una solución a este problema; Chang y Chen (2006, p. 339), sintetizaron nanopartículas magnéticas recubiertas de quitosano reflejando propiedades superparamagnéticas y eficiente adsorción de cobalto (II). Así también, Omidinasab et al. (2018, p. 34) usó quitosano sintetizado a partir de la cáscara del camarón para recubrir

nanopartículas magnéticas y probar la adsorción de vanadio (V) y paladio (II) variando parámetros como el pH, tiempo de contacto, dosis del adsorbente y la velocidad de agitación.

Otros estudios que cabe señalar son: la remoción de cobre (II) realizado por Yuwei y Jianlong (2011, p.291) quienes sintetizaron las nanopartículas por coprecipitación y obtuvieron más del 90 % de cobre removido; Kyzas y Deliyanni (2013, p.62) prepararon dos derivados de quitosano modificado para comparar las propiedades de adsorción de mercurio (II). Un derivado de quitosano reticulado con glutaraldehído, y otro funcionalizado con nanopartículas magnéticas (NPsFe₃O₄), obteniendo mayor adsorción del metal en este último. Además, las nanopartículas funcionalizadas con quitosano pudieron ser usadas cuatro ciclos más con capacidad de adsorción del 10% mayor al quitosano.

Kloster (2018, pp.243-250), evaluó la capacidad de adsorción frente a contaminantes como el rojo congo y el arsénico (V); mediante un estudio comparativo de dos métodos para recubrir nanopartículas con matrices poliméricas de alginato de sodio y quitosano. El primer método, mediante la síntesis de óxidos de hierro in situ en la matriz polimérica, y el segundo, síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro y posterior incorporación a las soluciones poliméricas. Obteniendo mejores resultados de adsorción con nanopartículas sintetizadas de manera in-situ.

En consecuencia, el estudio de nanocompuestos de quitosano-óxido de hierro es amplio, existen muchos materiales que pueden utilizarse como agentes de recubrimiento. Destacando el uso del quitosano, pues es sencillo, presenta mayor estabilidad, accesibilidad económica y mejores propiedades de adsorción

Planteamiento del problema

La contaminación por metales pesados es uno de los problemas más significativos tanto para el ser humano como para el ecosistema, especialmente la contaminación causada por cromo hexavalente en aguas residuales generadas por la industria curtiembre. En el Ecuador las curtiembres son responsables de varios problemas ambientales a causa de la dosificación exagerada de productos químicos (sales de cromo) en los procesos de curtiembre, malas prácticas de manufactura, falta de capacitación, entre otros; generando aguas residuales con alta carga contaminante (Portilla, 2013, p.17).

En los últimos años se ha registrado un creciente interés en el uso de nanomateriales magnéticos para la remoción de ciertos metales pesados como el arsénico (Starbird-Pérez et al, 2015, pp.2-4), cadmio, plomo, zinc (Espada 2020, p.19), cromo hexavalente (Falla 2020, p.45), entre otros. También, existen estudios de adsorción de metales pesados con nanopartículas magnéticas recubiertas con matrices poliméricas, cuyas propiedades resultan de gran interés ya que pueden modificar el comportamiento de ambos componentes, mejorando las propiedades adsorbentes del material (Yuwei et al, 2011, p. 291; Omidinasab et al. 2018, p.34273).

Matrices poliméricas de origen natural como el quitosano presentan importantes características tanto adsorbentes como quelantes, por esta razón son muy usadas en el tratamiento de efluentes contaminados para remover metales pesados (Divya y Jisha 2018, p.106; Sivakami et al. 2013, p.211). Este polímero biodegradable es sintetizado a partir de la quitina (Sierra et al, 2013, p.261), residuo no aprovechado de la industria pesquera. A partir de la industria pesquera se obtiene impresionantes cantidades de residuos sólidos, en su mayoría el caparazón y de ello aproximadamente el 5 % se transforma en productos como harinas y extractos que sirven de base para alimento animal; el resto es desechado al mar, lo que se convierte en un gran problema ambiental (Salas et al, 2017, p.17). Por lo tanto, las matrices poliméricas de quitosano como agentes de recubrimiento de nanomateriales magnéticos son una excelente alternativa. A la vez que forman nanomateriales compuestos (composites), presentan características multifuncionales y excelentes propiedades para remover metales pesados como cobalto, cadmio y arsénico (Chang et al., 2006, pp.339-340; Menchaca-Nal et al, 2018, pp.61-66; Yuwei y Jianlong et al, 2011, pp.291-293).

Si bien se han investigado con los metales pesados ya mencionados, no existen estudios sobre la adsorción de cromo hexavalente utilizando estos nanocompuestos. El cromo hexavalente es un metal altamente tóxico que según La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), es un compuesto carcinogénico para los seres humanos (ATSDR 2012, pp.4-5), lo cual constituye un grave problema ambiental teniendo en cuenta que varios estudios de efluentes en el Ecuador revelan dosis de cromo hexavalente muy por encima de los límites permitidos, que según la norma vigente, no debe superar los 0.5 mg/L en aguas de uso doméstico, agrícola y ganadero (Ministerio de Ambiente del Ecuador 2015, pp.12-30).

Formulación del problema

La presente investigación tiene como finalidad verificar si las nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano (CS/NPsFe₃O₄), tienen la capacidad de adsorción de cromo hexavalente en soluciones acuosas respondiendo a la siguiente interrogante:

¿Es factible la adsorción de cromo hexavalente utilizando nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano?

Justificación

Diversos estudios han demostrado la progresiva aparición de cromo hexavalente en muchos efluentes del país, especialmente efluentes provenientes de la industria curtiembre (Portilla et al., 2013, p.17; Rennola et al, 2019, pp.126-127; Ilbay et al, 2021, pp.22-23; Greff Tapnquila 2012, pp.2-3), lo que

incide en graves problemas ambientales, dado que el cromo hexavalente es un metal altamente tóxico, (ATSDR 2012, pp.2-5), y se evidencia la falta de investigación al respecto.

De manera que, es preciso investigar alternativas que ayuden al tratamiento de estos efluentes contaminados. En este contexto los nanomateriales magnéticos presentan excelentes propiedades paramagnéticas y su alta densidad de sitios de adsorción, los hace excelentes agentes adsorbentes de metales pesados. Algunos estudios demuestran que el uso de nanopartículas para la adsorción de contaminantes tienen el doble de capacidad de adsorción que otros materiales tradicionales (Arévalo-Cid et al, 2016, pp.179, 197, 229).

Sin embargo, la principal desventaja que tienen es su poca estabilidad a cambios de pH, temperatura, y luz, como resultado forman aglomerados lo que causa un porcentaje de adsorción menor al esperado. Además, las nanopartículas desnudas son químicamente inestables y fáciles de oxidar en el aire, lo que resulta en una pérdida de magnetismo (Palacios 2014, p.5; Menchaca-Nal 2018, p.14). A causa de esto se ha planteado como alternativa el recubrimiento de nanopartículas usando diferentes materiales como surfactantes o matrices poliméricas como el quitosano, que mejoran las propiedades mecánicas, térmicas y magnéticas de las nanopartículas.

En el presente trabajo experimental se espera determinar la capacidad de adsorción que tienen las nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano frente al Cr (VI). El quitosano constituye una opción viable para ser utilizado como agente de recubrimiento de nanopartículas por precio, disponibilidad, propiedades biodegradables (Espinosa-Cavazos et al 2020, pp.204-205), y es un residuo no aprovechado en la industria de procesamiento de productos del mar. Industria que genera millones de toneladas de basura a nivel mundial deteriorando el medio ambiente por su lenta descomposición (Salas et al, 2017, p.17; Cocolletzi et al. 2009, p.57).

Debido a esto, el aporte científico que constituye este trabajo experimental es de gran importancia, ya que al determinar si es factible o no la adsorción de cromo hexavalente usando nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano, permitirá realizar futuros estudios y proyectos, y además poder utilizarlos en plantas de tratamientos para la remoción de estos contaminantes, siendo de gran ayuda para el medio ambiente y la sociedad en general; y evitar posibles consecuencias futuras tanto en la salud de las personas como en la vida marina en general.

La investigación propuesta se realizó en los laboratorios de la Facultad de Ciencias de la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Con la ayuda de equipos, materiales y reactivos proporcionados por la institución; se sintetizarán y caracterizarán las nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano para luego determinar la capacidad de adsorción de cromo hexavalente en solución acuosa mediante espectroscopía UV-visible. Los recursos económicos que sustentaron la investigación provienen de fondos propios del estudiante.

OBJETIVOS

Objetivo general:

Obtener nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano sintetizado a partir del exoesqueleto del camarón, para estudiar la adsorción de cromo hexavalente en soluciones acuosas.

Objetivos específicos:

- Preparar y caracterizar mediante espectroscopía infrarroja, quitosano a partir del exoesqueleto del camarón y utilizarlo como agente de recubrimiento de nanopartículas.
- Sintetizar nanopartículas de magnetita recubiertas con quitosano de manera In-situ por el método de coprecipitación química, con el propósito de estabilizar químicamente las nanopartículas y evitar degradación después de la síntesis.
- Caracterizar las nanopartículas desde el punto de vista estructural, morfológico y magnético mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía infrarroja, a fin de verificar la síntesis y propiedades de las nanopartículas.
- Determinar la capacidad de adsorción de cromo hexavalente empleando las nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano, mediante espectroscopía UV-visible con la intención de responder a la pregunta de investigación formulada.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Bases Teóricas

1.1.1. Metales Pesados

Los metales pesados son elementos con propiedades metálicas, en los cuales se incluyen metales de transición, semimetales, lantánidos y actínidos. Según la tabla periódica son elementos químicos con alta densidad (mayor a 5 g/cm³), masa y peso atómico mayor a 20 y presentan toxicidad a bajas concentraciones (Covarrubias y Peña Cabriales 2017, p.8). Algunos metales pesados son: aluminio (Al), berilio (Be), cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), cromo (Cr), entre otros.

El término “metal pesado” se usa para referirse a metales que pueden causar toxicidad, (Alloway B. J. 2013, p.5), lo que hace que sean considerados como contaminantes a nivel ambiental. Muchos efluentes contaminados por metales pesados como el Cr (VI), provienen principalmente de la industria de limpieza de metales, revestimiento, endurecimiento, lixiviación de fosfatos y bauxita, fabricación de baterías y el curtido, etc. (Wang 2018, pp.1-2).

Una vez que los efluentes contaminados de metales pesados desembocan en los ríos, causan graves problemas ambientales a los recursos hídricos. Luego, después de ingresar al cuerpo humano a través de la cadena alimentaria, tendrán gran impacto en la salud, porque no se pueden degradar o destruir, de manera que se acumulan en los organismos vivos, causando un sin número de enfermedades y trastornos, razón por la cual, algunos son catalogados como cancerígenos (Balali-Mood et al. 2021, p.2; Engwa et al. 2019, p.2).

Además, elevadas concentraciones de algunos de estos metales en el medio ambiente o en ciertos procesos pueden causar una serie de problemas que van desde la degradación hasta la pérdida de la fertilidad del suelo (Díez et al. 2009, p.5).

Las normativas relevantes formuladas para la descarga de aguas residuales que se permiten descargar y el impacto en el cuerpo humano por la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU. se resume en la Tabla 1-1.

Tabla 1-1: Regulaciones de la EPA de EE. UU. sobre el contenido de contaminantes en el agua potable y el impacto de varios tipos de metales pesados en el cuerpo humano.

Contaminante	MCL o TT (mg/L)	Efectos potenciales en la salud
Cd	0.005	Daño en el riñón
Cr (Total)	0.1	Dermatitis alérgica
Cu	TT nivel de acción = 1.3	Exposición a corto plazo: malestar gastrointestinal; a largo plazo: daño en el hígado o riño
As	0.010	Daño en la piel o problemas con el sistema circulatorio y podría incrementar el riesgo de tener cáncer
Pb	TT nivel de acción = 0.015	Bebes y niños: retraso en desarrollo mental y físico; problemas de riñón, presión arterial elevada
Ni	0.20	Dermatitis, náuseas, asma crónica, catarro, carcinógeno humano
Zn	0.80	Depresión, letargo, signos neurológicas e incremento de sed
Hg	0.00003	Artritis reumatoide y enfermedades del hígado, sistema circulatorio y sistema nervioso.

Fuente: (Wang 2018, p.2).

1.1.2. Cromo

El cromo es un metal de transición duro, frágil, gris acerado y brillante que se emplea especialmente en metalurgia. Ocurre naturalmente en las rocas, animales, plantas, el suelo y gases volcánicos combinados con otros elementos para formar varios compuestos (ATSDR 2012, pp.2-7). Se obtiene comercialmente a partir de la reducción de la cromita (FeCr_2O_4), calentándola en presencia de aluminio o silicio (Cordova y Chávez 2015, p.428). Tiene múltiples estados de oxidación que van de -2 a +6. Las formas más estables en el medio ambiente son el cromo metálico, el cromo trivalente (III) y el cromo hexavalente (VI).

El cromo se ha empleado en numerosas industrias y campos agrícolas como: metalurgia, galvanoplastia, fungicidas, inhibidores de corrosión, y a la vez son las más importantes fuentes de contaminación. También es usado extensamente en procesos de manufacturación tales como madera tratada con dicromato de cobre, cuero curtido con sulfato crómico, artículos de cocina de acero inoxidable, entre otros (ATSDR 2012, p.2).

En la industria curtiembre, las sales de cromo producen curtidos uniformes y rápidos de gran calidad; sin embargo, este proceso tiene enorme impacto en el medio ambiente, dadas las características de los efluentes que elimina (Porras 2010, p.43). En Ecuador las curtiembres utilizan sulfato de cromo trivalente (M33, F40, F50), y debido a diversos factores ambientales, se transforma en cromo hexavalente en las aguas residuales (Medina M, 2010, pp.11-15). A causa de que

muchas empresas de curtiembre cuentan con maquinaria obsoleta, incipiente tecnología, mínima inversión en infraestructura y falta de capacitación de operarios.

Los valores límite y en medios biológicos para estos compuestos han sido propuestos por el Ministerio del Ambiente de Ecuador, en la Normativa vigente de “Calidad ambiental y de descargas de efluentes al recurso agua”, donde se señala un límite máximo de 0.5 mg/L de Cr (VI) que puede ser descargado al sistema de alcantarillado público y un límite máximo de 0.05 mg/L para agua de consumo humano y doméstico (Ministerio de Ambiente del Ecuador 2015, pp.12-24).

Mientras que el cromo (III) se requiere en cantidades mínimas para el metabolismo de lípidos y proteínas y como cofactor para la acción de la insulina, el cromo (VI) está relacionada con una serie de enfermedades y patologías, (Cefalu y Hu 2004, p.6). Según la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), el cromo (VI) se ha clasificado como carcinógeno del grupo I (ATSDR 2012, pp.2-5). La ruta principal de exposición para las poblaciones humanas ocurre mediante la ingesta de alimentos y agua que contienen cromo o el contacto dérmico con productos que contienen este metal pesado (Nickens, Patierno y Ceryak 2010, p.277).

Las industrias de curtiembre, metalúrgica, refractaria y química liberan gran cantidad de cromo (VI) en el suelo, aguas subterráneas y aire, lo que causa problemas de salud en humanos, animales y vida marina. De manera que puede causar gran variedad de enfermedades a través de la bioacumulación en el cuerpo humano. Esto va desde enfermedades dérmicas, renales, neurológicas y gastrointestinales hasta el desarrollo de varios cánceres que incluyen pulmón, laringe, vejiga, riñones, testículos, huesos y tiroides (Engwa et al. 2019, pp.3, 15, 16).

1.1.3. Tratamientos para la remoción de cromo hexavalente

Las aguas residuales se tratan tradicionalmente mediante procesos físicos y químicos como floculación, sedimentación, filtración y procesos biológicos. Sin embargo, estas operaciones no consiguen reducir concentraciones muy bajas de metales pesados a límites inferiores a los que está permitido de acuerdo con la normativa vigente. También, las plantas de tratamiento no pueden eliminar residuos tóxicos, por lo que deben eliminarse en la fuente emisora en un proceso de pretratamiento especial diseñado para tal fin (Villa, Corredor y Benítez 2020, p.99).

Se pueden mencionar algunos tratamientos utilizados para separar metales de aguas residuales, estos son: precipitación química, intercambio iónico, materiales adsorbentes, biomateriales, electrocoagulación, ultrafiltración, osmosis inversa, membranas (Porras 2010, p.46-48; Quiñones, Tejada y Ruiz 2014, pp.27-28).

La adsorción de cromo hexavalente empleando óxido de hierro nano particulado o no, se encuentran ampliamente estudiados ya que exhiben afinidad específica hacia este tipo de contaminantes. Es por ello, y repetibilidad de los resultados que pueden obtenerse, que ha sido seleccionado como forma de evaluar la adsorción de los nanocompuestos desarrollados.

1.1.4. Nanopartículas Magnéticas

Las nanopartículas magnéticas son entidades físicas cuyo tamaño se encuentra en la escala nano (1 a 100 nm); en su estructura consta de elementos magnéticos como hierro, níquel, cobalto, cromo, entre otros. Estas nanopartículas son en su mayoría cristalinas, lo que significa que sus miles de átomos presentan un ordenamiento regular en el espacio, en lo que se denomina red cristalina. La estructura electrónica de las nanopartículas es regulable mediante los enlaces con diferentes tipos de moléculas, los cuales son necesarios para preservar la precipitación y aglomeración de las nanopartículas, de manera que cada una se mantiene aislada del resto (Coral y Mera 2017, p.233; Gregorio-Jáuregui et al. 2012, p.400).

Las nanopartículas magnéticas con diámetros menores a 30 nm exhiben comportamiento superparamagnético, lo cual significa que pueden ser manipulables por campos magnéticos externos. La consecuencia es que una vez que se retira el campo magnético aplicado, no presentan ninguna magnetización, hecho fundamental para aplicaciones ambientales, remoción de contaminantes, entre otros (Briones 2016, p.3). El superparamagnetismo se da por una respuesta colectiva de los momentos magnéticos de las partículas, las cuales, en el caso de los óxidos de hierro, presentan una alineación ferrimagnética en su interior (Coral y Mera 2017, p.234).

Los materiales ferrimagnéticos presentan átomos con momentos magnéticos dispuestos en la misma dirección y sentido, y algunos son opuestos y se anulan entre sí. Cuando la magnitud de los momentos difiere, el material muestra una magnetización espontánea y permanente. Esto ocurre cuando el material está compuesto de átomos o iones con momentos magnéticos diferentes, es el caso de las ferritas de hierro con Fe^{2+} y Fe^{3+} en su estructura (Spaldin 2010, p133; Akbarzadeh, Samiei y Davaran 2012, p.3).

Las nanopartículas presentan numerosas aplicaciones en biotecnología, biomedicina, ciencia de materiales, ingeniería y protección del medio ambiente ya que son muy utilizadas para la remoción de contaminantes. Un problema inevitable asociado con las partículas de este tamaño es su inestabilidad intrínseca que se manifiesta a lo largo del tiempo. Las partículas forman aglomerados a fin de reducir la energía que está asociada con la elevada relación área superficial/volumen, también, son activas químicamente y se oxidan fácilmente en el aire, produciendo una pérdida de magnetismo y la capacidad de dispersarse disminuye (García 2012, p.4). No obstante, gracias a la gran superficie que presentan, estas pueden ser recubiertas con materiales orgánicos o inorgánicos que hacen que el producto sea biocompatible y estable, y además permiten funcionalizarse con materiales como: enzimas, polímeros, anticuerpos o medicamentos para obtener una función específica del nanocompuesto (Gregorio-Jáuregui et al. 2012, p.399).

1.1.4.1. Magnetita

La magnetita tiene la fórmula química Fe_3O_4 en su forma común, de los óxidos de hierro naturales; es un mineral ferrimagnético de color negro, compuesto de Fe^{+2} y Fe^{+3} , responsable de las propiedades magnéticas de las rocas. Tiene una estructura de espinela inversa, donde su celda unitaria está compuesta de 56 átomos, 32 átomos son de oxígeno y 24 son cationes de hierro (16 están en forma férrica y 8 en forma ferrosa). Los iones Fe^{+2} ocupan espacios tetraédricos y están colocados en el centro y vértices de un cubo, mientras que los iones de Fe^{+3} ocupan espacios octaédricos (Niculescu, Chircov y Grumezescu 2021, p.2; Ganapathe et al. 2020, pp.2-3).

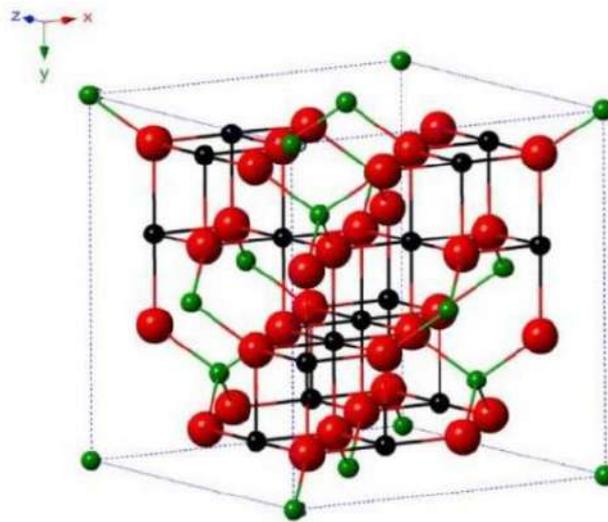


Figura 1-1. Estructura cristalina de Fe_3O_4 . Esferas verdes: Fe^{3+} ; negras: Fe^{2+} ; rojas: O^{2-}

Fuente: (Ganapathe et al. 2020, p.3).

Factores como la forma, el tamaño y la distribución son determinantes fundamentales de las propiedades físico-químicas de las nanopartículas, y su gran superficie les permite ser funcionalizadas para crear nanocompuestos biocompatibles (Taddei et al. 2019, p.862). Cuando el tamaño de partícula es muy pequeño, es decir, cada partícula se convierte en un solo dominio, la magnetita exhibe propiedades magnéticas inusuales, llamadas superparamagnetismo. A cierta temperatura, y en ausencia de un campo magnético externo, las nanopartículas tienen magnetización cero, sin embargo, su susceptibilidad es muy alta en ese estado, permitiendo que sean magnetizados por un campo magnético (Lu et al. 2013, p.677; Niculescu, Chircov y Grumezescu 2021, p.2).

Estas propiedades magnéticas, su baja toxicidad y el hecho de que pueden ser toleradas por el organismo humano, las hace especialmente convenientes para una amplia gama de aplicaciones, como agentes de contraste para imágenes de resonancia magnética (IMR) (Ma et al. 2017, p.209),

fluidos magnéticos (Gu et al. 2019, pp.1-4), terapia de hipertermia (Israel et al. 2020, p.45), catálisis (Amendola et al 2010, p.45), pinturas y tintas magnéticas o adsorbentes para la eliminación de contaminantes (Rychluk 2019, p.51; Gregorio-Jáuregui et al. 2012, p.407; Starbird-Pérez et al 2015, pp.46-53), entre otros.

Tabla 2-1. Propiedades de NPsFe_3O_4

Propiedades	Nanopartículas de magnetita
Formula molecular	Fe_3O_4
Color	Negro
Densidad (g/cm^3)	5.18
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1583-1597
Tipo de magnetismo	Ferrimagnético
Temperatura Curie (K)	858
Magnetización por saturación (M_s) at 300K [$\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$]	92-100
Energía libre de Gibbs (ΔG_f°) [Kj/mol]	-1012.6
Sistema cristalográfico	Cúbica
Tipo de estructura	Espinela inversa
Parámetros de red (nm)	$a = b = c = 0.8396$
Ángulos de red	$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
Energía de brecha de banda (E_g) [eV]	2.6

Fuente: (Ganapathe et al. 2020, p.9).

1.1.4.2. Síntesis de nanopartículas magnéticas

Existen diferentes métodos para obtener de manera eficiente nanopartículas magnéticas estables, de tamaño controlable, y con una estrecha distribución de tamaños. Entre estos métodos se incluyen: coprecipitación, micro emulsión, descomposición térmica, deposición química de vapor, síntesis por pirolisis, etc (Ganapathe et al. 2020, p.9). En la Tabla 3-1 se describen algunos métodos o técnicas utilizadas para la síntesis de nanopartículas de hierro con características superparamagnéticas, siendo la más común la coprecipitación química.

Tabla 3-1: Métodos de síntesis de nanopartículas de magnetita

TÉCNICA Tamaño de Nps	FUNDAMENTO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Coprecipitación 8-100nm	Hidrólisis de iones de hierro en presencia de una base fuerte $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$	Bajo costo Condiciones suaves Síntesis directa en medio acuoso Facilidad para modificar la superficie de las Nps.	Gran cantidad de parámetros a controlar Produce poblaciones poli dispersas de Nps
Micro emulsión 2-80 nm	Mezcla de dos microemulsiones: Micelas reversas de sales de (FeCl ₂ , FeCl ₃) Micelas de bases de Bronsted (NH ₄ OH, NaOH) Se obtiene por calentamiento suave magnetita y maghemita	Poblaciones monodispersas Las bases orgánicas sirven como recubrimiento posterior Método barato y reproducible	Complejidad del manejo de micelas reversas El crecimiento de Ostwald no puede evitarse una vez formadas las Nps
Solidificación de soluciones	Soluciones de Tetraetilenglicol (TEG) + Acetato férrico → TEG actúa como solvente, reductor a Fe ²⁺ y controla el tamaño de las partículas	Recubrimiento de alcohol hidrofílico → dispersión en H ₂ O Estructura cristalina ordenada que favorece las propiedades magnéticas	Temperaturas elevadas difíciles de controlar
Sistemas mediados por aerosoles 5-60nm	Sales de hierro disueltas que se nebulizan por distintos métodos sobre un reactor que evapora el solvente, precipitando sólidos secos	Distribución de tamaño estrecha Proceso continuo	Dificultad para optimizar el proceso y obtener las características adecuadas

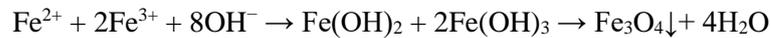
Fuente: (Ganapathe et al. 2020, pp.9-16; Mosayebi et al, 2017, p.7).

Realizado por: González, M., 2022.

1.1.4.3. Coprecipitación química

La coprecipitación es el método más utilizado para obtener nanopartículas de magnetita de tamaño controlado y propiedades magnéticas. Incluye el uso de materiales y procedimientos menos dañinos, además es sencilla y cómoda cuando se necesitan grandes cantidades de nanopartículas (Ganapathe et al. 2020, p.9). Este método fue desarrollado por Massart et al (1981, p.1247), y permite obtener nanopartículas de tamaño promedio de alrededor de 10 nm. Sin embargo, durante el proceso de coprecipitación, factores como el pH, los iones metálicos y sus concentraciones, la naturaleza de la sal, la temperatura de reacción, pueden afectar la composición, el tamaño y la forma de las nanopartículas (Mosayebi et al, 2017, pp.4-5).

La síntesis por coprecipitación se basa en la formación de cristales mixtos formados por iones de hierro 2+ y 3+, que precipitan en medio alcalino. Esto puede ser mediante una base fuerte (NaOH, NH₃ o NH₄OH), que funciona como un reductor liberando los iones respectivos, y los captura para formar una estructura cristalina mixta (Cárdenas 2015, p.28), como se describe en la siguiente reacción:



La producción de nanopartículas mediante el método de coprecipitación se basa en dos fases distintas: (i) nucleación y (ii) crecimiento. La fase de nucleación se produce durante un periodo de tiempo muy corto y normalmente comienza con la precipitación de partículas cristalinas de una solución sobresaturada hasta que las especies constituyentes disminuyen, formando así cristales de nanopartículas. Por otro lado, la fase de crecimiento es lento y tiene lugar debido a la difusión del soluto desde la solución a la superficie de los cristales. El crecimiento de los núcleos de las partículas podría tener una distribución de tamaño muy estrecho si los núcleos comienzan a formarse al mismo tiempo. Por lo tanto, el tamaño de partícula obtenido podría ajustarse solo en la fase de nucleación porque no varía durante la fase de crecimiento (Ganapathe et al. 2020, pp.9-10).

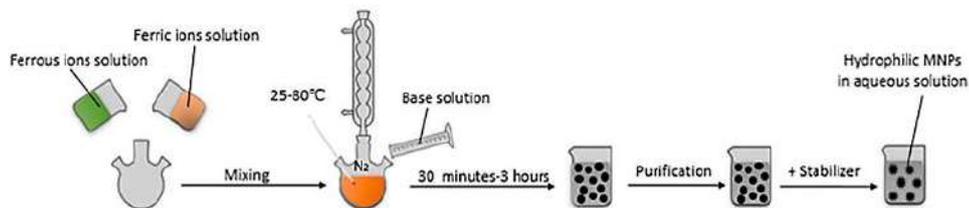


Figura 2-1. Esquema de la síntesis de NpsFe₃O₄ por coprecipitación.

Fuente: (Niculescu, Chircov y Grumezescu 2021, p.9).

1.1.4.4. Estabilidad de las nanopartículas

El área superficial de las nanopartículas es muy grande en relación con su masa, esto causa un exceso de energía libre superficial en relación con la energía de formación e inestabilidad a nivel termodinámico causando aglomeraciones. En consecuencia, las nanopartículas deberán ser estabilizadas utilizando agentes protectores o de recubrimiento, los cuales serán capaces de superar las fuerzas atractivas de Van Der Waals entre partículas, mediante fuerzas repulsivas electrostáticas y estéricas (Sperling y Parak 2010, p.1335). La estabilización puede clasificarse acorde al tipo de capa protectora, esta puede ser; electrostática, estérica, por ligandos orgánicos y por disolventes, y electroestérica. La estabilización de tipo estérica es la más utilizada y versátil;

consiste en recubrir al núcleo metálico con materiales estéricamente voluminosos, como los polímeros (quitosano) y surfactantes (ácido oleico) que se enlazan débilmente a la superficie de las nanopartículas y forman una barrera estérica que evita el contacto entre los centros de las nanopartículas (Sperling y Parak 2010, pp.1341-1343; Dumur et al, 2020, p.2).

Entre los materiales de recubrimiento orgánicos más estudiados están las matrices poliméricas, tal como el alginato, poliacrilonitrilo, poliestireno, quitosano, entre otros. Las matrices de quitosano han adquirido gran relevancia ya que son biodegradables y derivados del procesamiento de crustáceos, que generalmente son desaprovechados en la industria camaronera. Por otro lado, los surfactantes o tensoactivos forman una capa mono molecular adsorbida en la interfase que cambia el valor de la tensión superficial. Entre los principales tenemos el ácido oleico, polietilenglicol, etc (Sperling y Parak 2010, pp.1340-1343).

1.1.4.5. Quitosano

El quitosano de fórmula: [α (1 \rightarrow 4) 2-amino-2-deoxy- β -D-Glucan] es un polisacárido lineal derivado de la quitina (Dodane y Vilivalam 1998, p.246). Está compuesto de D-glucosamina (unidad desacetilada) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada) distribuida aleatoriamente y puede polimerarse por medio de enlaces cruzados en la presencia de aniones y polianiones (Valenzuela D. 2020, pp.5-7). Es un polímero natural derivado de la desacetilación de la quitina, la cual puede encontrarse en una amplia gama de fuentes naturales: crustáceos, hongos, insectos, anélidos, moluscos, celenterados, entre otros. Sin embargo, el quitosano solo se fabrica a partir de crustáceos (caparazones de crustáceos como el camarón, langosta y cangrejo) principalmente porque una gran cantidad del exoesqueleto de los crustáceos está disponible como subproducto del procesamiento de alimentos (Shepherd, Reader y Falshaw 1997, p.535).

El proceso de extracción del quitosano inicia con la extracción de la quitina que de acuerdo con Romero-Serrano et al (2020, pp.23-24), la extracción se realiza mediante un proceso químico formado por tres etapas: (i) desproteización, cuyo objetivo es romper los enlaces químicos existentes entre la quitina y las proteínas, se emplea NaOH a temperaturas de 60 a 100 °C; (ii) desmineralización, remueve los minerales presentes, principalmente carbonato de calcio, a través de un tratamiento ácido (generalmente HCl) en sales solubles y CO₂; (iii) decoloración y postratamiento, la quitina extraída es blanqueada con HCl a temperatura ambiente y 15 min. Luego se lava con agua destilada y se seca a 80 °C por 12 horas para extraer los pigmentos carotenoides. Una vez extraída la quitina se inicia el proceso de desacetilación, que ocurre cuando la muestra es sometida a una reacción de hidrólisis en medio alcalino empleando NaOH o KOH entre 30-50% p/v (Romero-serrano et al. 2020, p.124).

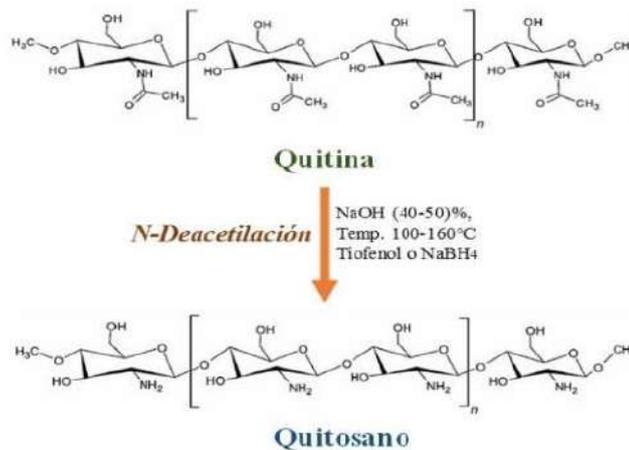


Figura 3-1. Transformación de la quitina en quitosano.

Fuente: (Romero-serrano et al. 2020, p.124).

Romero-Serrano et al. (2020, p.124) describe el proceso de desacetilación de la quitina como una reacción de tipo sustitución nucleofílica; en el paso 1 se produce una adición nucleofílica de un grupo hidroxilo sobre un grupo carbonilo de la función amido, mediante cargas iónicas con alto valor de la constante dieléctrica del solvente. Se prefiere utilizar NaOH porque la constante dieléctrica es mayor (80,1 en agua), en relación a otras bases como el KOH. Luego, en el paso 2, se lleva a cabo la formación de una amina al desprenderse el ácido acético y estabilizándose la molécula. La Figura 4-1 muestra el mecanismo de desacetilación, donde ocurren las rupturas y formación de enlaces que generan transformación de la molécula de quitina a quitosano.

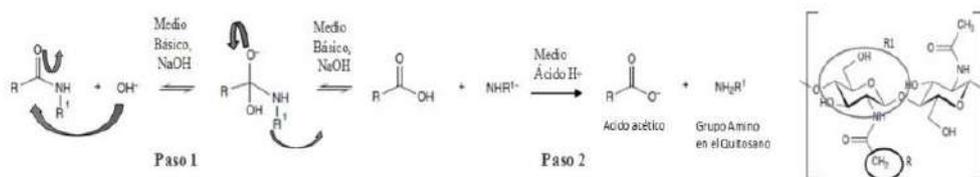


Figura 4-1. Proceso de desacetilación de la quitina para formar quitosano. 1) Adición nucleofílica del grupo OH⁻. 2) Formación de la NH₂R' y desprendimiento del CH₃COO⁻.

Fuente: (Romero-serrano et al. 2020, p.125).

El quitosano es un material biodegradable, no tóxico que tiene las siguientes propiedades: biodegradabilidad, biocompatibilidad, capacidad filmogénica, hemostático, promotor de absorción, actividad antimicrobiana y antioxidante. Propiedades que hacen posible la aplicación de este material en diferentes campos de la industria como la cosmética, textil, agricultura, alimentos, farmacéutica, médica, química ambiental, etc. (Espinosa-Cavazos, et al 2020, pp.204-205).

1.1.4.6. Recubrimiento de nanopartículas con quitosano

De acuerdo con Cárdenas (2015, p.21), el quitosano debe tener un alto grado de desacetilación mayor al 75% para ser utilizado como agente de recubrimiento de nanopartículas. También señala que los grupos aminos del quitosano son atraídos hacia la capa aniónica que recubre a las nanopartículas, estas se reacomodan de tal manera que permiten la formación de puentes de hidrógeno con los oxígenos de la magnetita.

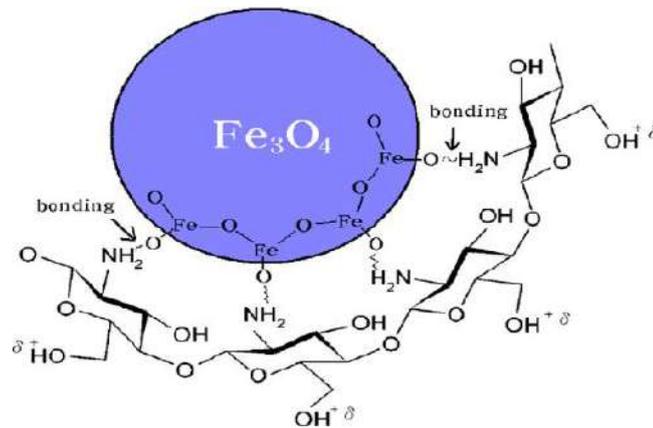


Figura 5-1. Puentes de hidrógeno entre las NPsFe_3O_4 y los grupos NH_2 - del Quitosano.

Fuente: (Rhee, Hong y Chang 2010, p. 870).

Por otro lado, es fundamental elegir el reductor adecuada cuando se utilizan matrices poliméricas como agentes de recubrimiento; utilizar NaOH como reductor no sería factible, el sodio competiría con el quitosano para unirse al grupo OH^- evitando el recubrimiento de las NPs. No obstante, el amoníaco (NH_3 al 25%) es una base débil que proporciona los grupos hidróxidos (OH^-) que recubren las NPsFe_3O_4 , y además, no compiten con el quitosano para adherirse a la capa negativa y funcionalizarse (Cárdenas 2015, pp. 64-65).

El recubrimiento de NPs se realiza de dos maneras: in situ y ex situ, Cárdenas (2015, p. 64) menciona que la síntesis de nanopartículas recubiertas de quitosano ($\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$) de manera in situ permite controlar el tamaño de las nanoestructuras, además al inicio de la síntesis el pH es ligeramente ácido solubilizando el quitosano con facilidad. Cuando se coloca el reductor, una ligera cantidad de quitosano precipita por el cambio de pH, pero la mayor parte de este se une a los grupos OH^- de las nanopartículas en formación (Ranjbar Bandforuzi y Hadjmohammadi 2019, pp. 91-92).

El recubrimiento de nanopartículas ex situ se realiza por gelificación iónica; este método es generado por una auto agregación entre el quitosano con un agente reticulante. Según Calvo et al. (1997, p. 6) cuando el agente TPP se añade continuamente a una solución de quitosano bajo

agitación constante y a una temperatura moderada (temperatura ambiente), dos componentes con cargas opuestas se combinarán para formar nanocompuestos.

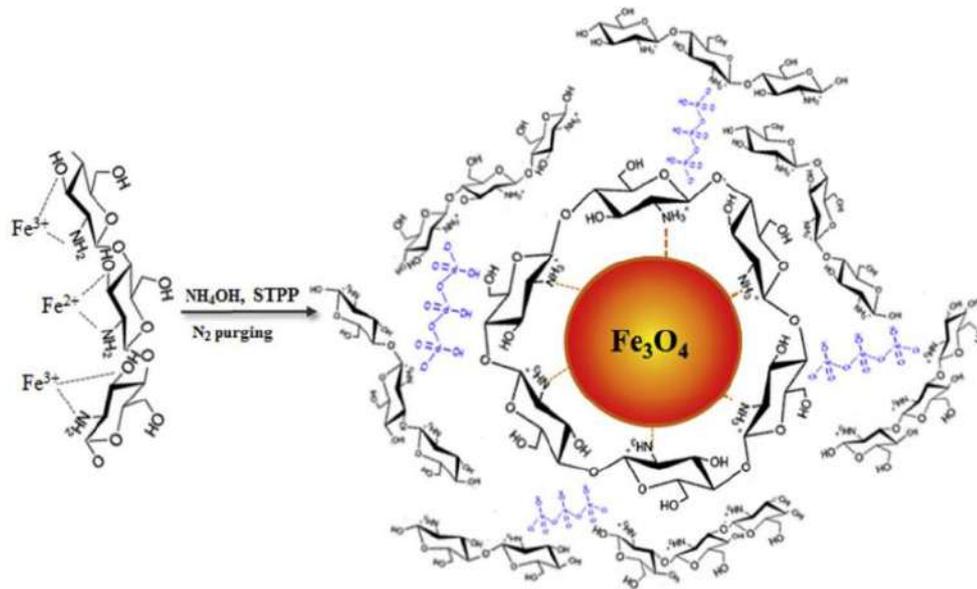


Figura 6-1. Esquema de la preparación de nanocompuestos magnéticos de quitosano

Fuente: (Ranjbar Bandforuzi y Hadjmohammadi 2019, p.92).

1.1.5. Técnicas de caracterización de nanopartículas

1.1.5.1. Microscopio electrónico de barrido (MEB)

El microscopio electrónico mediante un haz de electrones de alta energía (15-30 KV) genera una variedad de señales en la superficie de muestras sólidas. Las señales que se derivan de las interacciones entre electrones y la muestra revelan información importante, incluida la morfología externa (textura), la composición química, estructura cristalina y la orientación de los materiales que componen la muestra (Abdullah y Mohammed 2019, pp. 4-5). Las imágenes MEB se caracterizan por tener alta resolución de hasta 10 nm y gran profundidad de campo.

El principio básico del MEB consiste en que un haz de electrones generado por una fuente adecuada (filamento de tungsteno o una pistola de emisión de campo), se acelera a través de alto voltaje y pasa por un sistema de aberturas y lentes electromagnéticas produciendo un delgado haz de electrones. Luego, el rayo escanea la superficie de la muestra, los electrones son emitidos desde la muestra por la acción del rayo de escaneo y son recolectados por un detector convenientemente posicionado (Inkson 2016, p. 20; Shah, Ruscsák y Palmquist 2019, pp.1-3). En la Figura 7-1 se muestra un esquema del funcionamiento del MEB.

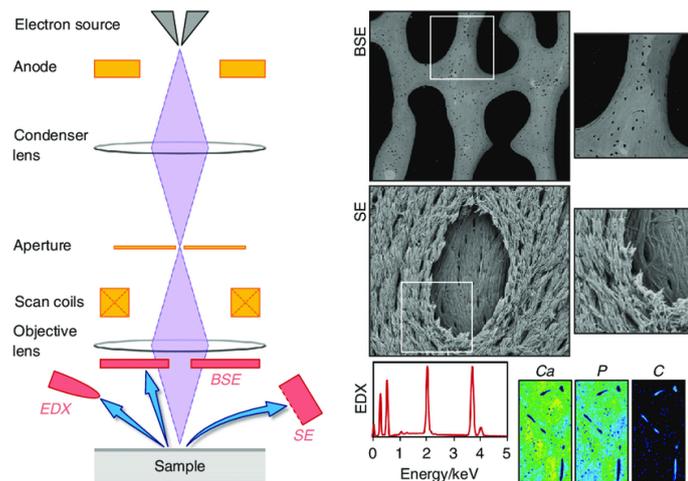


Figura 7-1. Esquema del funcionamiento del MEB

Fuente: (Shah, Ruscsák y Palmquist 2019, p.2).

Para el análisis, la muestra se recubre con una capa de oro antes del examen, para proteger a la muestra que será sometida a alto voltaje del MEB. La muestra se atornilla a una varilla de intercambio y la columna de electrones se conecta al MEB creando un vacío. Por lo tanto, es necesario asegurarse que la muestra resista a este entorno de alto vacío y que tenga buena conductividad eléctrica (Allaz 2021b, pp. 35-43; Pinto, Oliveira y Falcão 2018, p. 136). El instrumento es controlado y monitoreado por una computadora conectada al instrumento (Pinto, Oliveira y Falcão 2018, pp. 135-136).

1.1.5.2. Espectroscopía Infrarroja (IR)

La espectroscopia infrarroja es un método de absorción ampliamente utilizado en análisis tanto cualitativos como cuantitativos. Se basa en absorbancias de energía muy pequeñas que ocurren entre varios estados de vibración y rotación. Solo las moléculas que experimentan un cambio neto en el momento dipolar durante los movimientos de vibración y rotación pueden absorber la radiación IR (Dufour 2009, p. 8).

Las vibraciones moleculares pueden ser de estiramiento (tensión) o flexión. El estiramiento es el resultado de continuas distancias cambiantes en un enlace entre átomos. La flexión tiene que ver con un cambio en el ángulo entre dos enlaces. Los movimientos de flexión incluyen tijeras, balanceo, meneo y torsión. (Figura 8-1). Cada tipos de vibración y rotación absorbe a diferentes frecuencias dentro de la región del infrarrojo, lo que resulta en propiedades espectrales únicas para diferentes especies moleculares (Smith 2017, pp. 1-3; Skoog et al 2015, p. 667).

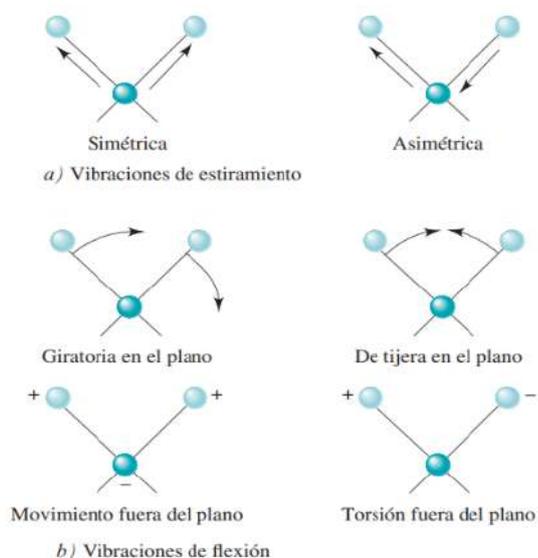


Figura 8-1. Vibraciones moleculares.

Fuente: (Skoog et al 2015, p. 667).

La instrumentación básica de un espectrofotómetro IR incluye una fuente de radiación, un selector de longitud de onda, un transductor (detector) y un procesador de señales. Las fuentes, los transductores y demás complementos varían según los espectros IR cercanos, medios o lejanos. La mayoría de los compuestos orgánicos pueden identificarse en el IR medio (Skoog et al 2015, pp. 713-714; Reich 2005, p.1110).

Es decir, el espectro IR de un compuesto orgánico es una propiedad física única y se utiliza para identificar compuestos desconocidos mediante la interpretación de sus absorbancias y la comparación con bibliotecas espectrales. La espectroscopia IR también se utiliza en técnicas cuantitativas debido a su selectividad y sensibilidad. Se usa ampliamente para cuantificar analitos en mezclas complejas y para detectar contaminantes industriales en el medio ambiente (Smith 2017, pp. 1-3).

1.1.5.3. Espectroscopía UV-Visible

La espectroscopía UV-Visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben radiaciones electromagnéticas y a su vez la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Para lo cual se emplea un espectrofotómetro, donde se selecciona la longitud de onda de luz que pasa por una solución y de esta manera medir la cantidad de luz absorbida por la misma (Nieves et al, 2017, pp. 1-2). Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica), por lo tanto, la

espectroscopía UV-Visible constituye un valioso instrumento para la identificación y caracterización de biomoléculas (Owen T. 2000, p. 11).

La región UV se define como el rango de longitudes de onda de entre 195 a 400 nm. Es una región de energía muy alta, provoca daño al ojo humano, además de quemadura común. En la región visible en cambio, se aprecia el color visible de una solución y corresponde a las longitudes de onda de luz que transmite, no que absorbe.

Esta técnica es ampliamente utilizada principalmente para determinar concentraciones de ensayos, estudio de procesos cinéticos y reacciones químicas. Además, esta técnica se utiliza para determinar qué tan dispersas y estables son las nanopartículas en medio acuoso. Es decir, el valor de la absorbancia va a ser proporcional a la cantidad de partículas por unidad de volumen, por lo tanto se relaciona con la estabilidad de la dispersión de las nanopartículas en soluciones acuosas (Skoog et al 2015, pp. 651-654).

1.2. Bases conceptuales

1.2.1. Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la adhesión de átomos, iones o moléculas de un gas, líquido o sólido disuelto en la superficie de un material. Los átomos, iones o moléculas que se adhieren a la superficie del sólido son el adsorbato, y el lugar donde se acumula el adsorbato se llama adsorbente. Este proceso crea una película de adsorbato en la superficie del adsorbente (Ragadhita y Nandiyanto 2021, p.206).

El proceso de adsorción puede ser resultado de interacciones de Van Der Waals (fisorción) o puede resultar de procesos químicos (quimisorción). La diferencia entre ambas es que en la fisorción la especie adsorbida conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida sufre una transformación, forma enlaces químicos entre las moléculas del adsorbato y localizaciones específicas en la superficie del adsorbente (Quiñones et al, 2014, p.28).

Las principales etapas en la adsorción del contaminante sobre el adsorbente son: (a) Transporte del contaminante desde la solución a la superficie sólida (b) adsorción sobre la superficie de la partícula (c) Transporte con la partícula adsorbida (Villa, Corredor y Benítez 2020, p.100).

1.2.2. Isotermas de Adsorción

Las isotermas de adsorción explican los fenómenos y las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. Puede ser pronosticado modelando los datos experimentales a la isoterma de adsorción, de manera que proporciona información sobre la capacidad adsorbente, el mecanismo

de adsorción y la evaluación del rendimiento del proceso de adsorción (Ragadhita y Nandiyanto 2021, p.260). La Tabla 4-1, describe las isoterma y las constantes en cada modelo.

Tabla 4-1. Modelos de isoterma de adsorción

Isotherm	Non-Linear Form	Linear Form	Plot	Constants obtained from plot
Henry		$q_e = K_{HE} C_e$	q_e vs C_e	K_{HE}
Langmuir	$q_e = q_m K_L \frac{C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e	q_m and K_L
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs $\log C_e$	K_F and n
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_s \exp(-K_{DR} \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_s - K_{DR} \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$	$\ln(q_e)$ vs ε^2	K_{DR} and q_s
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A C_e$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e$ or $q_e = B \ln A + B \ln C_e$ Where $B = \frac{RT}{b}$	q_e vs $\ln(C_e)$	A and b
Harkin-Jura		$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e$	$\frac{1}{q_e^2}$ vs $\log C_e$	A and B
Elovich		$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln K_e q_m - \frac{q_e}{q_m}$	$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ vs q_e	K_e and q_m
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^\beta}$	$\ln\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = \beta \ln C_e - \ln A$	$\ln\left(\frac{C_e}{q_e}\right)$ vs $\ln C_e$	A and β
Jossens	$C_e = \frac{q_e}{H} \exp(F q_e^P)$	$\ln\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = -\ln(H) + F q_e^P$	$\ln\left(\frac{C_e}{q_e}\right)$ vs q_e	H and F

Fuente: (Jonas, Bayetimani, et al 2018, p.21).

1.2.2.1. Isotherma de Langmuir.

La isoterma de Langmuir describe una adsorción por afinidad y toma en consideración a la superficie del adsorbente como homogénea, donde los centros activos presentan igual actividad, por lo tanto, la adsorción se restringe a una monocapa. También, supone que no existen interacciones entre moléculas adsorbidas, por lo que un centro activo de un sólido retiene una molécula de adsorbato (Obaid 2020, p. 3; Gawande, Belwalkar y Mane 2017, p.313).

1.2.2.2. Isotherma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es una curva que relaciona la concentración del soluto en la superficie del adsorbente con la concentración del soluto en la solución con el que está en contacto. Este modelo de isoterma define el comportamiento de la adsorción como no ideal, reversible y no restringida a la formación de monocapas. Además, puede ser aplicado a la adsorción en superficies heterogéneas (Alam et al. 2021, p.10).

Por otro lado, se debe tener en cuenta ciertos parámetros en el proceso de adsorción, como tiempo de equilibrio, pH, concentración del adsorbente, concentración inicial del contaminante, entre otros, que se describen a continuación:

1.2.3. Influencia del tiempo de contacto del adsorbente

Permite estudiar el efecto que tiene el tiempo de residencia del adsorbente en la solución contaminada, de esta manera se determina cual es el tiempo óptimo para alcanzar el equilibrio del proceso de adsorción.

1.2.4. Influencia del pH en la adsorción.

La influencia del pH en el proceso de adsorción es de gran importancia porque afecta las interacciones superficiales entre el adsorbato y el adsorbente (Bhattacharyya et al, 2007, p. 3400). Conforme aumenta el pH de la solución, se reducirá la concentración de iones hidrógeno, lo que incide a una mejor atracción entre los cationes metálicos (con carga positiva) y la superficie del adsorbente (con carga negativa). Sin embargo, a valores de pH muy altos la adsorción de los metales podría producir precipitación de los mismos, formando otras especies y disminuyendo la adsorción (Fernández-Nava et al. 2011, p. 246; Malamis y Katsou 2013, pp. 431-433).

1.2.5. Influencia de la dosis del adsorbente.

El porcentaje del metal removido puede aumentar a la vez que aumenta la cantidad de adsorbente debido al incremento en la cantidad de sitios activos del adsorbente. Sin embargo, en algunos nanomateriales no sucede esto; el aumentar la dosis del adsorbente puede ocasionar que la concentración inicial del metal no alcance para cubrir todos los sitios de intercambio disponibles en el adsorbente, de manera que se reduce la capacidad de adsorción (Sari y Tuzen 2014, p. 66). Así también, a mayor cantidad de adsorbente existe mayor probabilidad de colisión entre partículas, causando agregación de partículas que van a reducir el área superficial obteniendo menor capacidad de adsorción del contaminante en el adsorbente (Shukla et al. 2002, p. 146).

1.2.6. Influencia de la concentración inicial del contaminante

La concentración inicial del contaminante es uno de los factores que afecta el proceso de adsorción. Según estudios previos para la adsorción de metales pesados, la concentración de iones metálicos suele tener una relación inversa con relación al porcentaje de remoción (Günay et al, 2007, p. 364). Por lo tanto, a bajas concentraciones del contaminante hay mayor cantidad de sitios activos

disponibles en la superficie del adsorbente para un menor número de iones de adsorbato, a medida que la concentración de adsorbato aumenta para una misma concentración de adsorbente, el número relativo de sitios activos es menor, lo que ocasiona una disminución en la capacidad de adsorción de iones metálicos (Tiwari, Kim y Lee 2007, p. 13). Para evaluar este parámetro es necesario variar la concentración del adsorbato o contaminante, manteniendo la concentración del adsorbente constante.

1.2.7. Influencia de la temperatura y termodinámica de adsorción

La temperatura es un parámetro importante que en la mayoría de los casos afecta drásticamente el proceso de adsorción. Este parámetro se relaciona directamente con la energía cinética de los iones metálicos en solución. Por lo tanto, al aumentar la temperatura, también aumenta la tasa de difusión del adsorbato; y a la vez afecta el equilibrio del proceso de adsorción en el adsorbente (Nouri et al. 2007, p. 121). Esto sucede por tres razones importantes: (i) un aumento en la energía cinética facilita que los iones metálicos del adsorbato accedan a los sitios activos del adsorbente, (ii) la actividad superficial del adsorbente aumenta a la vez que aumenta la temperatura, promoviendo e incrementando la afinidad en los sitios activos, (iii) el aumento de temperatura también permite reducir el grosor de la capa superficial que rodea al adsorbente, y de esta manera reduce la resistencia de transferencia de masa del adsorbato facilitando la difusión del contaminante en la superficie del adsorbente. No obstante, elevadas temperaturas pueden dañar físicamente el adsorbente reduciendo su capacidad de adsorción (Inglezakis et al, 2004, p. 575; Malamis y Katsou 2013, p. 434).

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO

En el presente trabajo experimental, se realizó la síntesis de nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano (CS/NPsFe₃O₄); el quitosano fue sintetizado a partir el exoesqueleto del camarón. Luego, se determinó la capacidad de adsorción de Cr (VI) utilizando las NPs sintetizadas a diferentes parámetros termodinámicos. Los reactivos, materiales y equipos que se utilizaron durante el proceso de síntesis, así como la metodología experimental y estadística, se describen a continuación:

2.1. Materiales y Reactivos

2.1.1. *Reactivos*

Síntesis del quitosano:

- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Ácido clorhídrico al 37 % (HCl)
- Etanol
- Solución Buffer pH 4

Síntesis de las nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano:

- Cloruro ferroso tetrahidratado (FeCl₂.4H₂O)
- Cloruro férrico hexahidratado (FeCl₃.6H₂O)
- Amoníaco al 25 % (NH₃)
- Ácido acético (C₂H₄O₂)
- Agua destilada ultrapura

Experimentos de adsorción:

- Dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇)
- Ácido sulfúrico al 96% (H₂SO₄)
- 1,5-difenilcarbazida
- Acetona

2.1.2. *Materiales y Equipos*

Materiales:

- Vasos de precipitación de 50 ml, 100 ml 500 ml y 1000 ml
- Matracas Erlenmeyer de 50 ml
- Probeta graduada de 50 ml
- Pipeta graduada de 1 ml y 10 ml
- Bureta graduada de 50 ml
- Balones de aforo de 50 ml y 100 ml
- Mortero de porcelana
- Tubos para centrífuga de 20 ml y 50 ml
- Papel filtro
- Pírex
- Imán
- Frascos ámbar
- Papel de aluminio

Equipos:

- Balanza analítica
- Agitador orbital digital (Shaker)
- Agitador-calentador magnético
- Agitador vertical
- Estufa con circulación de aire forzada
- Sorbona
- pH-metro
- Espectrofotómetro FT-IR
- Espectrofotómetro UV-Visible
- Microscopio electrónico de barrido

2.2. Metodología Experimental

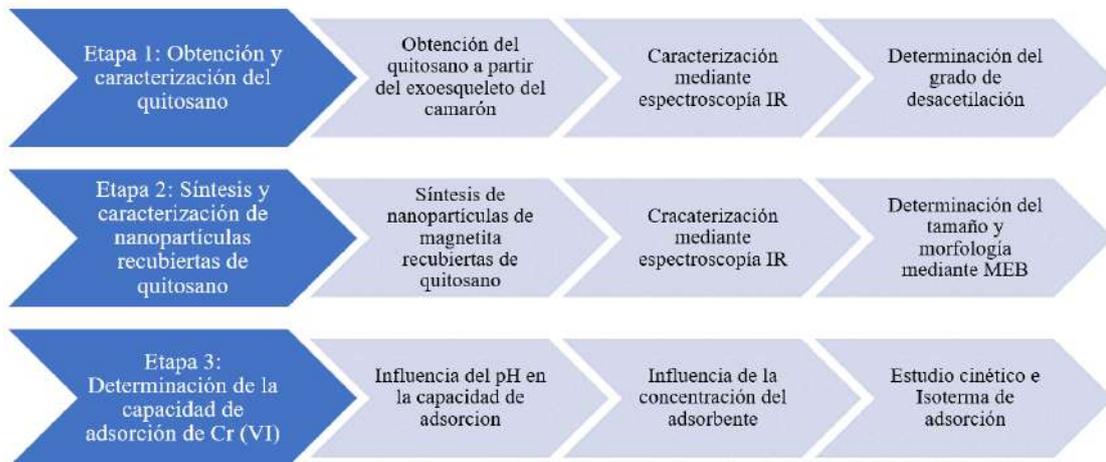


Figura 1-2. Etapas que sigue la metodología del trabajo experimental

Realizado por: González, M., 2022.

2.2.1. Etapa 1: Obtención y caracterización del quitosano

2.2.1.1. Obtención del quitosano a partir del exoesqueleto del camarón

El quitosano fue sintetizado a partir del exoesqueleto del camarón siguiendo la metodología propuesta por Escobar et al (2013, p.261) mediante el siguiente procedimiento:

a) Preparación de la materia prima:

El exoesqueleto del camarón fue lavado con abundante agua con el fin de retirar la materia orgánica residual, luego fue secado a 40 °C en una estufa por 2 horas. Una vez seca la muestra fue triturada y tamizada para reducir el tamaño de partículas a una distribución de entre 0.8 mm y 1.5 mm.

b) Desproteinización:

Las proteínas presentes fueron removidas usando hidróxido de sodio (NaOH) al 3.5% en una relación 1:10 a 80 °C de temperatura, bajo agitación constante durante 2 horas. Luego la muestra fue filtrada y lavada con agua destilada hasta pH neutro.

c) Desmineralización:

En esta etapa se realizó la remoción de los carbonatos de calcio de los caparzones, usando HCl 2N por 90 minutos en una relación 1:5, bajo agitación constante y a temperatura ambiente. Posteriormente la muestra fue filtrada y lavada hasta pH neutro.

d) Purificación:

Se realizó una inmersión de la muestra en solución de NaOH a concentración de 3.5% y una relación de 1:5 a temperatura de 100 °C por 1 hora, bajo agitación constante. Luego se filtró y secó la muestra a 80 °C por 30 minutos. Al finalizar la etapa de purificación se obtuvo la quitina.

e) Desacetilación:

Para la desacetilación de la quitina se utilizó una solución de NaOH al 50% de concentración en una relación 1:10 a 100 °C bajo agitación constante por 1 hora. Finalmente, la muestra obtenida corresponde al quitosano, la misma que fue filtrada, lavada hasta pH neutro y secada en una estufa a 80 °C por 30 minutos.

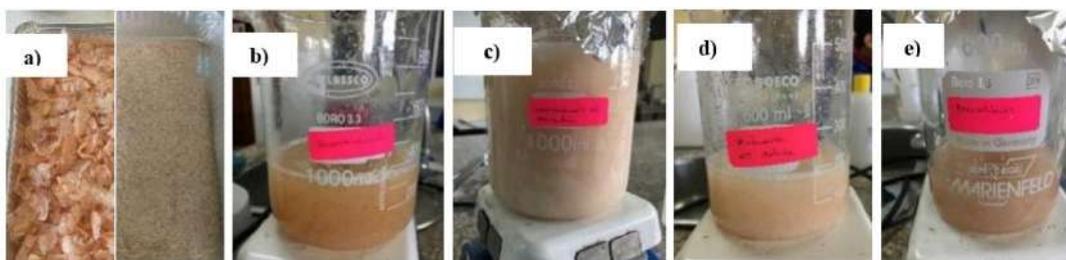


Figura 2-2. Obtención del quitosano a partir del exoesqueleto del camarón: a) preparación de la materia prima, b) desproteinización, c) desmineralización, d) purificación y e) desacetilación

Realizado por: González, M., 2022.

2.2.1.2. Rendimiento de la síntesis

Para comprobar si el método propuesto por Escobar et al. (2013, p.261) fue adecuado para extraer quitosano a partir del exoesqueleto del camarón, se determinó el rendimiento global de la reacción utilizando la siguiente expresión :

$$RR = \frac{RR}{RT} \times 100\% \quad \text{Ecuación 1-2}$$

Donde:

RT = peso en gramos de la muestra con la que se inició el proceso

RR = peso en gramos del producto final (quitosano extraído)

2.2.1.3. Determinación del peso molecular promedio viscosimétrico

El peso molecular del quitosano se determinó utilizando el método viscosimétrico, mediante la viscosidad intrínseca (η), que corresponde a la medida del tamaño de una molécula en solución y depende de la naturaleza del solvente y conformación del polímero (Dima 2019, p.93). Siguiendo la metodología descrita por Rinaudo et al, (1993, p.283), mediante un viscosímetro de Ostwald y la Ecuación 2-2 se obtuvo el valor de la viscosidad intrínseca,.

$$[\eta] = k Mv^a \quad \text{Ecuación 2-2}$$

Donde k y a son constantes propias de cada polímero con relación al solvente empleado, η es la viscosidad específica y Mv corresponde al peso molecular viscosimétrico.

Se prepararon soluciones de quitosano de $5,6 \times 10^{-4}$ g/mL, $6,6 \times 10^{-4}$ g/mL y $8,0 \times 10^{-4}$ g/mL, a partir de una solución de quitosano al 0.5% en solución buffer de ácido acético 0.3M y acetato de sodio 0.2M a temperatura ambiente. Luego se determinó la viscosidad específica (η_{sp}) de cada una, mediante un viscosímetro de Ostwald a temperatura ambiente y se midió el tiempo de caída con relación a la solución buffer y concentración del quitosano empleando la

Ecuación 3-2, que relaciona la viscosidad reducida $\frac{\eta_{sp}}{c}$ con la concentración c .

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad \text{Ecuación 3-2}$$

2.2.1.4. Caracterización del quitosano mediante espectroscopía IR

La caracterización del quitosano se realizó mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (Jasco FT/IR-4100) a un rango de longitud de onda entre 400 y 4.000 cm^{-1} , con la finalidad de seleccionar los grupos funcionales más relevantes que verifiquen la síntesis y determinar el grado de desacetilación del quitosano (DD%) para su posterior uso como agente de recubrimiento.

Según Dima (2019, pp.91-92), la técnica se basa en la variación de absorbancia en la banda del grupo carbonilo -C=O , a 1655 cm^{-1} , banda característica de la quitina. Esta banda conforme se produce

la desacetilación, va disminuyendo en su intensidad, por lo tanto, el grupo acetilo desaparece a la vez que se forma el quitosano.

Para el análisis se trituro una pequeña cantidad de la muestra del polímero sintetizado y se ubicó en la celda del espectrómetro IR para su respectiva medición, la recolección de datos se realizó con la ayuda del software Spectra Manager propio del equipo (Cárdenas 2010, p.20).

2.2.1.5. Determinación del grado de desacetilación (%DD) del quitosano obtenido

El grado de desacetilación consiste en la relación de entre dos bandas representativas, que determinan el porcentaje de N-acetilación del quitosano. Este método fue propuesto por Brugnerotto et al. (2001, p.3578), quién relaciona las bandas de absorbancia características a 1320 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} mediante una correlación lineal expresada de la siguiente manera:

$$DD(\%) = 100 - \left[31,92 \left(\frac{A(1320\text{ cm}^{-1})}{A(1420\text{ cm}^{-1})} \right) - 12,20 \right] \quad \text{Ecuación 4-2}$$

Donde: $DD(\%)$, es el porcentaje de desacetilación, $A(1320\text{ cm}^{-1})$ y $A(1420\text{ cm}^{-1})$, son las absorbancias representativas del espectro IR del quitosano.

2.2.2. Etapa 2: Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano

2.2.2.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita sin recubrimiento

Para sintetizar las nanopartículas de magnetita se siguió la metodología propuesta por Kavaz et al. (2010, p.307), que consiste en preparar soluciones de 1,34 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 3.40 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de agua destilada ultrapura; luego se adicionó lentamente la solución de NH_3 al 25 % 1M, y se agitó a 650 rpm y temperatura ambiente hasta que la solución se torne negra lo cual es un indicativo de la formación de la magnetita. La solución resultante se separó mediante decantación magnética y se lavó con agua destilada ultrapura hasta pH neutro. La muestra fue secada en una estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas.



Figura 3-2. Síntesis de NPs de magnetita por el método de coprecipitación

Realizado por: González, M., 2022.

2.2.2.2. Síntesis In-situ de nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano

Se realizó la síntesis de nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano de manera in-situ mediante coprecipitación química; para lo cual se siguió la metodología propuesta por Kavaz et al. (2010, p.308) tomando en cuenta algunos cambios realizados por Ranjbar y Hadjmohammadi (2019, p.92). En primer lugar, se preparó una solución de quitosano a 0,16 g en ácido acético al 1 %, el pH de la solución fue ajustado a 4.8 con NaOH 5M. Luego se preparó una solución de 1.34 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 3.40 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 100 ml de la solución de quitosano y se agitó por 30 minutos a 650 rpm. Una vez disuelto completamente se añadió lentamente tanto la solución de NH_3 1M como 10 ml de la solución de TPP al 2,5 % (p/v) bajo agitación constante y temperatura ambiente, hasta que la solución se torne negra. Posteriormente se separó por decantación magnética y se lavó varias veces con agua destilada ultrapura hasta pH neutro. Finalmente, la muestra fue secada en una estufa a 70 °C por 4 horas.



Figura 4-2. Síntesis de CS/NPs Fe_3O_4 de manera in situ y por coprecipitación.

Realizado por: González, M., 2022.



Figura 5-2. a) separación de las Nps mediante decantación magnética y b) secado de las CS/NPsFe₃O₄ en una estufa a 70 °C

Realizado por: González, M., 2022.

2.2.2.3. Caracterización de las NPs mediante espectroscopía IR

La caracterización de NPs sintetizadas se realizó mediante espectroscopía IR por transformada de Fourier (Jasco FT/IR-4100, Spectra Manager), en el rango de 4000 – 400 cm⁻¹, con la finalidad de identificar los grupos funcionales más representativos de la muestra. Para el análisis se preparó una pequeña cantidad de la muestra seca y se ubicó en la celda del espectrómetro IR para su análisis mediante el software propio del equipo.

2.2.2.4. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido constituye una técnica analítica útil para obtener imágenes a partir de la emisión de electrones de una muestra cuando se incide un haz de electrones sobre ella. Además, permite determinar el tamaño, morfología, composición y distribución de las especies químicas en las nanopartículas sintetizadas.

Para el análisis, la muestra fue recubierta con una capa de oro antes del examen, esto con la finalidad de proporcionar una capa protectora a las muestras sometidas a alto voltaje (Allaz 2021b, pp. 35-43; Pinto, Oliveira y Falcão 2018, p. 136). La posición de la muestra se aseguró de forma recta y la columna de electrones fue cerrada después de que se insertó el talón en el soporte de la muestra dentro de la columna de electrones. Las imágenes fueron capturadas luego de ajustar la distancia de trabajo y el aumento requerido (Pinto, Oliveira y Falcão 2018, pp. 135-136). Para el análisis se usó el MEB de marca MEMMERT con el software ProSuite para la recolección de los datos.

2.2.3. Etapa 3: Determinación de la capacidad de adsorción de cromo (VI)

Para determinar la capacidad de adsorción de cromo (VI) mediante las CS/NPsFe₃O₄ se realizaron experimentos de adsorción por lotes (BATCH), tomando en cuenta parámetros termodinámicos como el pH, concentración del adsorbente, concentración inicial del contaminante, tiempo de contacto y temperatura. A partir de los cuales se determinaron los parámetros óptimos para llevar a cabo el estudio cinético y determinar la isoterma de adsorción que describe el proceso.

El proceso de adsorción se realizó en matraces Erlenmeyer de 100 ml con soluciones de Cr (VI) aforadas a 50 ml a partir de una solución madre de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇), con ayuda de un agitador Excell Incubador Shaker Series a agitación constante de 250 rpm y 120 minutos en cada experimento.

2.2.3.1. Efecto del pH en la capacidad adsorbente

Para determinar el efecto del pH se prepararon soluciones de Cr (VI) a la misma concentración de 20 ppm en 50 ml de volumen final, y se seleccionaron valores de pH de 2, 3, 5 y 7, mediante soluciones de HCl e NaOH. Luego, se añadió la muestra de nanopartículas funcionalizadas con quitosano y se dejó en agitación por 120 minutos y 250 rpm.

Tabla 1-2. Diseño del experimento para determinar la influencia del pH en la capacidad de adsorción de Cr (VI) con CS/NPsFe₃O₄

C ₀ Cr (VI)	Niveles de pH											
	2			3			5			7		
20 ppm	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3

Realizado por: González, M., 2022.

2.2.3.2. Efecto de la concentración del adsorbente

La concentración del adsorbente más adecuado se determinó preparando soluciones de Cr (VI) a 20 ppm y variando la cantidad del adsorbente entre 0.04 y 0.20 g. Este rango de niveles se basó en estudios previos que demuestran alta relación superficie/volumen de NPs a bajas concentraciones. Por lo tanto, se dejó reaccionar por agitación (250 rpm) durante 120 minutos, a temperatura ambiente y pH 3.

Tabla 2-2. Diseño experimental para determinar la concentración del adsorbente más adecuado en la adsorción de Cr (VI) con CS/NPsFe₃O₄.

C ₀	Concentración del adsorbente (g)											
	0.04			0.08			0.12			0.20		
Cr (VI)	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
20 ppm												

Realizado por: González, M., 2022.

2.2.3.3. Estudio cinético

Para el estudio cinético e isothermas de adsorción se prepararon 0.1 g de NPs en 50 ml de contaminante, variando la concentración de entre 5 ppm y 75 ppm. El tiempo de contacto fue de 10, 30, 60 y 120 minutos con un pH fijo de 3. Además, se consideraron 3 temperaturas, 25, 40 y 60 °C. El diseño experimental se describe en el apartado 2.3.2.

Una vez obtenidos los datos experimentales (ANEXO A), se determinó el modelo cinético que mejor describe el proceso de adsorción, ajustando los datos al modelo de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, modelos que se describen a continuación:

El modelo cinético de pseudo primer orden explica la relación entre la tasa de ocupación de los sitios de adsorción del adsorbente y el número de sitios desocupados. Se define usando la ecuación de Lagergren (Edet y Ifelebuegu 2020, p.5), descrita a continuación:

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 t \quad \text{Ecuación 5-2}$$

Donde, q_{eq} y q_t son la concentración de Cr (VI) en el equilibrio y en función del tiempo (min), respectivamente y k_1 es la constante de adsorción (min^{-1}). Se graficó $\ln(q_{eq} - q_t)$ en función del tiempo para determinar la constante k_1 .

Por otro lado, el modelo cinético de pseudo segundo describe la dependencia de la capacidad de adsorción del adsorbente en función del tiempo (Edet y Ifelebuegu 2020, pp.5-6), y se puede determinar con base a la ecuación siguiente:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad \text{Ecuación 6-2}$$

Donde, q_t y q_{eq} son la concentración de Cr (VI) adsorbido en el equilibrio y en el tiempo (min), respectivamente; k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden (g/mg/min). La gráfica

lineal de $\frac{t}{q_t}$ en función del tiempo se usa para determinar q_{eq} y k_2 a partir de la pendiente y el intercepto, respectivamente.

2.2.3.4. Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción proporciona información sobre como procede el sistema de adsorción e indica que tan eficiente son las NPs interactuando con el adsorbato, en este caso el Cr (VI). Por lo tanto, se ajustaron los datos obtenidos a partir del diseño experimental, a la linealidad de los modelos de Langmuir y Freundlich, para evaluar la capacidad de las CS/NPsFe₃O₄ como agente adsorbente de Cr (VI) en soluciones acuosas.

La isoterma de Langmuir tiene la suposición básica, que la adsorción ocurre en sitios homogéneos específicos dentro del adsorbente y, una vez que un ion del contaminante ocupa un sitio, no puede ocurrir adsorción adicional en el mismo sitio (Piccin, Dotto et al. 2011, p.297). El modelo de Langmuir sigue la siguiente expresión lineal:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L q_{max}} \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_{max}} \quad \text{Ecuación 7-2}$$

Donde, el parámetro C_{eq} corresponde a la concentración de iones metálicos restantes en la solución (mg/L), K_L es la constante de Langmuir (L/g), q_{max} es la capacidad de adsorción (mg/g), y q_{eq} se refiere a la cantidad de iones metálicos adsorbidos por unidad de peso de adsorbente (mg/g).

La constante de Langmuir (K_L) indica el grado de interacción entre el adsorbato y la superficie. Si el valor es relativamente mayor, indica que existe una fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Una constante adimensional o factor de separación (RL), se utiliza para describir la naturaleza favorable del proceso de adsorción donde $RL > 1$ es desfavorable, $RL = 0$ es lineal, $0 < RL < 1$ es favorable y $RL = 0$ es irreversible (Ragadhita y Nandiyanto 2021, p.207). Se representa de la siguiente manera:

$$RL = \frac{1}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{Ecuación 8-2}$$

En cambio, el modelo de Freundlich se utiliza para sistemas heterogéneos de energía superficial y describe la adsorción multicapa con interacción entre las moléculas adsorbidas (Piccin, Dotto et al. 2011, p.297). La isoterma de Freundlich sigue la siguiente expresión matemática:

$$\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad \text{Ecuación 9-2}$$

Donde, q_{eq} , C_{eq} , K_f y $\frac{1}{n}$ representan la cantidad de contaminante adsorbido en el equilibrio, la concentración de equilibrio del adsorbato en solución, la capacidad de adsorción a la unidad de concentración. Cuando $1/n = 0$, el tipo de isoterma será irreversible y cuando $\frac{1}{n} < 1$, entonces la reacción es favorable y cuando $\frac{1}{n} > 1$, el proceso no es favorable.

2.2.3.5. Determinación de cromo (VI) mediante espectroscopía UV-Visible

Después de los experimentos de adsorción con las NPs, se determinó la cantidad de Cr (VI) remanente en las muestras tratadas con CS/NPsFe₃O₄, mediante el método colorimétrico de la 1,5-difenilcarbohidracida; siguiendo la Norma INEN 983 y la Norma NMX-AA-044, descrito en el

ANEXO E: , mediante espectroscopía UV-Visible (Norma Técnica Ecuatoriana 1998, pp.2-4; NMX 2001, pp. 7-11).

El cromo hexavalente reacciona con la 1,5-difenilcarbohidracida en medio ácido mediante una reacción redox dando como resultado un color violeta; de manera que la intensidad del color es proporcional a la concentración remanente de cromo (VI) presente en la muestra (Norma Técnica Ecuatoriana 1998, p.1)

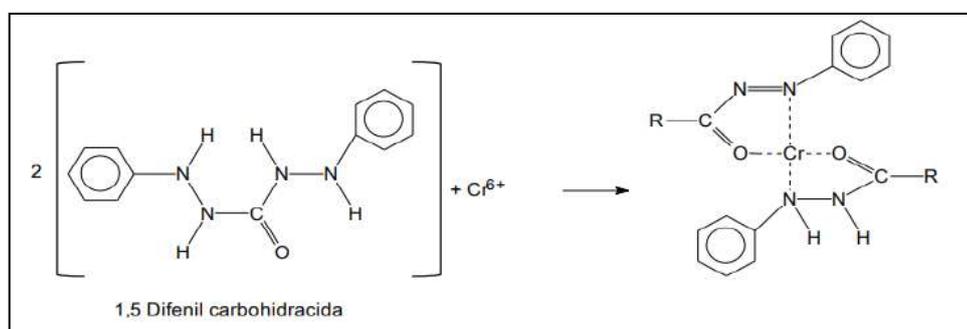


Figura 6-2. Reacción redox de Cr (VI) y 1,5-difenilcarbohidracida que se produce mediante el método colorimétrico para determinar Cr (VI).

Fuente: (Macas Acurio 2011, p.61).

2.2.3.6. Curva de calibración de cromo (VI)



Figura 7-2. Estándares a partir de los cuales se realizó la curva de calibración de Cr (VI)

Realizado por: González, M., 2022.

La curva de calibración se preparó a partir de una solución madre de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) a 500 ppm, para lo cual se pesó 141.4 mg de $K_2Cr_2O_7$, se disolvió en agua destilada y se aforó a 100 ml. Las soluciones estándares se prepararon tomando alícuotas de entre 0.02 ppm a 2 ppm, y aforadas a 50 ml de volumen final. Las muestras se midieron a 540 nm mediante un espectrofotómetro UV-Visible. Las soluciones estándares con su respectiva absorbancia se describen en la Tabla 3.2.

Tabla 3-2. Soluciones estándar con su respectiva absorbancia empleadas para determinar la curva de calibración.

Cr (VI) ppm (mg/L)	Absorbancia
0,02	0,008
0,05	0,092
0,1	0,235
0,5	0,379
1	0,495
1,5	0,656
2	0,805

Realizado por: González, M., 2022.

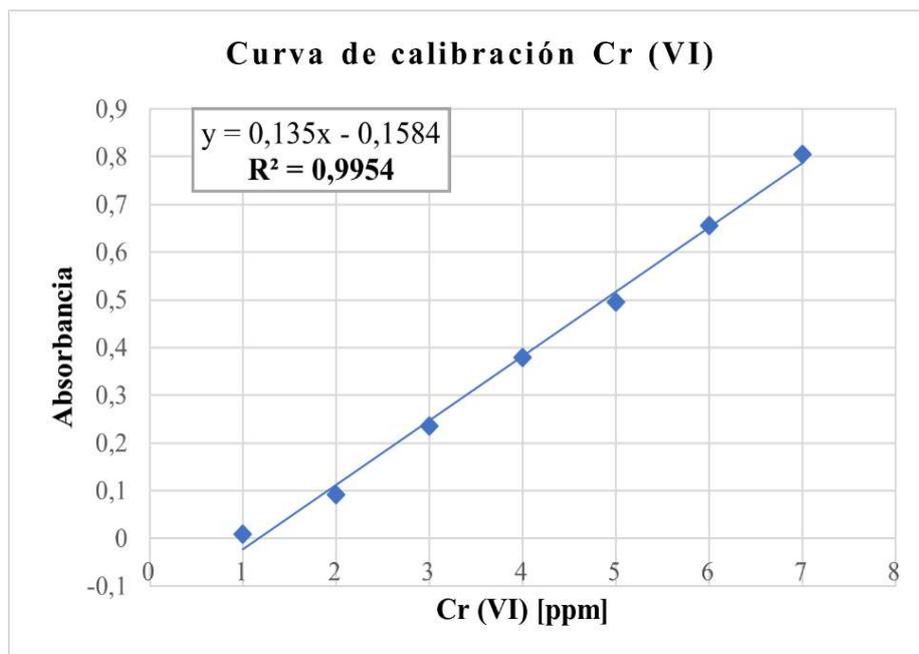


Gráfico 1-2. Curva de calibración realizada a partir de los datos descritos en la tabla 5-2 para la determinación de cromo (VI).

Realizado por: González, M., 2022.

2.2.3.7. Procedimiento de análisis

Antes de empezar el análisis, el espectrofotómetro fue encendido con agua destilada como blanco y se seleccionó la absorbancia a 540 nm. Luego, las muestras fueron ajustadas a pH 3 utilizando H_2SO_4 y se agregó 1 ml de la solución de 1,5-difenilcarbazida; se agitó vigorosamente y se dejó reposar por 10 minutos hasta tomar una coloración violeta que indica la presencia de cromo (VI). Pasado ese tiempo se colocó la muestra en la celda y se leyó la absorbancia.

El porcentaje de adsorción de Cr (VI) se calculó a partir de la Ecuación 10-2, Donde, C_o es la concentración inicial del Cr (VI) (mg/L); C_{eq} es la concentración final o en equilibrio del Cr (VI) (mg/L).

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{(C_o - C_{eq})}{C_i} \times 100 \quad \text{Ecuación 10-2}$$

La capacidad de adsorción (q_{eq}) se calculó a partir de la ecuación de balance de masas descrita de la siguiente manera:

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq})V}{w} \quad \text{Ecuación 11-2}$$

Donde, q_{eq} es la capacidad de adsorción en el equilibrio por gramo de peso del adsorbente (mg/g), C_o es la concentración inicial de Cr (VI) en la solución (mg/L), C_{eq} es la concentración final o de equilibrio en la solución (mg/L); V es el volumen de la solución (L); W es el peso de las NPs (g)

2.3. Metodología Estadística

2.3.1. Tipo de Investigación

Tabla 4-2. Tipo de Investigación que sigue el trabajo experimental

Por el método de investigación	Cuantitativa
Según el objetivo	Aplicada
Según el nivel de profundización en el objeto de estudio	Explicativa
Según la manipulación de variables	Experimental
Según el tipo de inferencia	Deductiva
Según el periodo temporal	Transversal
Según la ubicación	Laboratorio

Realizado por: González, M., 2022.

2.3.2. Diseño Experimental

El presente trabajo experimental sigue un diseño factorial $axbxc$, donde los factores a, b y c corresponden a la concentración inicial de cromo (VI), tiempo de contacto y temperatura, además, se consideraron tres réplicas en cada experimento, resultando así 180 tratamiento, como se indica en la Tabla 5-2.

Tabla 5-2. Diseño del experimento cinético para determinar la capacidad de adsorción de Cr (VI) con CS/NPsFe₃O₄.

		Concentración de cromo hexavalente											
		10 min			30 min			60 min			120 min		
C₀ Cr (VI) ppm	5	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	15	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	25	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	50	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	75	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
T= 25 °C	5	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	15	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	25	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	50	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	75	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
C₀ Cr (VI) ppm	5	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	15	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	25	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	50	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	75	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
T= 40 °C	5	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	15	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	25	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	50	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	75	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
C₀ Cr (VI) ppm	5	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	15	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	25	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	50	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	75	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
T= 60 °C	5	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	15	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	25	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	50	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3
	75	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3

Realizado por: González, M., 2022.

2.3.3. Análisis Estadístico Inferencial

Siendo un diseño factorial $axbxc$, se realizó el análisis de varianza (ANOVA), que consiste en determinar los efectos de los factores A, B y C, y sus interacciones, sobre las variables de respuesta: concentración final de Cr (VI) y % de adsorción de Cr (VI). Por lo tanto, se evaluó el estadístico valor-P para probar las hipótesis del experimento y los supuestos del modelo estadístico.

2.3.4. Modelo estadístico

El modelo estadístico viene representado por la siguiente expresión matemática:

$$y_{ijkl} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + u_{ijkl}$$

Ecuación 12-2

Donde, r es el número de replicaciones y $n = abcr$ es el número de observaciones; τ_i , β_j y γ_k : son los efectos producidos por el nivel i -ésimo del factor A ($\sum_i \tau_i = 0$), por el nivel j -ésimo del factor B ($\sum_j \beta_j = 0$) y por el nivel k -ésimo del factor C ($\sum_k \gamma_k = 0$), respectivamente.

$(\tau\beta)_{ij}$, $(\tau\gamma)_{ik}$, $(\beta\gamma)_{jk}$ y $(\tau\beta\gamma)_{ijk}$: son los efectos producidos por las interacciones entre AB , AC , BC y ABC , respectivamente.

2.3.4.1. Hipótesis de modelo estadístico

Tabla 6-2. Hipótesis planteadas del modelo estadístico que sigue el presente trabajo experimental

$H_0: A = 0$	$H_0: B = 0$	$H_0: C = 0$
$H_1: A \neq 0$	$H_1: B \neq 0$	$H_1: C \neq 0$
$H_0: AB = 0$	$H_0: AC = 0$	$H_0: BC = 0$
$H_1: AB \neq 0$	$H_1: AC \neq 0$	$H_1: BC \neq 0$
$H_0: ABC = 0$		
$H_1: ABC \neq 0$		

Realizado por: González, M., 2022.

2.3.4.2. Supuestos del modelo estadístico

- **Supuestos de Normalidad**

a) Prueba de bondad de Kolmogórov-Smirnov (K-S)

Contraste de hipótesis:

$H_0 =$ Los datos siguen una distribución normal

$H_1 =$ Los datos no siguen una distribución normal

Es una prueba estadística que verifica si los datos de la muestra provienen de una distribución normal, de modo que no se rechaza la hipótesis nula de normalidad si el estadístico de prueba D , es significativamente mayor al nivel de significancia de 0,05 (Frank y Massey, 2017, p.69).

La prueba de K-S, está definido por la Ecuación 13-2 donde F es la distribución acumulativa teórica de la distribución que se está probando.

$$D = \max_{1 \leq i \leq N} \left((F(Y_i) - \frac{i-1}{N}, \frac{i}{N} - (F(Y_i)) \right) \quad \text{Ecuación 13-2}$$

b) Contraste de asimetría y curtosis

La prueba de contraste de asimetría y curtosis determina si la distribución muestral se aleja significativamente de una distribución normal respecto a su simetría y curtosis. Los coeficientes poblacionales de asimetría γ_1 , de curtosis γ_2 , con relación al momento central de orden k (μ_3), se define de la siguiente manera:

$$\gamma_1 = \frac{\mu_3}{\sigma^3} \quad \text{y} \quad \gamma_2 = \frac{\mu_4}{\sigma^4} - 3 \quad \text{Ecuación 14-2}$$

Si el valor del sesgo de asimetría de una distribución normal es cero, implica una distribución simétrica, pero, si el valor es positivo o negativo, indica que la cola en el lado derecho o izquierdo es más larga y la mayor parte de los valores se encuentran a la izquierda o derecha de la media, respectivamente. Una desviación sustancial de la normalidad presentará un valor de sesgo absoluto mayor a 2.1. La curtosis es una medida del pico de una distribución, una desviación sustancial de normalidad presenta un valor de curtosis mayor a 2.1. El exceso de curtosis debe ser cero para señalar que una distribución es perfectamente normal (Kim 2013, p.53).

- **Supuestos de homogeneidad de varianzas – Prueba de Bartlett**

La prueba de Bartlett se usa para probar si k muestras tienen varianzas iguales. La igualdad de varianzas entre muestras se denomina homogeneidad de varianzas. Para lo cual utiliza el estadístico de prueba B , que opera sobre la hipótesis nula de que hay varianzas iguales entre los grupos para determinar si hay diferencia significativa en las varianzas. Si el valor-P es menor que el nivel de significación de 0,05, se rechaza la hipótesis nula (Scott Jones 2019, pp.3-5).

Contraste de hipótesis:

H_0 : las muestras presentan varianzas iguales

H_1 : las muestras presentan varianzas distintas

$$B = \frac{(n-k)\ln s^2 - \sum(n_j-1)\ln s_j^2}{c} \quad \text{Ecuación 15-2}$$

- **Supuestos de independencia – Durbin Watson**

La prueba de Durbin Watson es una medida de autocorrelación o independencia de los residuos de una regresión. Este contraste se centra en el estudio de los residuos de Mínimos Cuadrados Ordinarios (MCO). Los valores estadísticos de la prueba DW en el rango de 1,5 a 2,5 son relativamente aceptables, mientras que los valores fuera de este rango pueden ser motivo de preocupación, y los valores inferiores a 1 o superiores a 3 son motivo definitivo de preocupación (Born y Breitung 2016, p.5). La prueba estadística sigue la expresión:

$$B = \frac{\sum_{t=2}^n (\mu_t - \mu_{t-1})^2}{\sum_t \mu_t^2} \quad \text{Ecuación 16-2}$$

Contraste de hipótesis:

H₀: No autocorrelación

H₁: autocorrelación

CAPÍTULO III

3. MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

3.1. Etapa 1: Obtención y caracterización fisicoquímica del quitosano



Figura 1-3. a) quitina y b) quitosano obtenido a partir del exoesqueleto del camarón

Realizado por: González, M., 2022.

3.1.1. Rendimiento global de la síntesis

En el presente trabajo experimental, el quitosano fue obtenido a partir del exoesqueleto del camarón siguiendo la metodología descrita por Escobar et al (2013, p.261). Se obtuvo un rendimiento global del 61%, aplicando la Ecuación 1-2. Porcentaje que se encuentra dentro de los valores reportados por Escobar et al. (2013, p.261) y Cocoltzi et al. (2009, p.60) , valor que se describe a continuación:

$$RR = \frac{15,312 \text{ g}}{25,002 \text{ g}} \times 100 = 61\%$$

3.1.2. Peso molecular promedio viscosimétrico

Para determinar el peso molecular del quitosano obtenido a partir del exoesqueleto del camarón se usó el método viscosimétrico. En la Tabla 1-3, se aprecian los valores obtenidos mediante ensayos de viscosidad, luego de aplicar las ecuaciones respectivas.

Tabla 1-3. Valores obtenidos mediante viscosimetría para las muestras de quitosano obtenido a partir del exoesqueleto del camarón

Concentración del quitosano (g)	Viscosidad del solvente (cP)	Viscosidad (cP)	Viscosidad Reducida (ml/g)	Concentración $\times 10^4$ (g/ml)
0.3548	9,55	13,0	509,099	7,096
0.4000	9,55	13,5	517,016	8,000
0.4440	9,55	14,0	524,739	8,880

Realizado por: González, M., 2022.

El Gráfico 1-3 representa el comportamiento lineal de la viscosidad reducida en las muestras de quitosano con relación a su concentración en la solución buffer. Se denota un coeficiente de regresión (R^2) igual a 1, afirmando que el quitosano sintetizado a partir del exoesqueleto del camarón cumple con la Ecuación de Huggins y la viscosidad es directamente proporcional a la concentración del polímero. De manera que, a mayor concentración del polímero, existe incremento en la viscosidad.

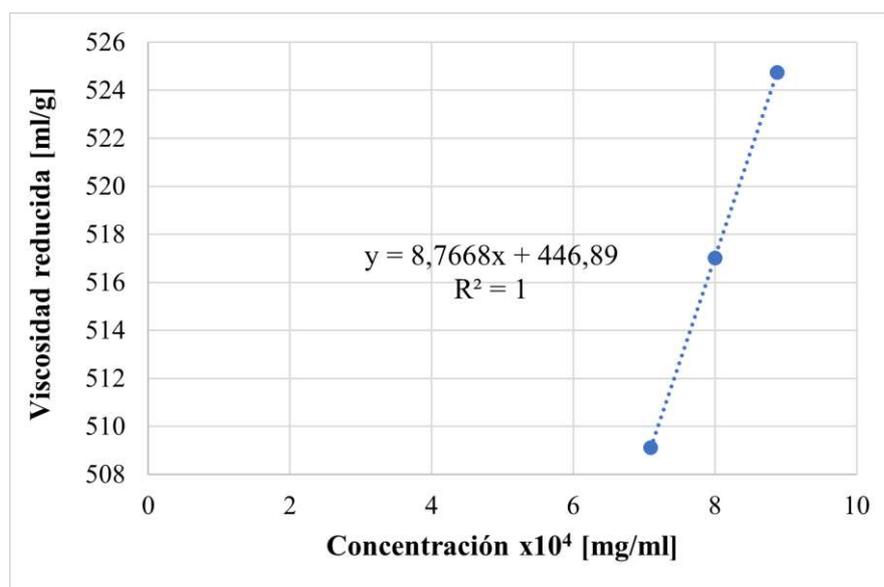


Gráfico 1-3. Regresión lineal de la viscosidad reducida vs concentraciones del quitosano en solución.

Realizado por: González, M., 2022.

Por lo tanto, aplicando la Ecuación 2-2, la viscosidad intrínseca fue de 446,9 mL/g y el peso molecular viscosimétrico del quitosano obtenido corresponde a $6,29 \times 10^5$ g/mol, valor que se encuentra entre los valores reportados para el quitosano que es de aproximadamente $6,22 \times 10^5$ g/mol según Parada et al. (2004, p.35).

3.1.3. Espectroscopía Infrarrojo

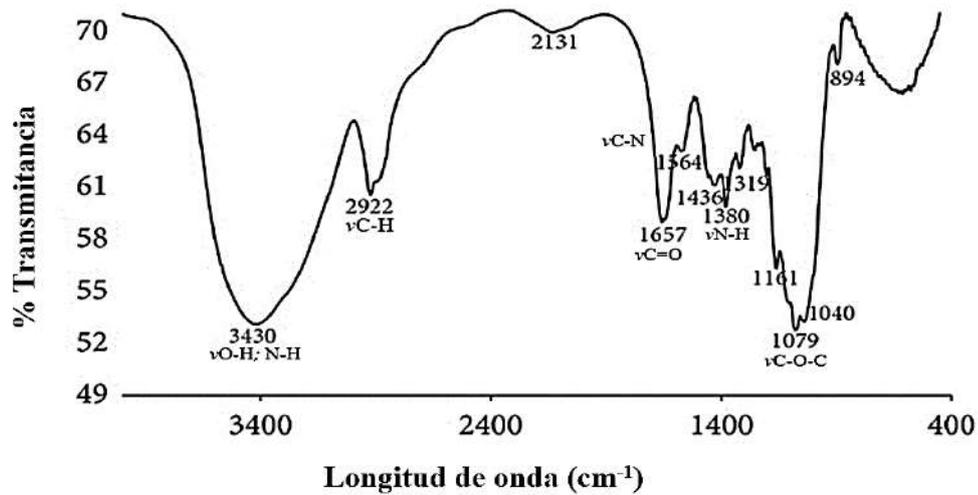


Gráfico 2-3. Espectro FT-IR de la quitina extraída a partir del exoesqueleto del camarón a un rango de longitud de onda de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹

Realizado por: González. M., 2022.

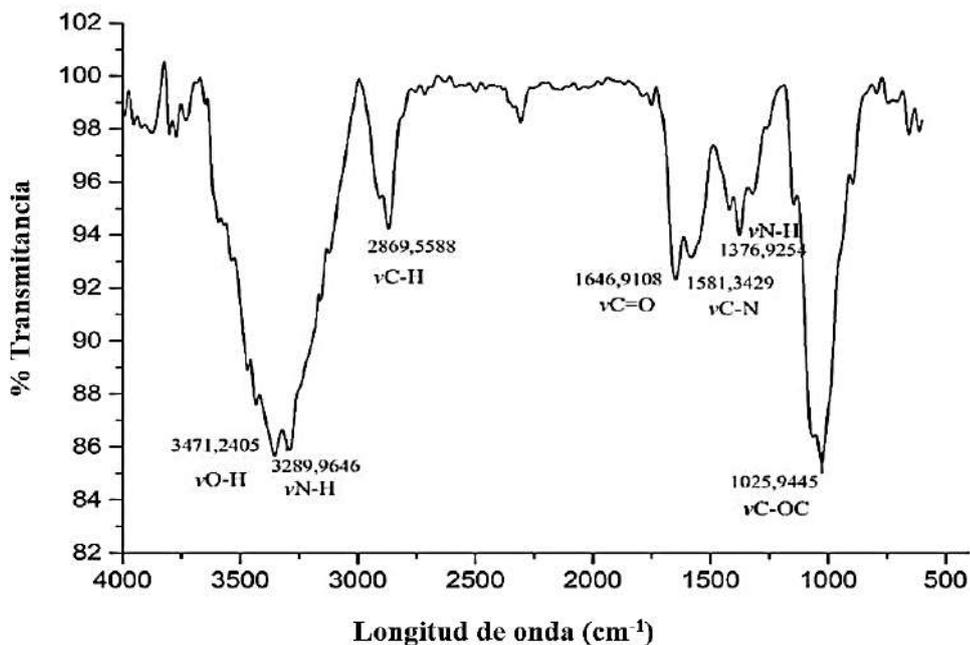


Gráfico 3-3. Espectro FT-IR del quitosano obtenido del exoesqueleto del camarón a un rango de longitud de onda de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹

Realizado por: González. M., 2022.

Las principales bandas de absorbancia que corresponden tanto a la quitina como al quitosano se observan en los gráficos 2-3 y 3-3, en casi los mismo valores reportados por Sierra (2013, p.263), Cárdenas Soriano (2010, p.30) y Parada et al. (2004, p.14). En el espectro de la quitina se observa una banda ubicada a 3430 cm⁻¹, que de acuerdo con Escobar Sierra, (2013, p.263) esta banda es más

pronunciada en la quitina que en el quitosano, cuya banda está ubicada a 3289 cm^{-1} . Además, la banda ubicada a 1581 cm^{-1} en el quitosano corresponde a la tensión del grupo C-N, la cual presenta un progresivo debilitamiento a causa del proceso de desacetilación. De la misma manera, las bandas ubicadas a 1376 cm^{-1} de la amida terciaria y los enlaces C=O de la amida primaria a 1646 cm^{-1} del espectro del quitosano son menos pronunciados que en el espectro IR de la quitina. De ahí que las bandas más representativas del quitosano son las que corresponden al estiramiento N-H para la amida I que está a 3289 cm^{-1} y la banda ancha de vibración de tensión que indica los grupos hidroxilos a 3471 cm^{-1} . Además, se observa una banda cercana a 1646 cm^{-1} que representa el estiramiento C=O de la amida I y la banda que se observa a 1581 cm^{-1} indica la vibración de estiramiento C-N de los grupos unidos a la unión C=O. Adicionalmente, se destacan las bandas de absorbancia del grupo C-H que prevalece a los 2922 cm^{-1} en el espectro de la quitina con relación al espectro del quitosano cuya banda es menos prominente a los 2869 cm^{-1} , esto a causa de la pérdida del grupo acetilo por la desacetilación en medio básico.

3.1.4. Grado de desacetilación del quitosano (DD%)

El grado de desacetilación se determinó tomando como referencia las absorbancias en las bandas ubicadas a 1319 cm^{-1} y 1419 cm^{-1} empleando la Ecuación 4-2, propuesta por Brugnerotto et al. (2001, p.378), mediante la cual se obtuvo un porcentaje de 84,20% de desacetilación correspondiente al quitosano obtenido del exoesqueleto del camarón.

$$DD(\%) = 100 - \left[31,92 \left(\frac{(0.0197266)}{(0.0224853)} \right) - 12,20 \right] = 84,20 \%$$

3.2. Etapa 2: Síntesis y caracterización de NPs de magnetita recubiertas de quitosano

3.2.1. Síntesis de nanopartículas

Las nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano fueron sintetizadas de manera in situ por el método de coprecipitación química, mediante las sales de FeCl_2 y FeCl_3 en una relación 1:2, a temperatura ambiente utilizando como reductor NH_3 (25%), quitosano al 0.16% y como agente entrecruzante se utilizó el TPP (2,5%). La Figura 2-3, muestra un esquema de la síntesis y la formación de puentes de hidrógeno entre los oxígenos de la magnetita y los grupos amino del quitosano.

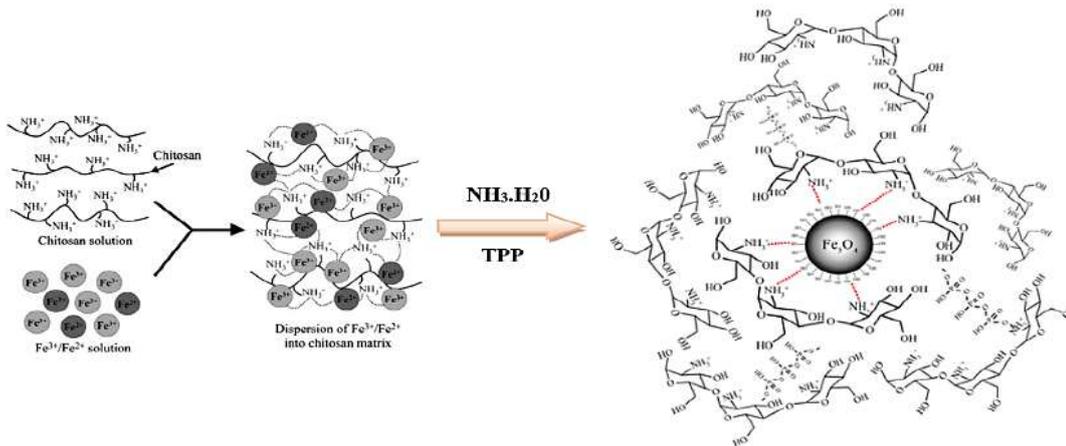


Figura 2-3. Formación de CS/NPs Fe_3O_4 de manera In-situ por coprecipitación química

Realizado por: González, M., 2022.

En medio ácido, los grupos amino del quitosano son capaces de interactuar con las cargas negativa del grupo hidroxilo de la superficie de las NPs Fe_3O_4 y el TPP es un anión polivalente con tres grupos con carga negativa, que pueden interactuar con las moléculas de quitosano y servir como agente entrecruzante para recolectar las moléculas de quitosano a través de interacciones iónicas entre las cargas positivas del grupo amino del quitosano y las cargas negativas de los grupos fosfato, para formar puentes de hidrógeno con los oxígenos de la magnetita (Kyzas y Deliyanni 2013, p.3). De manera que bajo estas condiciones, capas homogéneas de quitosano fueron formadas con ayuda de un agente entrecruzante induciendo interacciones electrostáticas alrededor de las nanopartículas de magnetita (Omidinasab et al. 2018). La Figura 3-3 muestra el cambio de coloración durante la coprecipitación, la coloración negra es el indicativo de la formación de la magnetita y por ende la finalización de la síntesis.



Figura 3-3. Cambio de coloración durante el proceso de coprecipitación de nanopartículas

Realizado por: González, M., 2022.

3.2.1. Propiedades magnéticas

Se demostró de manera cualitativa las propiedades magnéticas de las nanopartículas sintetizadas, aplicando un campo magnético en la parte inferior de las nanopartículas tanto secas como en solución. Como se aprecia en la Figura 4-3, las nanopartículas son atraídas a un campo magnético externo, en consecuencia, se puede suponer que las nanopartículas sintetizadas tienen un tamaño alrededor de los 30 nm con propiedades superparamagnéticas.

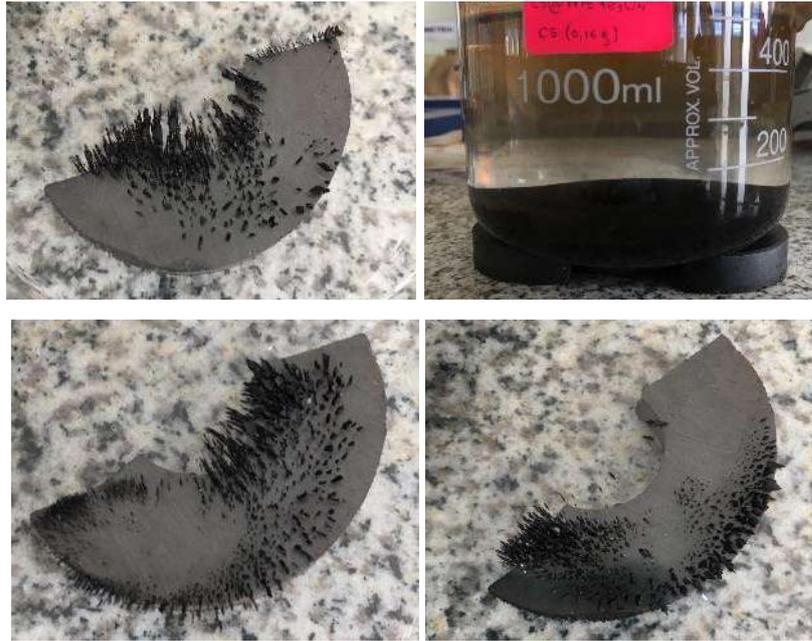


Figura 4-3. CS/NPsFe₃O₄ secas y en solución expuestas a un campo magnético externo.

Realizado por: González, M., 2022.

3.2.2. Caracterización de las NPs mediante Espectroscopía Infrarrojo

El gráfico 4-3 representa los espectros FT-IR tanto de las nanopartículas de magnetita sin recubrir como recubiertas de quitosano (CS/NPsFe₃O₄) y el quitosano (CS) solo, a un rango de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. Las bandas de absorbancia que se destacan son: la banda ubicada a los 543 cm⁻¹ en el espectro (a) de las NPsFe₃O₄ y la banda a los 532 cm⁻¹ en el espectro (b) de las CS/NPsFe₃O₄, estas bandas de absorbancia representan la vibración Fe-O de tensión correspondiente a la magnetita, verificando su formación en cada caso (Omidinasab et al. 2018, p.6).

Además, en el espectro (a) se destacan otras señales representativas de la magnetita, la banda ubicada a 1627 cm⁻¹ que representa la deformación H-O-H, que según Rodríguez (2019, p.18) es característica de nanopartículas con tamaño menor a 15 nm. Por otro lado, en el espectro (b) correspondiente a las nanopartículas recubiertas con quitosano, se observan bandas características

del polímero ubicadas a 3397 cm^{-1} que representa el estiramiento del grupo N-H y la vibración del O-H correspondiente a los enlaces entre hidrógenos del quitosano, que al comparar con el espectro c) del quitosano las bandas se encuentran a 3432 cm^{-1} . La banda de absorbancia para el grupo C-H del polímero se manifiesta a 2896 cm^{-1} , mientras que en el espectro del CS la banda está a 2869 cm^{-1} . También se observan dos bandas características ubicadas a 1631 cm^{-1} y 1411 cm^{-1} se le atribuye a la vibración del N-H y la vibración C-N, bandas características del quitosano. Finalmente, la banda de absorbancia a 2854 cm^{-1} representa la formación de los puentes de hidrógeno de los grupos Fe-O-H con el grupo NH₂ del quitosano corroborando el recubrimiento de las nanopartículas.

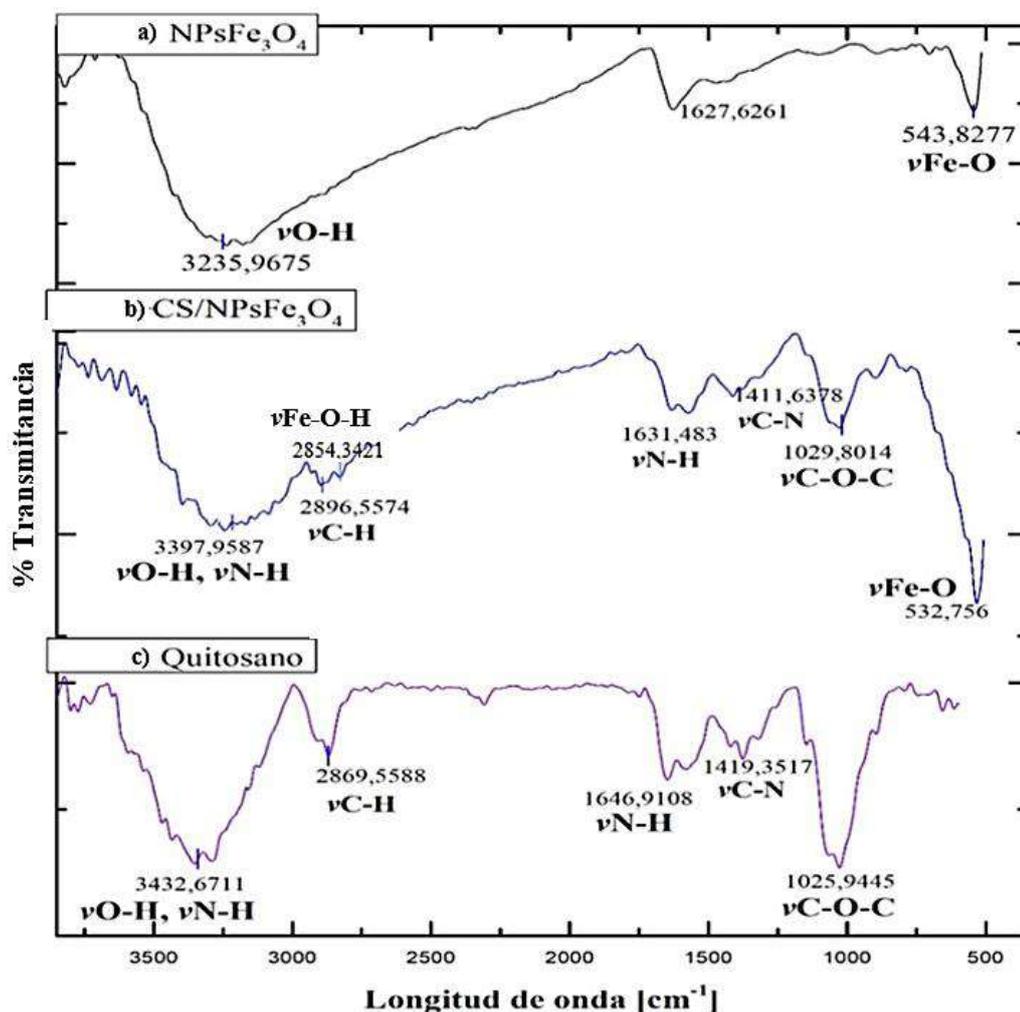


Gráfico 4-3. Espectros FT-IR de las NPs sintetizadas: a) NPsFe₃O₄ sin recubrir, b) CS/NPsFe₃O₄ y c) quitosano (CS); a un rango de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}

Realizado por: González, M., 2022.

3.2.3. Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido

Se determinó el tamaño y morfología de las nanopartículas mediante microscopía electrónica de barrido. Los resultados se observan en la Figura 5-3, donde se muestran las micrografías a una resolución de x60.000 aumentos. En el inciso a) se muestran las nanopartículas a una distribución de 100 nm y en el inciso b) a 50 nm. A partir de las cuales se observan agregaciones de NPs en forma de esferas y de morfología irregular característica. Además, se observan diferentes contrastes, donde, las áreas oscuras corresponden a la Fe_3O_4 , mientras que las áreas claras representan el recubrimiento con quitosano, de manera que se puede evidenciar la formación del nanocompuesto CS/Nps Fe_3O_4 . El gráfico 5-3 describe la distribución del tamaño de las NPs sintetizadas, con una media de 31,85 nm de diámetro.

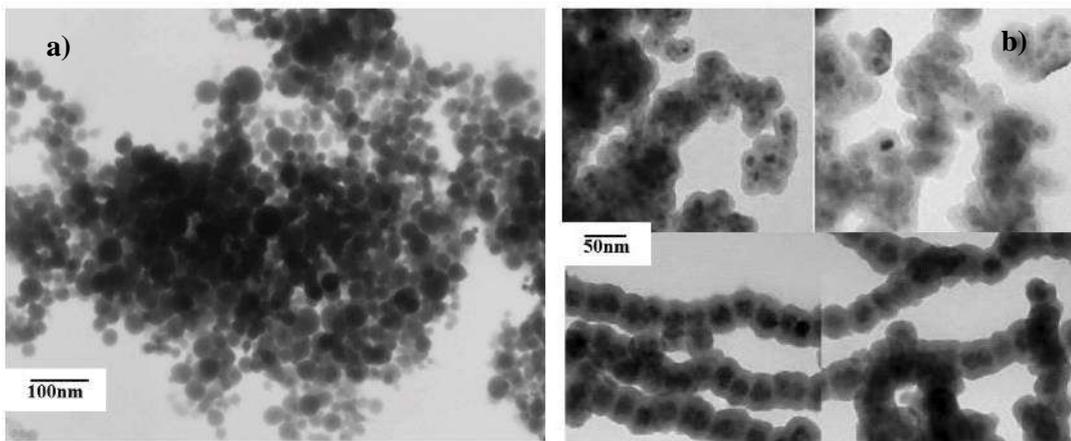


Figura 5-3. Micrografías MEB de las CS/NPs Fe_3O_4 a una resolución de x60.000. a) Nps a 100 nm y b) Nps a una distribución de tamaño de 50 nm.

Realizado por: González, M., 2022.

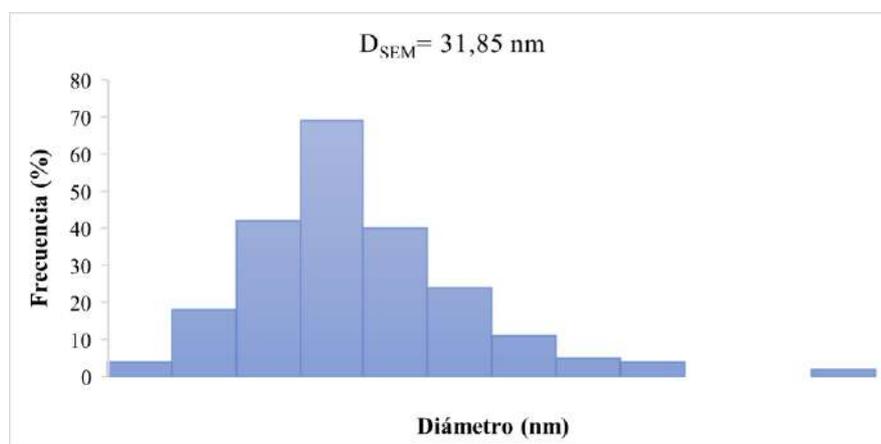


Gráfico 5-3. Distribución de tamaño de las CS/NPs Fe_3O_4 sintetizadas

Realizado por: González, M., 2022.

3.3. Etapa 3: Experimentos de adsorción de Cr (VI) utilizando las NPs.

Se realizó el estudio de adsorción de Cr (VI) con relación a diferentes parámetros termodinámicos que pueden afectar el proceso de adsorción. Es así, que la influencia de la concentración del adsorbente se determinó a partir de valores de entre 0,04 g a 0.2 g de CS/NPsFe₃O₄, el efecto del pH se realizó a 2, 3, 5, y 7 de pH, el tiempo de contacto fue de 10, 30, 60 y 120 minutos a temperaturas de 25 °C, 40 °C Y 60 °C. Con 3 réplicas en cada ensayo.

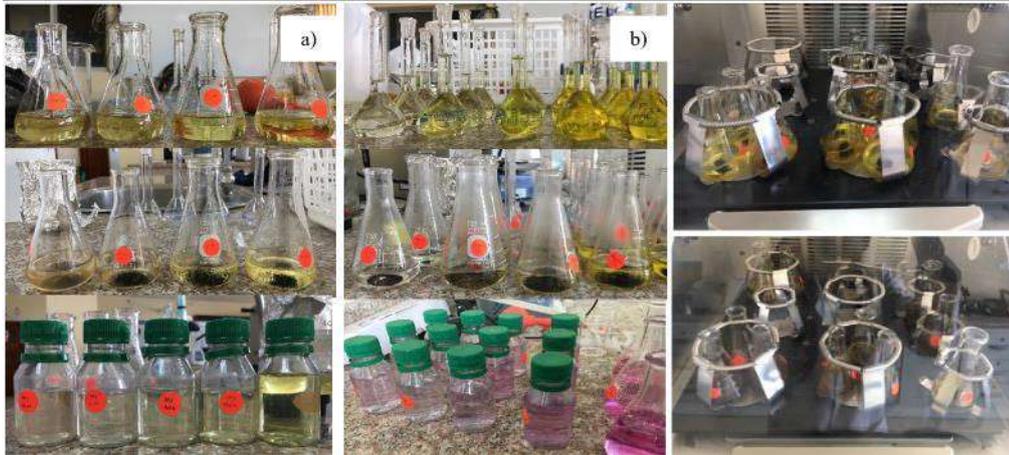


Figura 6-3. Ensayos de adsorción de Cr (VI) mediante CS/NPsFe₃O₄. a) efecto de la concentración del adsorbente y pH, b) estudio cinético.

Realizado por: González, M., 2022.

3.3.1. Influencia del pH en la capacidad de adsorción

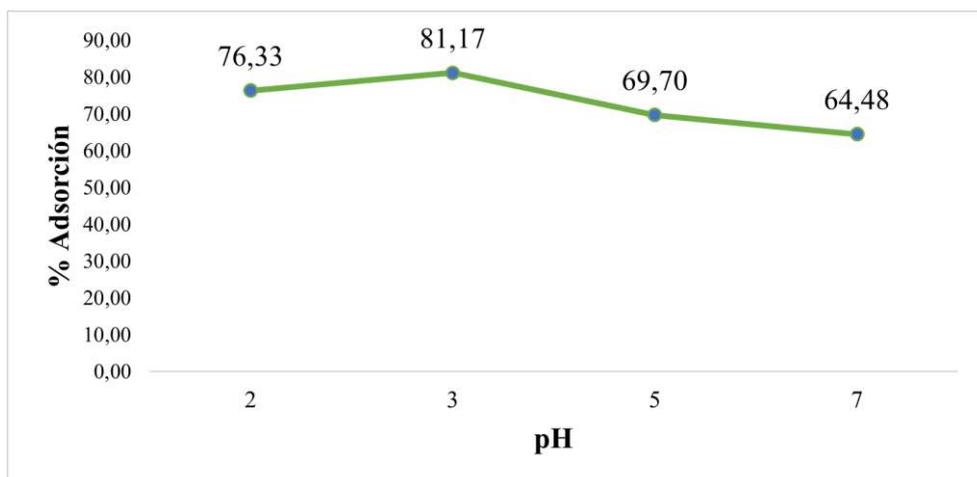


Gráfico 6-3. Resultados del porcentaje de adsorción de Cr (VI) utilizando CS/NPsFe₃O₄ a un rango de pH de 2 a 7 en 20 mg/L de Cr (VI) inicial.

Realizado por: González, M., 2022.

La influencia del pH se determinó a partir de los datos obtenidos en el ANEXO A, los cuales se describen en función del % de adsorción en el Gráfico 6-3. El pH cumple un papel muy importante en el proceso de adsorción; es así que el mayor % de adsorción se obtuvo a un valor de pH 3 con el 81,17 % de adsorción de Cr (VI). Lo cual coincide con los resultados obtenidos por Omidinasab et al. (2018, p.5), quien plantea que las NPs magnéticas de quitosano tienen mayor capacidad de adsorción a pH ácido de 2 a 4 y está relacionado con la especie adsorbida.

El agente adsorbente a pH ácido puede interactuar electrostáticamente con las cargas negativas del contaminante, de manera que se pueden encontrar varias formas estables de especies de Cr (VI) en soluciones acuosas (CrO_4^{2-} , HCr_2O_4^- , HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). HCrO_4^- (cromato ácido) es la especie dominante a valores de pH menores a 6, al aumentar el pH la especie cambia a CrO_4^{2-} limitando la adsorción debido a la competencia de los iones hidróxido existentes con relación al menor potencial zeta del adsorbente (Pájaro y Díaz 2012, p.291). También, a valores de pH inferiores a 1, el Cr (VI) se reduce a Cr (III) por el consumo de H^+ . Por lo tanto, el efecto del pH sobre las interacciones electrostáticas entre CS/NPs Fe_3O_4 y el Cr (VI) para el ion HCrO_4^- se evaluó a un rango de pH de 2 a 7 y el porcentaje de adsorción incrementó cuando el valor del pH fue de 2 a 3.

3.3.2. Influencia de la concentración del adsorbente

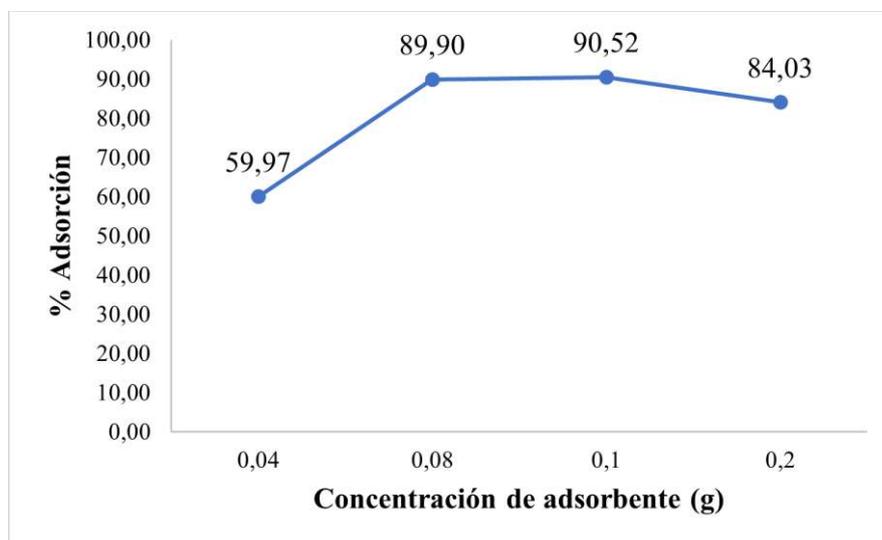


Gráfico 7-3. Resultados de la influencia de la concentración del adsorbente vs % Adsorción de Cr (VI) con CS/NPs Fe_3O_4 .

Realizado por: González, M., 2022.

Para determinar la concentración del adsorbente más adecuado se realizaron ensayos de adsorción a concentraciones de NPs entre 0.04 g y 0.2 g con 3 réplicas en cada ensayo (ANEXO A); los resultados se observan en el Gráfico 7-3. Donde se demuestra la influencia que tiene la

concentración del adsorbente sobre el porcentaje de adsorción de Cr (VI). El mismo que destaca un mayor porcentaje de adsorción a concentraciones de entre 0.08 g a 0.12 g, con porcentajes de adsorción de 89,90 % y 90,52 %. A partir de estos resultados se puede inferir que la capacidad de adsorción de las nanopartículas mejoró considerablemente debido a la modificación de su superficie que proporcionó más sitios activos para una eficiente interacción con el analito y mayor relación superficie/volumen del adsorbente.

Por otro lado, la capacidad de adsorción disminuyó con el aumento de la concentración del adsorbente a 0,2 g; resultados similares fueron reportados por Noguera (2021, p.70) y Rivera (2021, p.141), señalando que posiblemente es causado por la insaturación de los sitios de adsorción, debido a que el proceso de adsorción se ha completado y el área superficial libre por unidad de masa de NPs disminuye, afectando el porcentaje de adsorción. Debido a esto, se eligió la concentración de 0.1 g de adsorbente como concentración óptima para los posteriores ensayos.

3.3.3. Influencia del tiempo de contacto y temperatura

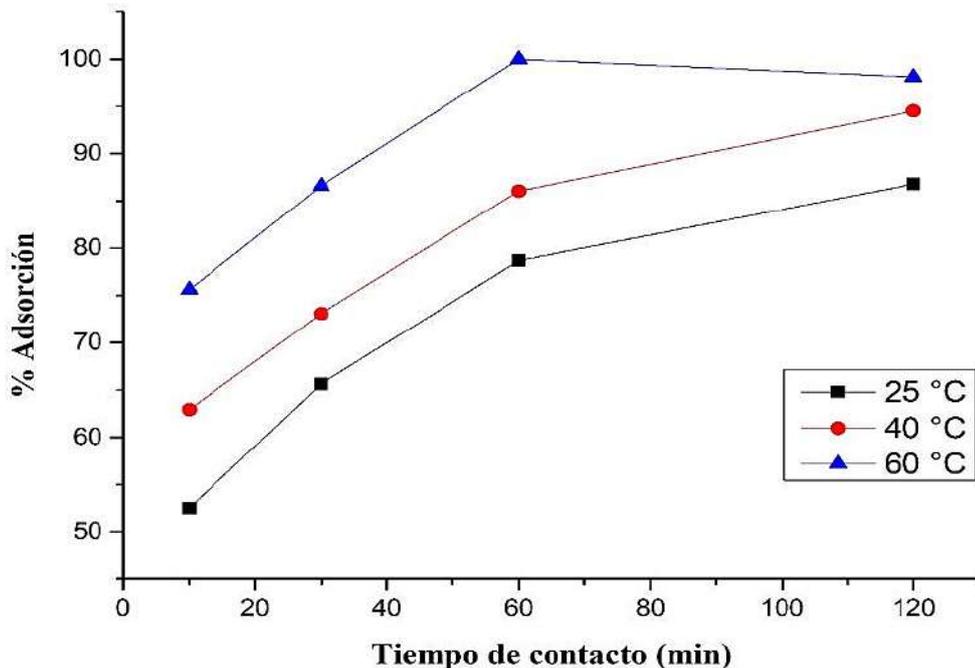


Gráfico 8-3. Relación de la temperatura y tiempo de contacto vs % de Adsorción de Cr (VI) con CS/NPsFe₃O₄.

Realizado por: González, M., 2022.

En el Gráfico 8-3 se observan las interacciones entre el tiempo de contacto y temperatura con relación al % de adsorción de Cr (VI); dicho porcentaje aumenta a la vez que aumenta tanto el tiempo de contacto como la temperatura, es así, que el porcentaje máximo de adsorción es del 99,70 %, a temperatura de 60 °C y 60 minutos de tiempo de contacto. Este hecho se debe a que

la adsorción de Cr (VI) en el material adsorbente es una reacción endotérmica, de manera que la eficiencia de adsorción aumenta a mayor temperatura (Rivera, 2021, p.147). Sin embargo, al aumentar el tiempo de contacto a 120 minutos y temperatura de 60 °C, existe disminución en el % de adsorción, el proceso de adsorción en este caso alcanzó el equilibrio a los 60 minutos. Mientras que a temperaturas de 25 y 40 °C alcanzó el equilibrio a los 120 minutos, con porcentajes de adsorción de 85,07 % y 90,80 %, respectivamente.

3.3.4. Efecto de la concentración inicial del adsorbato

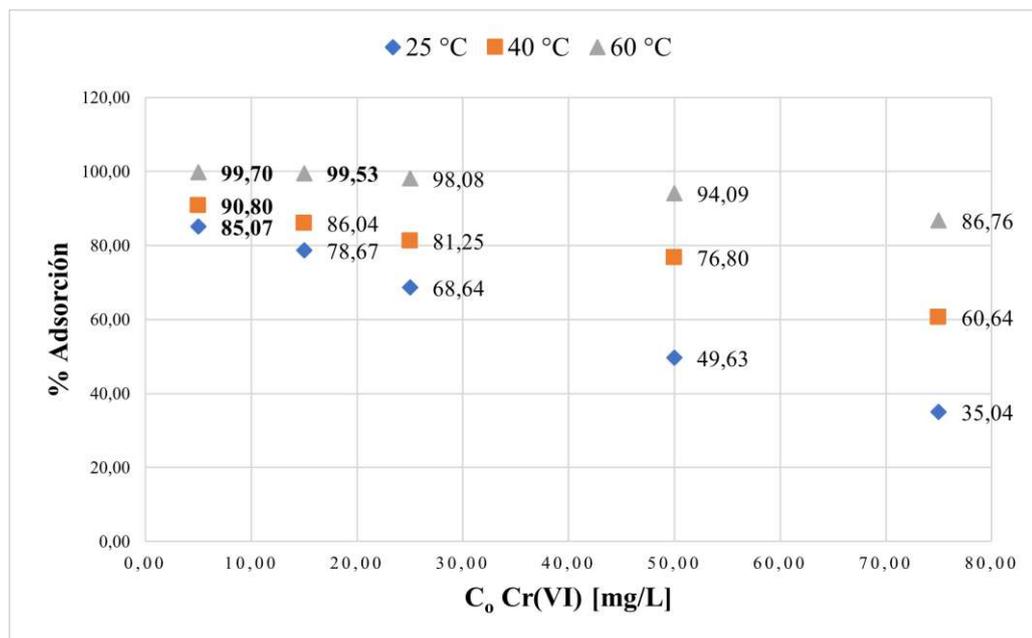


Gráfico 9-3. Efecto de la concentración inicial del Cr (VI) con relación al % de adsorción utilizando CS/NPsFe₃O₄ como agente adsorbente y 60 min de tiempo de contacto.

Realizado por: González, M., 2022.

El Gráfico 9-3 muestra la proporcionalidad inversa que tiene la concentración inicial (C₀) de Cr (VI) sobre % de adsorción, y a partir del cual se interpreta que las CS/NPsFe₃O₄ presentan mayor capacidad de adsorción, cuando el adsorbato se encuentra a concentraciones bajas, mientras que cuando la concentración aumenta el % de adsorción disminuye. Como se observa en el gráfico, para cada temperatura se obtuvo mayor porcentaje de adsorción a concentración de 5 mg/L. Destacando que existe un porcentaje de adsorción del 99,70 % y 99,53 % a 60 °C y concentraciones de 5 mg/L y 15 mg/L de Cr (VI), respectivamente.

3.3.5. Estudio cinético

El estudio cinético se realizó a diferentes temperaturas de 25 °C, 40 °C y 60 °C, ajustando los datos experimentales descritos en el ANEXO C. Luego los datos obtenidos se ajustaron al modelo cinético de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, como se muestra en el Gráfico 10-3, y a partir de los cuales se obtuvieron las constantes de velocidad según el modelo cinético descritos en la Tabla 2-3.

A partir del Gráfico 10-3 se observa aparente linealidad para ambos modelos; pero se descarta el modelo de pseudo primer orden, porque a pesar de la linealidad, el valor de q_e obtenido es un valor menor al obtenido experimentalmente. En consecuencia, el modelo cinético de pseudo segundo orden es el que mejor se ajusta a los datos experimentales, lo cual se confirma con el coeficiente de regresión (R^2) de 0.9982 para 25 °C, 0,9994 para 40 °C y 0,9954 para 60 °C, valores mayores a los del modelo de pseudo primer orden y el valor de q_e es aproximado al obtenido experimentalmente.

En consecuencia, a partir de estos resultados se infiere que el paso que limita o determina la velocidad es la adsorción superficial y la remoción de Cr (VI) se debe a las interacciones fisicoquímicas con el adsorbente (Rivera Saldívar 2021, p.147). Estos resultados concuerdan con los descritos por Castro et al. (2014, p.64) y Dima (2016, 1029), donde señalan que el proceso de adsorción de Cr (VI) sigue el mecanismo de pseudo segundo orden.

Tabla 2-3. Ajuste para los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para la adsorción de Cr (VI) mediante CS/NPsFe₃O₄

Constantes	Unidades	25 °C	40 °C	60 °C
Ajuste pseudo primer orden				
q_{eq}	mg/g	66,72	81,87	77,98
k_1	min ⁻¹	-0,0339	-0,0361	-0,0517
R^2	-	0,9829	0,9849	0,8953
Ajuste pseudo segundo orden				
q_{eq}	mg/g	108,70	123,46	133,34
k_2	g/mg*min	0,0040	0,0035	0,0040
R^2	-	0,9982	0,9994	0,9954

Realizado por: González, M., 2022.

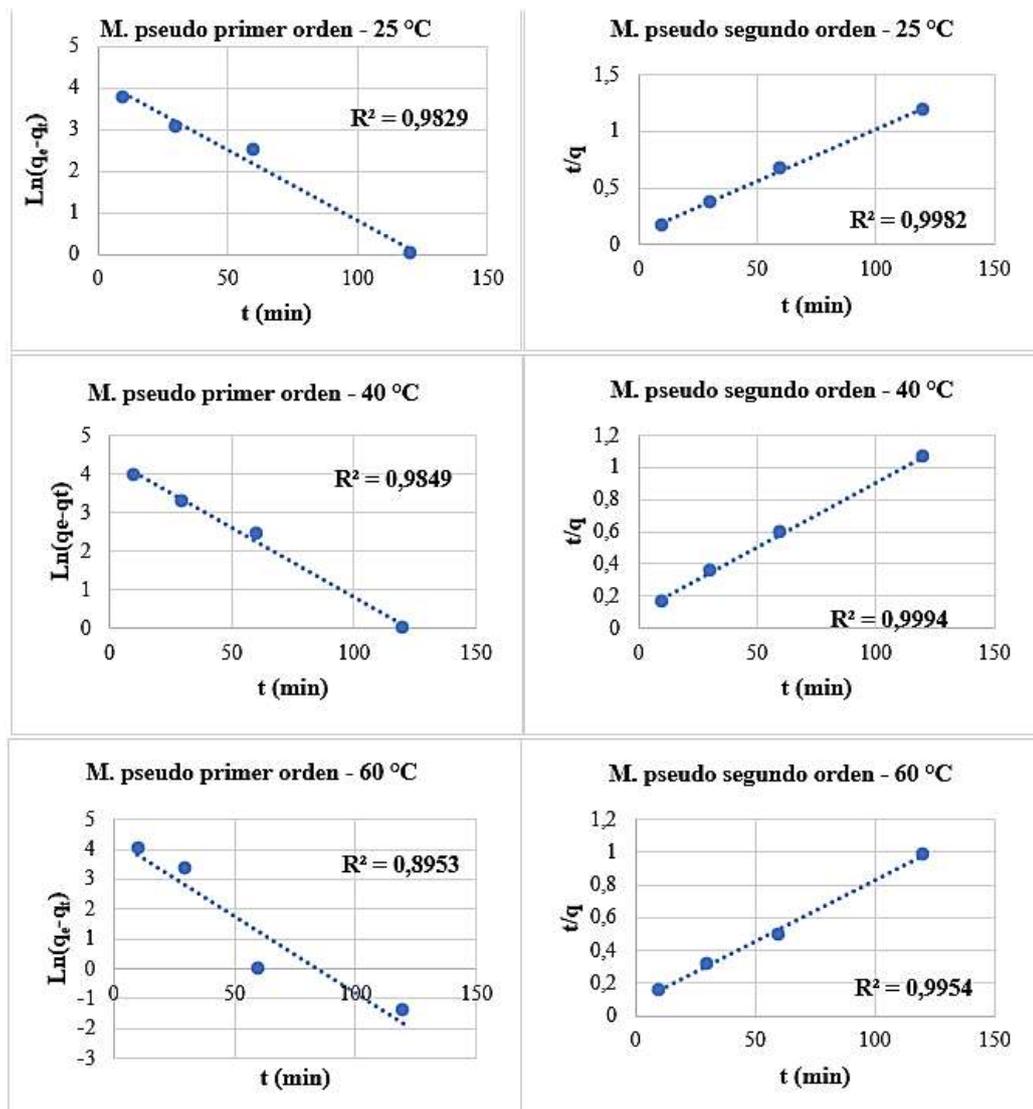


Gráfico 10-3. Linealidad del modelo cinético de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para los experimentos de adsorción de Cr (VI) a 25 °C, 40 °C y 60 °C utilizando CS/NPsFe₃O₄.

Realizado por: González, M., 2022.

3.3.5. Isotermas de Adsorción

A partir del arreglo experimental descrito en el ANEXO B, se graficaron los resultados que se observan en el Gráfico 11-3, donde la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_{eq}) se encuentra en función de las concentraciones en el equilibrio (C_{eq}) a 60 °C y a diferentes temperaturas. A partir del cual, se deduce que la capacidad de adsorción de Cr (VI) con CS/NPsFe₃O₄ tiene un crecimiento exponencial y es proporcional a la concentración inicial de Cr (VI) en las muestras, hasta llegar al equilibrio.

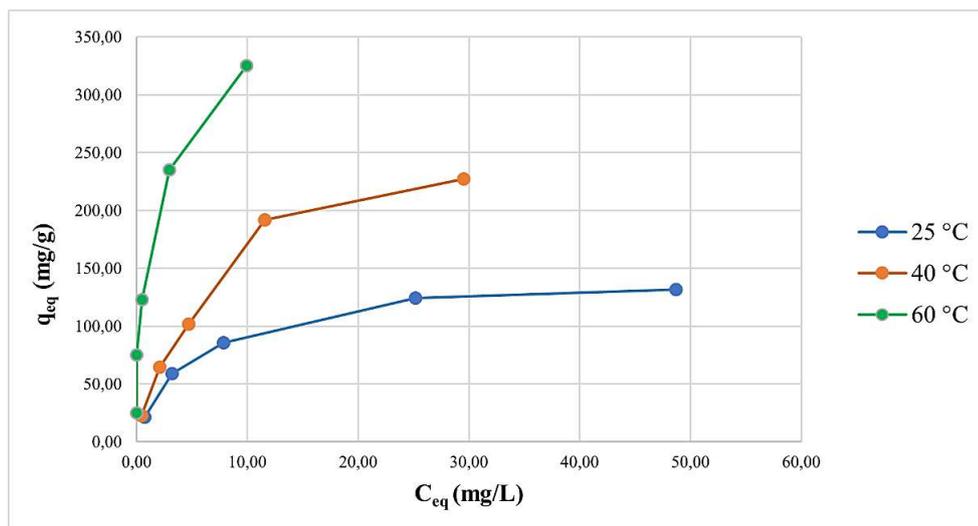


Gráfico 11-3. Capacidad de adsorción de Cr (VI) a partir de los datos obtenidos del diseño experimental en el equilibrio (60 min) a diferente temperatura.

Realizado por: González, M., 2022.

Luego, con la finalidad de describir de manera más detallada el fenómeno de superficie involucrado, y la relación entre la concentración del contaminante y la capacidad máxima de adsorción, fue preciso determinar el modelo de isoterma que mejor se ajusta a los datos experimentales en el equilibrio. A partir de la linealidad de Langmuir y Freundlich, y siguiendo las Ecuación 7-2 y Ecuación 9-2, respectivamente, se obtuvieron los datos descritos en el ANEXO D. La Tabla 3-3 muestra las constantes obtenidas a partir de cada modelo de isoterma que se observa en el Gráfico 12-3 y 13-3.

Tabla 3-3. Parámetros determinados a partir de la linealidad de Langmuir y Freundlich a diferentes temperaturas para la adsorción de Cr (VI) mediante CS/NPsFe₃O₄.

Modelo de isoterma de adsorción	Parámetros	CS/NPsFe ₃ O ₄			
		25 °C	25 °C	40 °C	60 °C
Isoterma de Langmuir	q_{max} (mg/g)	57,14	140,85	224,71	294,12
	K_L (L/mg)	1,061	0,2375	0,2747	4,8571
	RL	0,0325	0,0795	0,1097	0,0020
	R^2	0,9907	0,9997	0,9926	0,9902
Isoterma de Freundlich	I/n	1,163	0,4313	0,5741	0,2725
	n	0,8559	2,3186	1,7419	3,6698
	K_f (mg/g)	7,967	30,13	39,40	123,48
	R^2	0,9163	0,9206	0,9751	0,9205

Realizado por: González, M., 2022.

A partir de la Tabla 3-3 se deduce que la isoterma de Langmuir es la que mejor se ajusta al proceso de adsorción de Cr (VI), tanto para las NPs desnudas como funcionalizadas; lo cual se verifica con los valores R^2 , donde los valores obtenidos de la linealidad de Langmuir son mayores a los obtenidos de la linealidad de Freundlich. De acuerdo con la constante de Langmuir (K_L) se deduce que existe mayor interacción entre el adsorbato y el adsorbente a 60 °C con una K_L de 4.86 L/mg, y los coeficientes RL son menores a 1 en cada caso (ANEXO D), por lo tanto, el proceso de adsorción es favorable a la linealidad de Langmuir y el proceso de adsorción únicamente forma una sola capa en la superficie de las NPs; tanto para las NPs desnudas como funcionalizadas y en cada tiempo y temperatura estudiada.

Adicionalmente, a partir de la inversa de la pendiente en la Ecuación 7-2 de Langmuir se obtuvieron los valores de q_{max} . Para las NPsFe₃O₄ desnudas a 25°C fue de 57,14 mg/g, sin embargo, para las CS/NPsFe₃O₄ a la misma temperatura la q_{max} fue mayor, obteniéndose un valor de 140,85 mg/g, esto prueba que el recubrimiento de quitosano sobre las NPs aumenta la capacidad de adsorción.

Así mismo cabe destacar que la capacidad de adsorción también varía con la temperatura, es decir, al aumentar la temperatura también aumenta la capacidad máxima de adsorción. A partir del modelo de Langmuir se obtuvieron valores de q_{max} para 40 °C de 224,71 mg/g, y para 60 °C de 275,48 mg/g.

Por otro lado, a partir de la linealidad de Freundlich se destacan los valores de la constante n, una adsorción favorable tiene una constante n entre 1 y 10. Según los datos obtenidos en la Tabla 2-3 se observa que el experimento de adsorción con CS/NPsFe₃O₄ también es favorable para la linealidad de Freundlich, verificando que la interacción entre el adsorbente y el Cr (VI) es muy fuerte, cosa que no sucede con NPsFe₃O₄ sin recubrir, que presentan una constante $n < 1$.

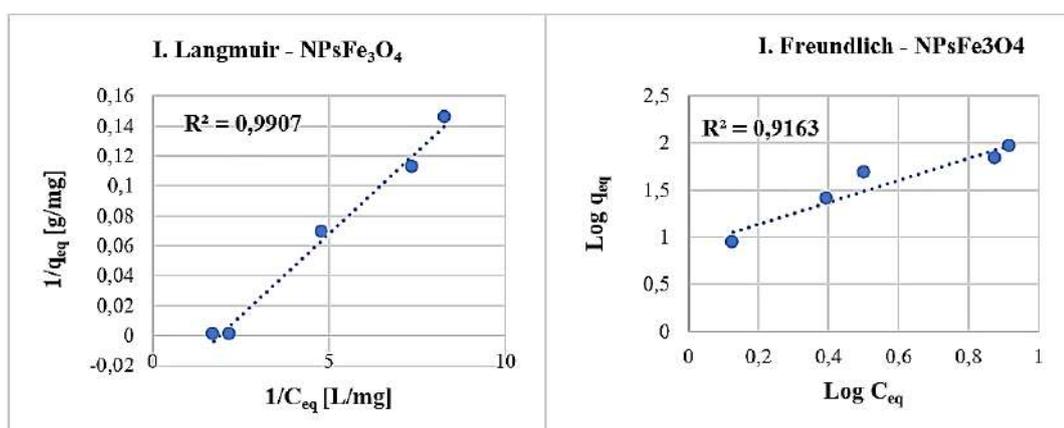


Gráfico 12-3. Isotermas de Langmuir y Freundlich para los experimentos de adsorción de cromo (VI) con NPsFe₃O₄ sin recubrir.

Realizado por: González, M., 2022.

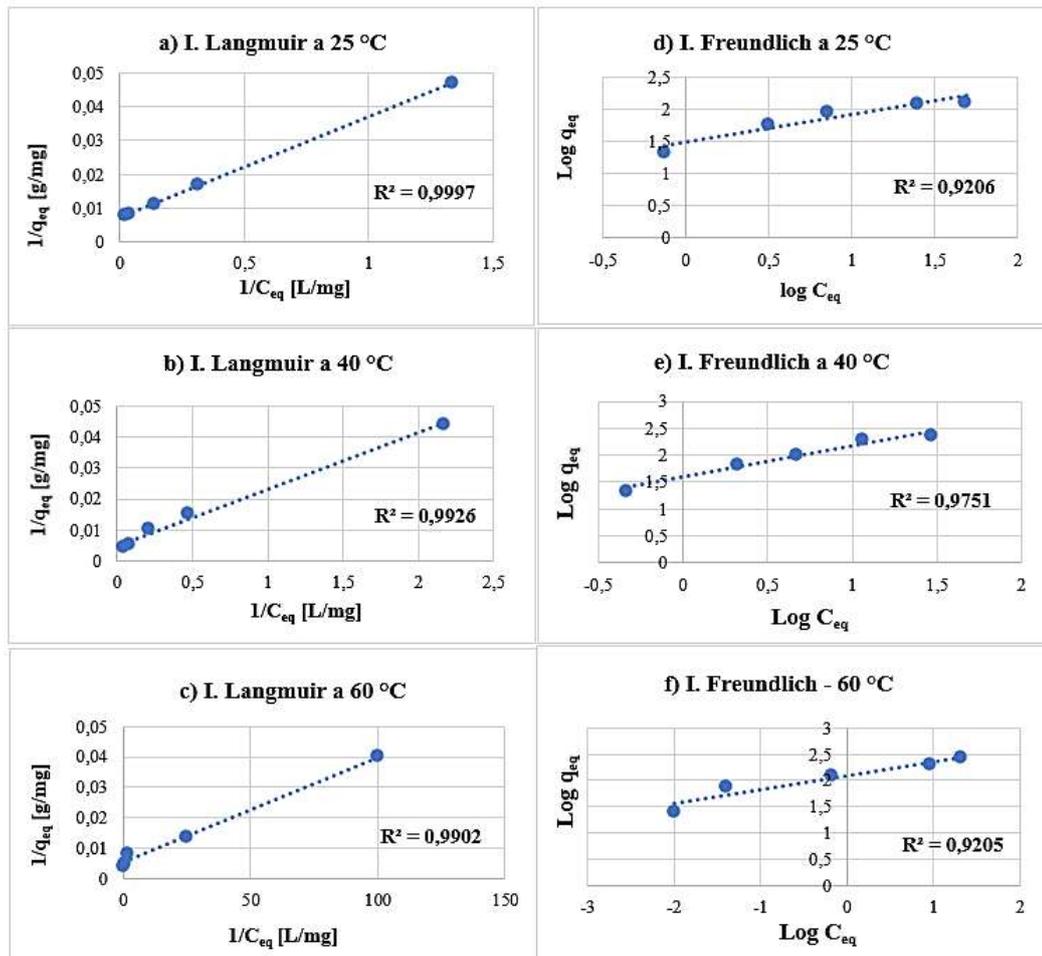


Gráfico 13-3. Isotermas de Langmuir y Freundlich para los experimentos de adsorción de cromo (VI) con CS/NPsFe₃O₄ a 25 °C, 40 °C y 60 °C.

Realizado por: González, M., 2022.

3.4. Interpretación Estadística del Diseño experimental

A partir de los datos descritos en el ANEXO B. DATOS OBTENIDOS A PARTIR DEL DISEÑO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN FINAL Y % DE ADSORCIÓN DE CR (VI), que representan la concentración final de Cr (VI) y % de adsorción después de cada experimento de adsorción con CS/NPsFe₃O₄ en función de la concentración inicial, tiempo de contacto y temperatura. Se interpretó el análisis estadístico, a partir de un diseño factorial $axbxc$ con 3 réplicas en cada experimento. Las variables se muestran en la Tabla 4-3.

Tabla 4-3. Información de las variable y factores del diseño experimental que sigue el trabajo experimental

		Tipo	Niveles	Valores
Factor	A: C _o cromo (VI)	Fijo	5	5, 15, 25, 50, 75 [mg/L]
	B: tiempo de contacto	Fijo	4	10, 30, 60, 120 [min]
	C: Temperatura	Fijo	3	25, 40, 60 [°C]
Variables de respuesta:	% Adsorción Cr (VI) Concentración final de Cr (VI) [mg/L]			
Réplicas (n)	3 réplicas	Nº de tratamientos	180 tratamientos	

Realizado por: González, M., 2022.

3.4.1. Análisis de varianza del diseño experimental

Contraste de hipótesis para el ANOVA:

$$H_0 = \text{Efecto A} = 0$$

$$H_1 = \text{Efecto A} \neq 0$$

$$H_0 = \text{Efecto B} = 0$$

$$H_1 = \text{Efecto B} \neq 0$$

$$H_0 = \text{Efecto C} = 0$$

$$H_1 \neq \text{Efecto C} = 0$$

$$H_0 = \text{Efecto AB} = 0$$

$$H_1 = \text{Efecto AB} \neq 0$$

$$H_0 = \text{Efecto AC} = 0$$

$$H_1 = \text{Efecto AC} \neq 0$$

$$H_0 = \text{Efecto BC} = 0$$

$$H_1 \neq \text{Efecto BC} = 0$$

$$H_0 = \text{Efecto ABC} = 0$$

$$H_1 = \text{Efecto ABC} \neq 0$$

El análisis de varianza (ANOVA) descrito en la Tabla 5-3, describe la variabilidad de la concentración final de Cr (VI) para cada uno de los efectos y prueba la significancia estadística de cada factor y sus interacciones comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 5 efectos (A, B, C, AB, AC) tienen un valor-P menor que 0,05, rechazando la hipótesis H_0 a favor de la H_1 . Lo cual indica que la concentración inicial de Cr (VI), tiempo de contacto y temperatura (A, B y C respectivamente), son factores estadísticamente significativos con un nivel de confianza del 95,0% sobre la concentración final de Cr (VI). Sin embargo, la interacción de los factores, BC y ABC, no son estadísticamente significativos porque tienen un valor-P mayor a 0,05 aceptando la hipótesis H_0 .

Tabla 5-3. Análisis de varianza para la concentración final de Cr (VI)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Co Cr (VI)	24390,2	1	24390,2	1050,21	0,0000
B: Tiempo de contacto	4553,45	1	4553,45	196,07	0,0000
C: Temperatura	3141,29	1	3141,29	135,26	0,0000
AB	2086,97	1	2086,97	89,86	0,0000
AC	1851,54	1	1851,54	79,73	0,0000
BC	28,4328	1	28,4328	1,22	0,2701
ABC	78,1588	1	78,1588	3,41	0,2664
Error total	4017,77	172	23,2241		
Total (corr.)	44076,0	179			

Realizado por: González, M., 2022.

Los resultados del ANOVA para % de Adsorción se describen en la Tabla 6-3, y se muestran valores similares para los efectos de los factores A, B, y C en la cual se rechaza la H_0 a favor de la H_1 , pero las interacciones para los efectos AB, BC y ABC, no son estadísticamente significativos y tienen un valor-P mayor a 0,05, de manera que se acepta la H_0 .

Tabla 6-3. Análisis de Varianza para % Adsorción de Cr (VI)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: C _o Cr (VI)	22247,6	1	22247,6	307,33	0,0000
B: Tiempo de contacto	25718,9	1	25718,9	355,29	0,0000
C: Temperatura	14141,3	1	14141,3	195,35	0,0000
AB	160,084	1	160,084	2,21	0,1388
AC	802,055	1	802,055	11,08	0,0011
BC	1,88862	1	1,88862	0,03	0,8719
ABC	522,096	1	522,096	7,48	0,2669
Error total	12523,3	172	72,3893		
Total (corr.)	79049,3	179			

Realizado por: González, M., 2022.

La Tabla 7-3 indica el estadístico R^2 del modelo, así ajustado, explica 95,8845 % de la variabilidad en la concentración final de Cr (VI) y para % adsorción de 95.1575 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 3,81914 y 3,50819 para la concentración final y % adsorción, respectivamente.

Tabla 7-3. Niveles de confianza del R^2 del ANOVA para concentración final de Cr (VI) y % de adsorción.

	C_{final} Cr (VI)	% Adsorción
R²	95,8845 %	95,1575
Error estándar del est.	3,81914	3,50819
Error absoluto medio	2,36557	2,56787
Autocorrelación residual de Lag 1	0,77567	0,81772

Realizado por: González, M., 2022.

Gráfica de Probabilidad Normal para % Adsorción

Gráfica de Probabilidad Normal para C final Cr (VI)

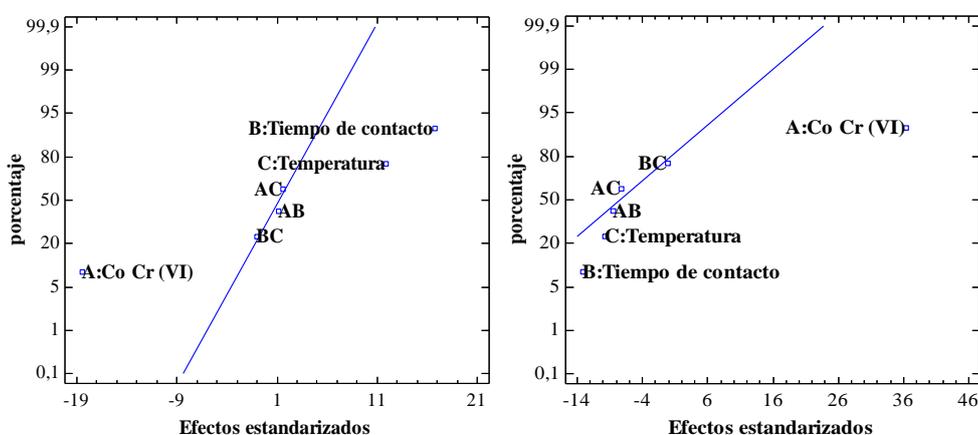


Gráfico 14-3. Probabilidad normal del diseño experimental para % de adsorción y concentración final de Cr (VI)

Realizado por: González, M., 2022.

A partir del análisis de varianza se puede inferir que la concentración final y % de adsorción de Cr (VI) si dependen de los factores A, B, y C que corresponden a la concentración inicial, tiempo de contacto y temperatura, respectivamente. El gráfico 14-3, describe la probabilidad normal del diseño experimental y los factores que sí afectan el porcentaje de remoción. Por lo tanto, se puede inferir que si la concentración inicial de Cr (VI) es menor, favorece el porcentaje de adsorción, mientras que si es mayor favorece la concentración final de Cr (VI). De la misma manera, mientras mayor sea tanto el tiempo de contacto y temperatura, mayor será el % de adsorción y a la vez habrá menor concentración final de Cr (VI).

3.4.2. Modelo de regresión para el diseño experimental

Tabla 8-3. Coeficiente de regresión para concentración final y % adsorción

Coeficiente	% Adsorción Cr (VI)	Concentración final Cr (VI)
	Estimado	Estimado
constante	-8,29537	-53,8129
A: Co Cr (VI)	1,05719	-0,75606
B: Tiempo de contacto	0,0329545	0,267731
C: Temperatura	0,0884665	0,431583
AB	-0,00323061	0,000894748
AC	-0,00881501	0,00580174
BC	-0,000667444	-0,000172019

Realizado por: González, M., 2022.

El Gráfico 15-3 indica el modelo matemático de regresión para las variables de respuesta, % de adsorción y concentración final de Cr (VI), a partir del cual se observa que el modelo matemático de regresión se aproxima a los valores observados.

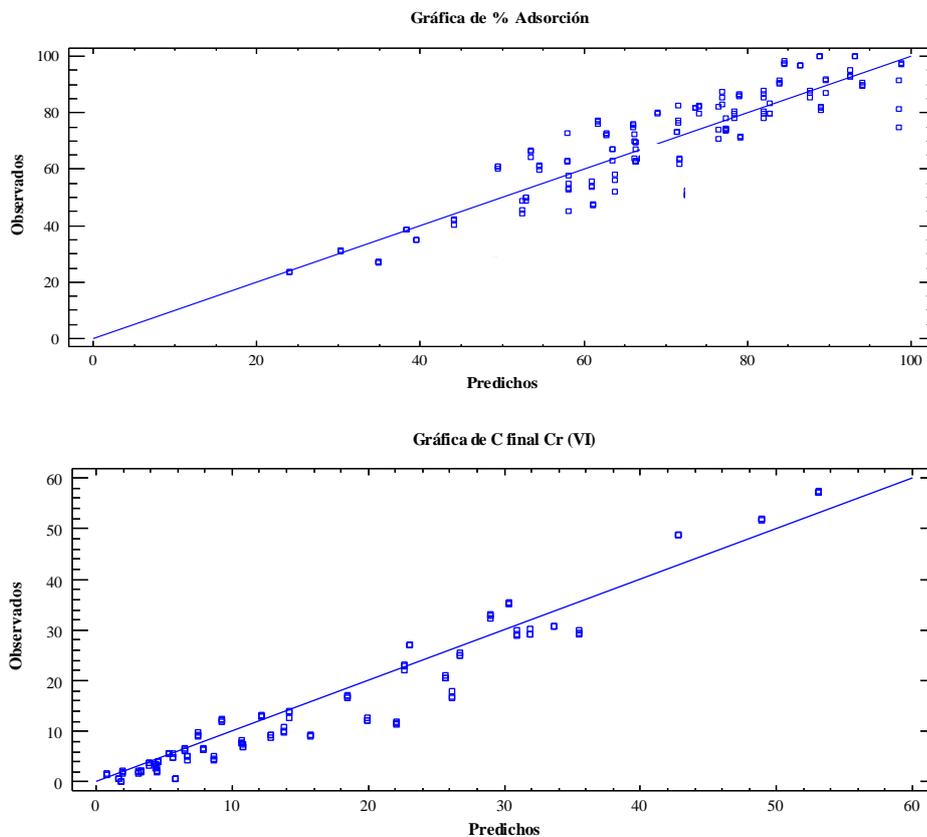


Gráfico 15-3. Observados vs predichos del % de adsorción y C final de Cr (VI)

Realizado por: González, M., 2022.

La ecuación del modelo ajustado para las variables de respuestas % de adsorción y concentración final siguen los siguientes modelos:

$$\begin{aligned} \% \text{ Adsorción} = & 53,8129 - 0,7561(C_oCr (VI)) + 0,2677(\text{tiempo de contacto}) \\ & + 0,4316(\text{Temperatura}) + 0,0008(C_oCr (VI))(\text{tiempo de contacto}) \\ & + 0,0058(C_oCr (VI))(\text{Temperatura}) \\ & - 0,0017(\text{tiempo de contacto})(\text{Teperatura}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{final}Cr (VI) = & -8,2953 + 1,0572(C_oCr (VI)) + 0,0330(\text{tiempo de contacto}) \\ & + 0,0885(\text{Temperatura}) - 0,00323(C_oCr (VI))(\text{tiempo de contacto}) \\ & - 0,0088(C_oCr (VI))(\text{Temperatura}) \\ & - 0,00067(\text{tiempo de contacto})(\text{Teperatura}) \end{aligned}$$

3.4.3. Análisis de supuestos

3.4.3.1. Supuestos de normalidad - Contraste de curtosis y asimetría

Tabla 9-3. Resumen estadístico para RESIDUOS

Recuento	180
Promedio	-6,44444E-7
Desviación Estándar	8,4404
Coefficiente de Variación	-1,30972E9 %
Sesgo Estandarizado	-1,53822
Curtosis Estandarizada	-0,158639

Realizado por: González, M., 2022.

La Tabla 9-3 muestra el resumen estadístico para los residuos. Incluye medidas de tendencia central, medidas de variabilidad y medidas de forma. De particular interés aquí son el sesgo y la curtosis estandarizados, los cuales pueden utilizarse para determinar si la muestra proviene de una distribución normal.

Valores de estos estadísticos fuera del rango de -2 a +2 indican desviaciones significativas de la normalidad, lo que tendería a invalidar cualquier prueba estadística con referencia a la desviación estándar. En este caso, el valor del sesgo y la curtosis se encuentran dentro del rango esperado para datos provenientes de una distribución normal.

3.4.3.2. Supuestos de Normalidad - Prueba de Kolmogórov-Smirnov

Hipótesis:

H_0 = Los datos siguen una distribución normal

H_1 = Los datos no siguen una distribución normal

Tabla 10-3. Prueba de Kolmogórov-Smirnov para % Adsorción

	Normal
DMAS	0,0647442
DMENOS	0,0750213
DN	0,0750213
Valor-P	0,263987

Realizado por: González, M., 2022.

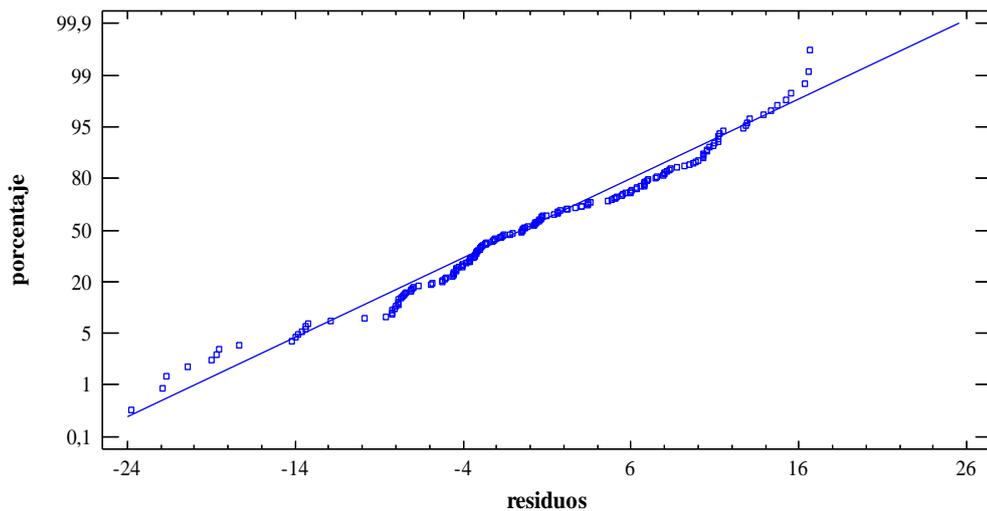


Gráfico 16-3. Prueba de normalidad para % de adsorción de Cr (VI)

Realizado por: González, M., 2022.

De la misma manera para verificar el resultado anterior, si los datos siguen una distribución normal, se realizó la prueba de Kolmogórov- Smirnov, ya que en este experimento participan más de 50 muestras analizadas. A partir de la cual se obtuvo un valor-P mayor a 0,05, por lo tanto, no se puede rechazar la H_0 . De manera que la variable % de adsorción si sigue una distribución normal. Información que se corrobora por el método gráfico descrito en el Gráfico 16-3, donde se observa que los puntos se agrupan aproximadamente sobre la línea recta.

3.4.3.3. Supuesto de homogeneidad de varianza – Prueba de Bartlett

Tabla 11-3. Hipótesis según los supuestos de homogeneidad de varianza

Factores	Hipótesis
A: C_o Cr (VI)	$H_o: \sigma_{A1}^2 = \sigma_{A2}^2 = \sigma_{A3}^2 = \sigma_{A4}^2 = \sigma_{A5}^2$ $H_a: \sigma_{A1}^2 \neq \sigma_{A2}^2 \neq \sigma_{A3}^2 \neq \sigma_{A4}^2 \neq \sigma_{A5}^2$
B: Tiempo de contacto	$H_o: \sigma_{B1}^2 = \sigma_{B2}^2 = \sigma_{B3}^2 = \sigma_{B4}^2$ $H_a: \sigma_{B1}^2 \neq \sigma_{B2}^2 \neq \sigma_{B3}^2 \neq \sigma_{B4}^2$
C: Temperatura	$H_o: \sigma_{C1}^2 = \sigma_{C2}^2 = \sigma_{C3}^2$ $H_a: \sigma_{C1}^2 \neq \sigma_{C2}^2 \neq \sigma_{C3}^2$

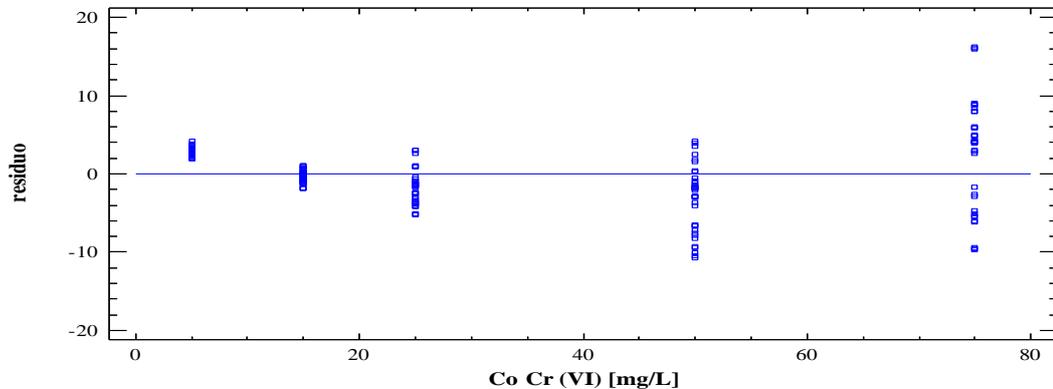
Realizado por: González, M., 2022.

A partir de la prueba de Bartlett se determinó el supuesto de homogeneidad, dado que el valor-P para cada factor es mayor a 0,05, no se puede rechazar la H_o, por lo tanto, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar (las muestras presentan varianzas iguales), con un nivel del 95,0% de confianza. Los resultados se muestran en la Tabla 12-3 y el método gráfico en el Gráfico 17-3.

Tabla 12-3. Verificación de Varianza mediante la prueba de Bartlett

	Prueba	Valor-P
A: C_o Cr (VI)	1,02201	0,4384
B: Tiempo de contacto	1,02628	0,2102
C: Temperatura	1,00562	0,6114

Realizado por: González, M., 2022.



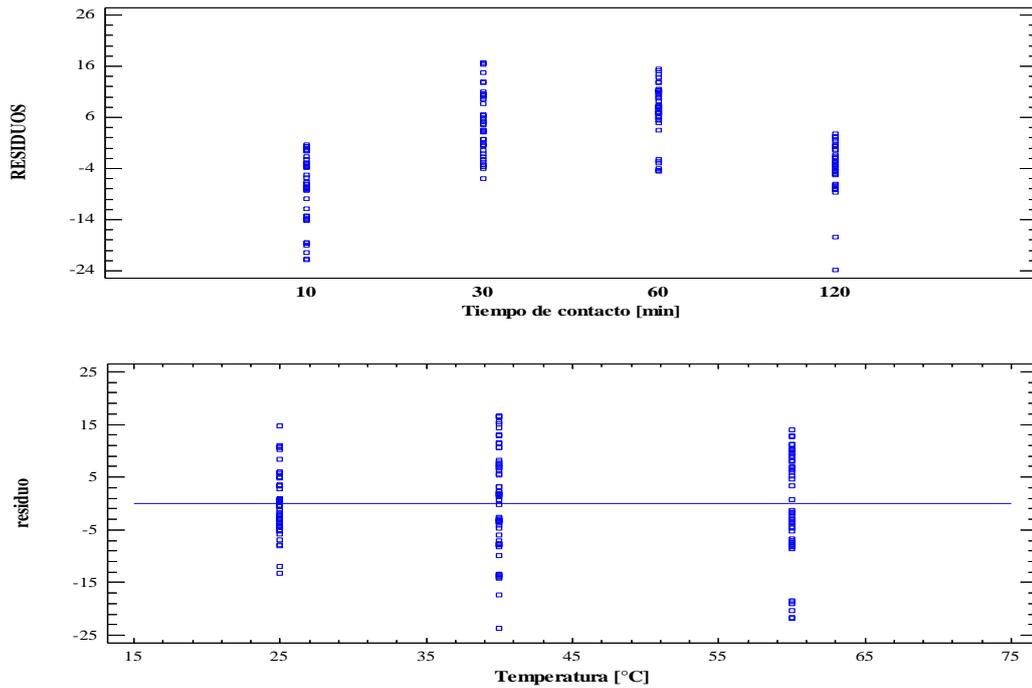


Gráfico 17-3. Supuestos de homogeneidad método gráfico: Residuos vs factores para: Concentración inicial de Cr (VI), tiempo de contacto y temperatura.

Realizado por: González, M., 2022.

3.4.3.4. Supuestos de independencia - Durbin- Watson

Hipótesis:

$H_0 =$ No existe correlación en serie

$H_1 =$ Existe correlación en serie

El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos. Debido a que el valor-P es menor que 5,0 % se rechaza la hipótesis H_0 , por una posible correlación serial al nivel de significancia del 95 %.

Tabla 13-3. Estadístico Durbin-Watson del % de adsorción y C final Cr (VI)

	Prueba	Valor-P
% Adsorción	0,437583	0,0000
Concentración final Cr (VI)	0,427588	0,0000

Realizado por: González, M., 2022.

Dado que no se cumple el supuesto de independencia se realizó la corrección del modelo mediante Cochran-Orcutt; de manera que se obtuvo un valor-p de 1,76783 para concentración final y 1,89577 para % adsorción y, valor mayor a 0,05. Por lo tanto, se acepta la hipótesis nula cumpliendo con el supuesto de independencia. Los errores son independientes y existe correlación serial de los mismo; por lo tanto, es aceptable el análisis de varianza para las variables de respuesta: concentración final y % Adsorción de Cr (VI).

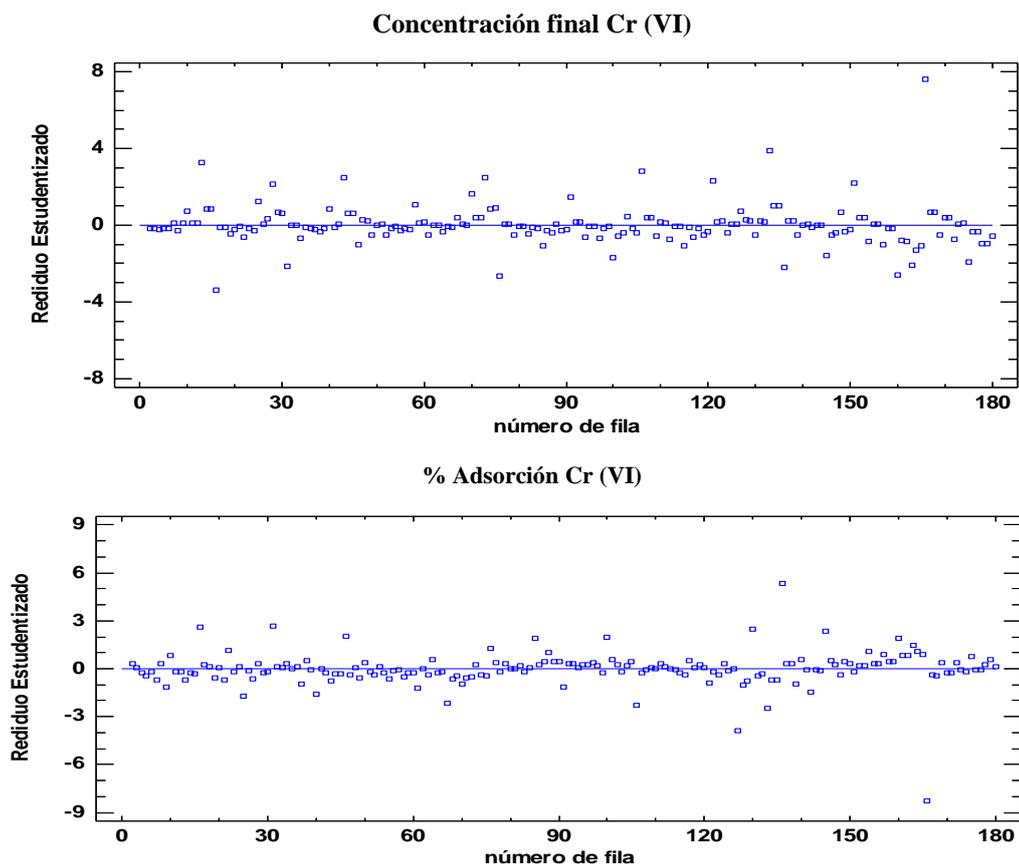


Gráfico 18-3. Supuestos de independencia, método Gráfico: Residuos vs número de filas para las variables: concentración final y % de adsorción de Cr (VI).

Realizado por: González, M., 2022.

3.4.4. Interpretación de los efectos del diseño experimental

La Tabla 14-3 muestra las estimaciones para cada uno de los efectos y las interacciones con el error estándar de cada uno de estos efectos. El factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1,1 para el efecto C y AB, tanto para concentración final de Cr (VI), como para % Adsorción de Cr (VI). Por lo tanto, el diseño puede ser considerado perfectamente ortogonal, ya que todos los factores son iguales a 1. Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de seria confusión entre los efectos.

Tabla 14-3. Efectos estimados para concentración final de Cr (VI) (mg/L)

Efecto	C _{final} Cr (VI)			% Adsorción		
	Estimado	Error Estd.	V.I.F.	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	14,6651	0,380287		71,0295	0,671397	
A: Co Cr (VI)	33,0793	1,02075	1,0	-31,5929	1,80213	1,0
B: Tiempo de contacto	-13,71	0,979121	1,0	32,5832	1,72864	1,0
C: Temperatura	-10,7631	0,925453	1,1	22,8365	1,63389	1,1
AB	-12,4379	1,31207	1,1	3,44478	2,31646	1,1
AC	-10,7984	1,20938	1,0	7,10713	2,13516	1,0
BC	-1,28483	1,16119	1,0	-0,331137	2,05009	1,0

Realizado por: González, M., 2022.

Los estimados en orden decreciente de importancia se describen en el Gráfico 19-3, donde se observan los efectos positivos y negativos que afectan a) la concentración final de Cr (VI) y b) % de adsorción de Cr (VI). El factor A que corresponde a la concentración inicial de Cr (VI) tiene un efecto positivo en la concentración final de Cr (VI) y un efecto negativo en el % de adsorción. Sin embargo, los factores B y C que corresponden al tiempo de contacto y temperatura, y sus interacciones con la concentración inicial (AB, AC), tienen un efecto negativo sobre la concentración final de Cr (VI), es decir, a menor tiempo de contacto y temperatura, existe mayor concentración final de Cr (VI). Lo cual corresponde a un efecto positivo y mayor % de adsorción de Cr (VI) al aumentar tanto el tiempo como la temperatura.

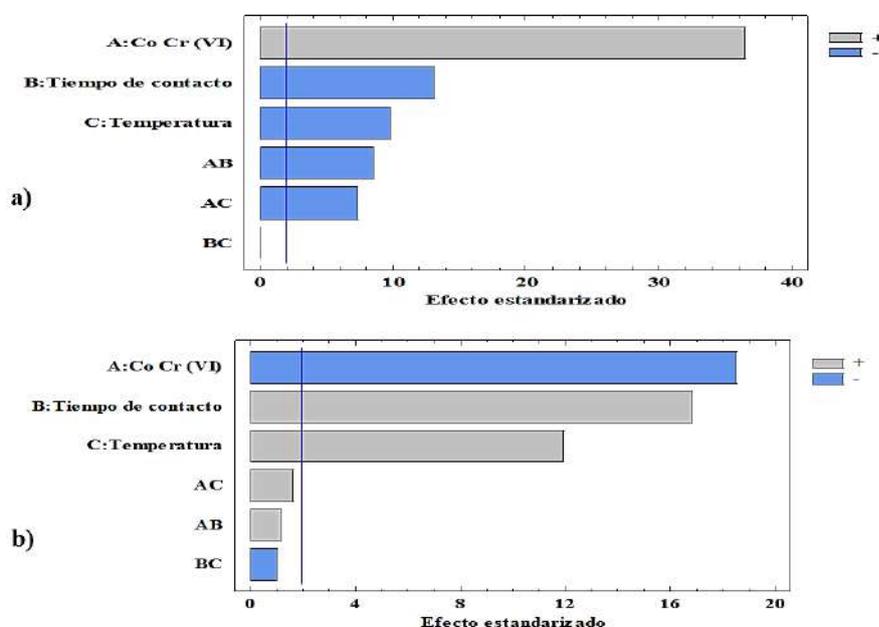


Gráfico 19-3. Diagrama de Pareto para los efectos de los factores A, B, y C y sus interacciones para: a) concentración final b) % de adsorción de Cr (VI).

Realizado por: González, M., 2022.

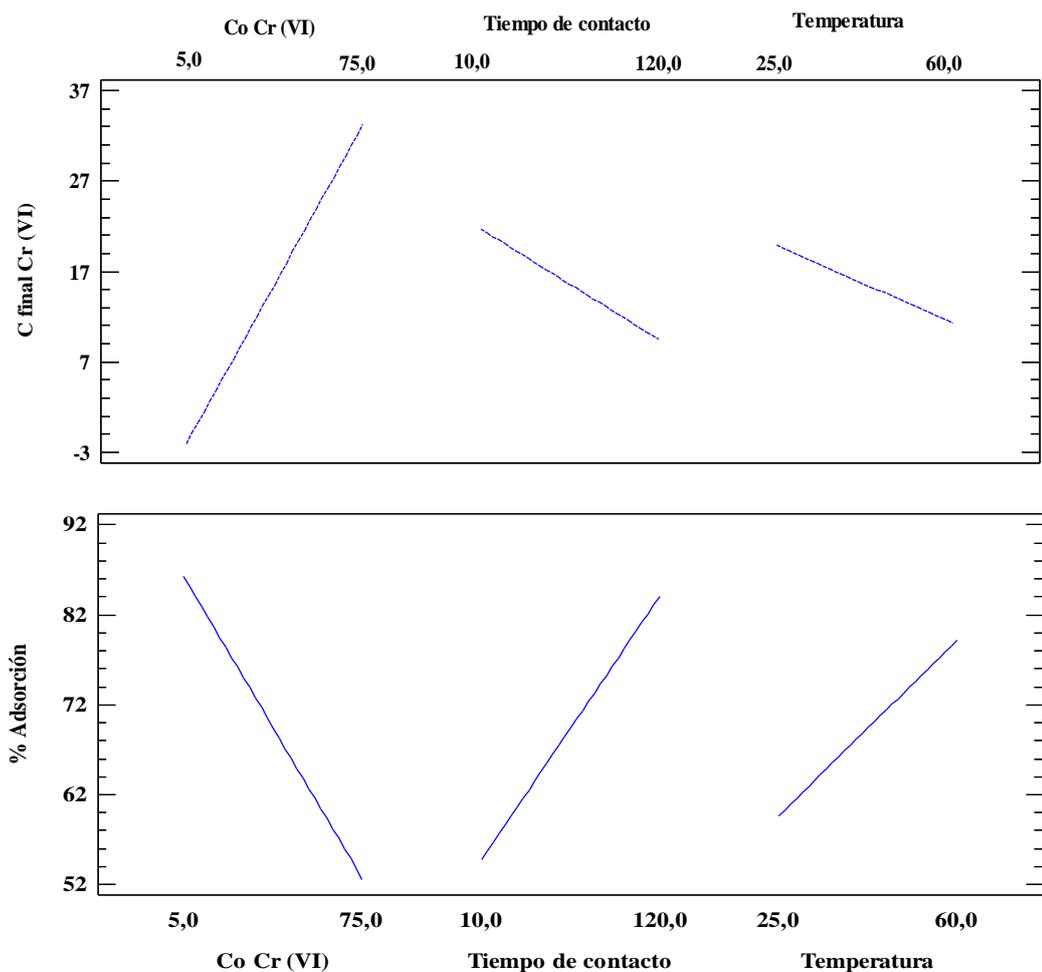


Gráfico 20-3. Efectos principales para concentración final Cr (VI) y % de Adsorción

Realizado por: González, M., 2022.

A partir del Gráfico 20-3 se describen los efectos principales en función de la concentración final de Cr (VI) y % de adsorción de Cr (VI). La concentración inicial de Cr (VI) (efecto A), presenta diferencia significativa, es decir, cuando aumenta la concentración inicial de Cr (VI) de 5 mg/L a 75 mg/L, también aumenta la concentración final de Cr (VI), y a la vez disminuye el % de adsorción. Para el tiempo de contacto (efecto B), en cambio existe una relación contraria; a la vez que aumenta el tiempo de 10 a 120 minutos, existe disminución de concentración final de Cr (VI) y mayor % de adsorción. Y para la temperatura (efecto C), sigue la misma relación que el tiempo de contacto; a mayor temperatura, existe menor concentración final de Cr (VI) y mayor % de adsorción en la superficie de las nanopartículas.

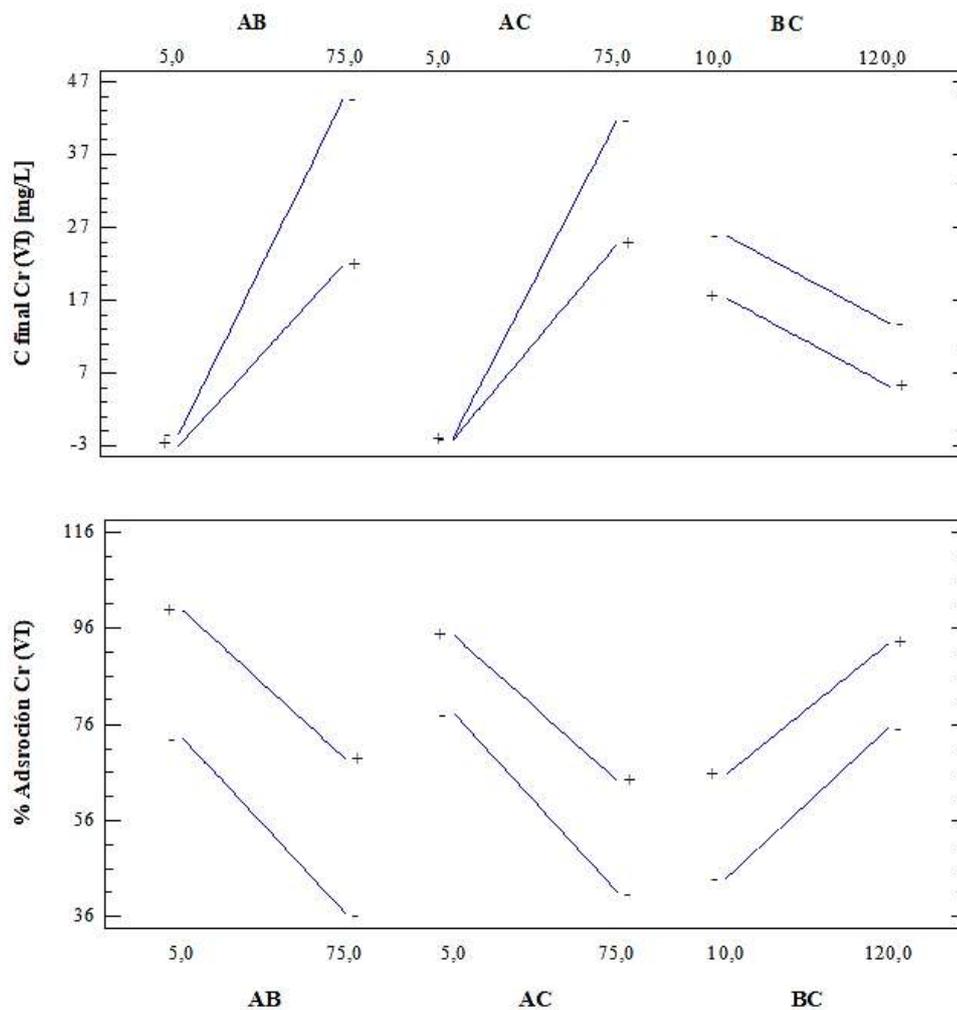


Gráfico 21-3. Interacciones entre factores: AB, AC, BC sobre la concentración final y % de adsorción de Cr (VI)

Realizado por: González, M., 2022.

Las interacciones entre factores se describen en el Gráfico 21-3, donde se observa que las interacciones AB y AC, tanto en el nivel mínimo como en el máximo favorecen el % de adsorción de Cr (VI) siempre y cuando la concentración inicial sea baja (5 mg/L – 15 mg/L) y haya mayor tiempo de contacto (120 min) y temperatura (60 °C). En el caso de la interacción BC, tanto en el nivel máximo y mínimo incrementa el % adsorción de Cr (VI) siempre y cuando se de a mayor tiempo y temperatura.

En cambio, para la concentración final, las interacciones se muestran de manera inversa, observándose que la menor concentración de Cr (VI) se dará a mayor temperatura de 60 °C y tiempo de contacto de 60 a 120 minutos.

3.4.5. Validación de las condiciones óptimas

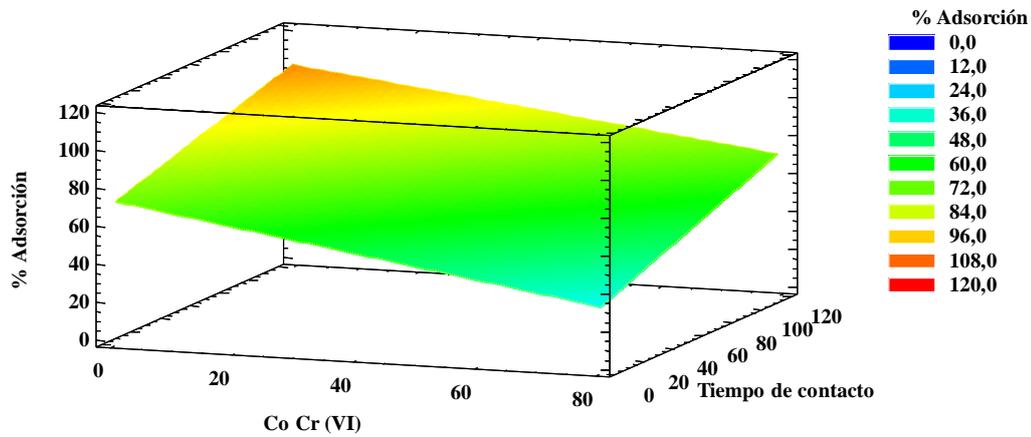


Gráfico 22-3. Superficie de respuesta estimada para % de adsorción de Cr (VI) en función del tiempo de contacto, temperatura y concentración inicial del Cr (VI).

Realizado por: González, M., 2022-

La Tabla 15-3 muestra la combinación de los niveles de los factores, que maximizan la variable de respuesta % de adsorción de Cr (VI). En este caso los valores óptimos son: 5,0 mg/L para la concentración inicial de Cr (VI), 120 minutos para el tiempo de contacto y 60 °C de temperatura. A partir del cual se obtiene un 99,70 % de porcentaje de adsorción en estas condiciones. El gráfico 22-3 corrobora los resultados estimados, resaltando la región en naranja donde existe mayor % de adsorción.

Tabla 15-3. Valores óptimos de los factores termodinámicos para el mejor % de Adsorción de Cr (VI).

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Co Cr (VI)	5,0	75,0	5,0
Tiempo de contacto	10,0	120,0	120,0
Temperatura	25,0	60,0	60,0

Realizado por: González, M., 2022.

CONCLUSIONES

- Mediante el presente trabajo experimental, se preparó quitosano a partir del exoesqueleto del camarón, de peso molecular igual a $6,29 \times 10^5$ g/mol y porcentaje de desacetilación del 84,20 %, valor adecuado para ser utilizado como agente de recubrimiento de NPs. Además, el quitosano fue caracterizado mediante espectroscopía IR y se identificaron las principales bandas de absorbancia ubicadas a 3289 cm^{-1} ($\nu\text{N-H t}$), 2869 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$) y 1646 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), que verifican la síntesis.
- Se pudo evidenciar que fue posible obtener nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano de manera In situ, por el método de coprecipitación química. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante MEB, a partir del cual se verificó la formación del nanocompuesto CS/NPsFe₃O₄, con apariencia esféricas y morfología irregular característica, además las NPs presentaron propiedades superparamagnéticas, y con una distribución de tamaño menor a 50 nm con un promedio de 31,85 nm de diámetro.
- Las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas mediante espectroscopía IR, evidenciando las principales bandas de absorbancia que corresponden a la formación de la magnetita (543 cm^{-1}) y el quitosano ($\nu\text{N-H}$, 3386 cm^{-1} ; $\nu\text{C-H}$, 2919 cm^{-1} ; $\nu\text{C=O}$, 1430 cm^{-1}), y una banda ubicada a 2854 cm^{-1} ($\nu\text{Fe-O-H}$) correspondiente a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos NH₂ del quitosano con los oxígenos de la magnetita, que evidenciaron el recubrimiento de las nanopartículas.
- Las nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano tienen alta capacidad de adsorción de Cr (VI), capacidad que se vio afectada por diferentes parámetros termodinámicos. Los valores óptimos para el mayor % de adsorción se dieron a 0.1 g de concentración de adsorbente, 5 mg/L de contaminante, valor de pH 3, 60 minutos de tiempo de contacto y 60 °C de temperatura. Bajo estas condiciones se obtuvo un porcentaje máximo del 99,70 % de adsorción.
- El proceso de adsorción sigue un modelo cinético de pseudo segundo orden con valores de $R^2 > 0.999$ para cada temperatura estudiada, por lo tanto, la adsorción superficial es el paso limitante de la reacción y la remoción de Cr (VI) se debe a las interacciones fisicoquímicas con el adsorbente. Por otro lado, el modelo de Langmuir es la isoterma que mejor describe el proceso de adsorción, indicando que la adsorción de Cr (VI) se da por afinidad y la superficie del adsorbente es homogénea. También, a partir del modelo de Langmuir se estimó una q_{max} de 140,85 mg/g para 25 °C, 224,72, mg/g a 40 °C y 294,12 mg/g a 60 °C, verificando que la adsorción utilizando CS/NPsFe₃O₄ es mayor, a 60 °C de temperatura.
- En conclusión, la adsorción de Cr (VI) es mayor utilizando como agente adsorbente las CS/NPsFe₃O₄, con una q_{max} de 140,85 mg/g para 25 °C, en comparación a NPsFe₃O₄ sin recubrir, donde se obtuvo un valor de q_{max} igual a 54,14 mg/g a la misma temperatura. Por lo

tanto, el recubrimiento de quitosano, además de proteger a las NPs y brindar estabilidad, también mejoró las propiedades adsorbentes de las mismas, y el porcentaje de adsorción fue mayor utilizando pequeñas cantidades de adsorbente.

RECOMENDACIONES

- En la preparación del quitosano se recomienda lavar la muestra con agua destilada hasta pH 7 después de cada etapa del proceso. Esto con el objetivo de evitar residuos observables en el espectro IR durante el análisis, de manera que el porcentaje de desacetilación sea mayor.
- Para la síntesis de nanopartículas recubiertas de quitosano se recomienda utilizar como reductor, NH_3 (25%), porque es una base débil que no interfiere con los grupos funcionales del quitosano, además debe ser agregada lentamente, favoreciendo a la formación de NPs de menor tamaño y evitar la formación de aglomerados. También, es necesario elegir la concentración del agente de recubrimiento más adecuado (0.16 g), pues una concentración mayor a 0.5 g puede saturar las sales de cromo durante la síntesis y también formar aglomerados.
- A partir de los resultados descritos en este trabajo, se podría sugerir la implementación de nanocompuestos en procesos de biorremediación, cuya finalidad sería la remoción de Cr (VI) en efluentes contaminados por la industria curtiembre. De manera que podrían obtenerse resultados similares expuestos en este trabajo experimental, con la ventaja de que las NPs no supondrían contaminación alguna, ya que pueden ser recolectadas mediante un campo magnético externo.
- Adicionalmente, si estos resultados son reproducibles en un futuro, en virtud de las posibilidades sería recomendable efectuar ensayos de adsorción variando los valores de agitación (rpm) y estudiar los procesos de desorción de NPs.

GLOSARIO

Adsorbato: Es el líquido o vapor adsorbido en la superficie de un material adsorbente mediante un proceso de adsorción (Martín Martínez 1990, p.7)

Adsorbente: El término adsorbato hace referencia al material adsorbente, que tiene la capacidad de retener sobre la superficie a un líquido o gas (Martín Martínez 1990, p.7).

Constante dieléctrica: Es una magnitud física, a partir de la cual se define el grado de polarización eléctrica de una sustancia cuando se la somete a un campo eléctrico externo. La determinación de esta constante se hace necesaria al momento de escoger el solvente adecuado (Ponce Mendoza 2010, p.3).

Cromita: De fórmula (FeCr_2O_4), la cromita es una mena de cromo perteneciente al grupo de las espinelas. Está compuesto químicamente por 32 % de FeO y 68% de CrO. Es un mineral importante en la industria de manufactura porque es la única fuente donde se extrae cromo (Martos et al. 2010, p.175).

Curtido: Es el proceso que transforma la piel de animales en un material resistente, flexible, y de gran valor estético y comercial. Mediante sustancias curtientes que al ser absorbidas por la piel se transforman en cuero; estas pueden ser de origen natural o pueden ser químicas como las sales de cromo (Villagran et al, 2005, p.2).

Descomposición térmica: Es un método para sintetizar de nano cristales especialmente para aplicaciones biomédicas. Se trata de la descomposición de la sustancia precursora (hierro) mediante un solvente con punto de ebullición alto y con ayuda de un surfactante (Vega y Picasso 2013, p.332).

Electrocoagulación: Proceso utilizado para remover contaminantes induciendo corriente eléctrica a través de placas metálicas, generando agregados para producir partículas menos solubles formando precipitados que son fáciles de remover (Ruiz 2005, p.50).

Espinela inversa: Son compuestos que se cristalizan en una estructura cúbica. Su fórmula general es AB_2X_4 donde X corresponde al anión O, S, Se, etc. Y los iones A pueden ser cationes bivalentes y los iones B son cationes bivalentes como Fe^{2+} o trivalentes como Fe^{3+} . La espinela inversa presenta 8 cationes A^{2+} que ocupan la mitad de los sitios octaédricos y los 8 cationes B^{3+} ocupan

la otra mitad. El resto de los cationes se ubican en los espacios tetraédricos permitidos en la celda (Quintero 2008, pp.9,14).

Ferrimagnético: Es un término propuesto por Louis Néel, y se trata de un fenómeno físico donde los momentos magnéticos de espín en los espacios tetraédricos están alineados en la misma dirección, pero de manera antiparalela a los momentos magnéticos de los espacios octaédricos (Quintero 2008, p. 14).

Fisorción: Es el proceso de adsorción donde las fuerzas responsables son de tipo Van Der Waals, es decir, tienen un grado de especificidad muy bajo, y las moléculas adsorbidas no están fijadas completamente en un lugar específico del material adsorbente, por lo tanto, se distribuyen de forma libre, y forma varias capas sobre la superficie. Además, de ser un proceso exotérmico, la molécula conserva su forma al pasar por un proceso de desorción (Falla 2020, p.16).

Fuerzas de Van Der Waals: Estas fuerzas de Van Der Waals permiten explicar los enlaces covalentes, pueden ser de tipo dipolo-dipolo y electrostático que pueden actuar entre partículas, átomos, moléculas y iones. La característica principal es que los átomos o moléculas presentan enlaces por puentes de hidrógeno (Chávez et al. 2008, p.34).

Gelificación iónica: Es un método para producir nanopartículas por interacciones iónicas mediante la agregación de moléculas de carácter poliméricas a partir de la interacción de moléculas de carga positiva y especies cargadas negativamente, con ayuda de un agente entrecruzante (León et al. 2019, p.16).

Micro emulsión: Método a partir del cual se obtienen nanopartículas mediante la dispersión isotrópica estable termodinámicamente a partir de dos líquidos inmiscibles (fase acuosa) con ayuda de un surfactante para estabilizar el proceso (fase oleosa) (Eia y Ces 2017, p. 21).

Nucleación: La nucleación es un proceso a partir del cual se combinan moléculas de soluto para formar un núcleo mediante condiciones termodinámicas. La nucleación finaliza cuando la concentración del crecimiento aumenta antes de saturarse para superar la energía necesaria para formar el núcleo (Ruiz 2008, p.15).

Ósmosis inversa: Proceso utilizado para remover contaminantes a partir de filtración por membrana donde un gradiente de presión osmótica hace que los iones no puedan atravesar la membrana, de manera que se separan y únicamente el agua la atraviesa (Bennett, 2005 citado en Falla 2020, p.16).

Quimisorción: Es una adsorción química donde las moléculas son adsorbidas en la superficie del material adsorbente mediante fuerzas de valencia entre átomos de igual tipo. Y su magnitud forma únicamente una monocapa. Durante la quimisorción la especie adsorbida se transforma en una especie diferente (Quintero 2008, pp.7,8).

Tripolifosfato de sodio o TPP: El tripolifosfato de sodio es un agente entrecruzante que se utiliza para formar nanocompuestos mediante gelificación iónica. Puede ser disuelto en agua y forma una solución alcalina donde están presentes aniones hidróxido (OH^-) y aniones tripolifosfóricos (P_3O_5^-) en su estructura. Los mismos que compiten para unirse de manera aleatoria a los cationes amino ($-\text{NH}_3^+$) del quitosano (Mi et al, 1999 citado en Cruz 2019, p.29).

Viscosidad: Propiedad de los fluidos causada por las fuerzas de cohesión que resultan en la resistencia que oponen a escurrir, lo que requieren de presión para ser escurridos (Gómez-Arias et al. 2009, p.518).

BIBLIOGRAFÍA

ABDULLAH, Avin. & MOHAMMED, Azad, "Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review ". *International Conference on Hydraulics and Pneumatics* [en línea], 2019, (Romania), 1(1), pp. 1-9. [Consulta: 17 Enero 2022]. ISSN 1454-8003. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/330169176_Scanning_Electron_Microscopy_SEM_A_Review.

AKBARZADEH, Abolfazl; et al. "Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine". *Nanoscale Research Letters* [en línea], 2012, (Irak), 7(1), pp. 1-13. [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 1931-7573. DOI 10.1186/1556-276X-7-144. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3312841/>

ALAM, Sultan; et al. "Adsorption kinetics and isotherm study of basic red 5 on synthesized silica monolith particles". *Water* [en línea], 2021 (Switzerland), 13(20), pp. 1-13. ISSN 20734441. DOI 10.3390/w13202803. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/w13202803>

ALLAZ, J.M. *Scanning Electron Microscope (SEM) Scanning Electron Microscope (SEM)*. [en línea], Edición 1,4 Zurich-ETH: Database of electron Microprobe Analysis (De-MA), 2021, [Consulta: 21 diciembre 2021]. Disponible en: https://ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/erdw/geopetro/highpressure-dam/documents/SEM_manual_v1.4.pdf.

ALLOWAY B. J., 2013. Heavy Metals in Soils, trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. *Springer* [en línea], 2013 (Reino Unido), 3(20), pp. 380-387. [Consulta: 25 noviembre 2021]. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>

AMENDOLA, Vincenzo; et al. Magnetic Nanoparticles of Iron Carbide, Iron Oxide, Iron@Iron Oxide, and Metal Iron Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents. *Journal of Physical Chemistry C* [en línea], 2010 (USA), 115(12), pp. 5140-5146. [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 1932-7447. DOI 10.1021/JP109371M. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp109371m>.

ARÉVALO-CID, P. Preparación y estudio de nanocomposites magnéticos con diferente potencial de empleo (Trabajo de titulación) (doctorado) [en línea] Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Inorgánica I, Madrid, España. 2016. pp. 1-283 [Consulta: 19 noviembre 2021]. Disponible en:

<https://eprints.ucm.es/id/eprint/49090/>.

ATSDR. Resumen de Salud Pública. Cromo. *Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades* [en línea], 2012, (España) pp. 1-8. [Consulta: 16 noviembre 2021]. Disponible en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs7.pdf.

BALALI-MOOD, Mahdi; et al. Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Frontiers in Pharmacology*, [en línea], 2021, (Egipto) 1(12), pp. 1-19. [Consulta: 16 diciembre 2021] ISSN 16639812. DOI 10.3389/FPHAR.2021.643972/BIBTEX. Disponible en: <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.643972>

BERBENA, S.R. Síntesis Y Caracterización De La Conversión Hacia Arriba (Trabajo de titulación) (maestría) [en línea]. Centro de investigaciones en óptica A.C. León, México. 2008. pp. 1-39. [Consulta: 15 abril 2022]. Disponible en: <https://cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1002/788/1/12739.pdf>.

BHATTACHARYYA, Krishna. & GUPTA, Susmita. Sen. "Adsorption of Co(II) from Aqueous Medium on Natural and Acid Activated Kaolinite and Montmorillonite" *Separation Science and Technology*. [en línea], 2007, (UK) 42(15), pp. 3391-3418. [Consulta: 22 diciembre 2021]. ISSN 0149-6395. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1080/01496390701515136>

BORN, Benjamin. & BREITUNG, Jork. Testing for Serial Correlation in Fixed-Effects Panel Data Models. *Econometric Reviews* [en línea], 2016, (Alemania) 35(7), pp. 1-15. [Consulta: 13 abril 2022]. ISSN 1532-4168. DOI 10.1080/07474938.2014.976524. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/45528062_Testing_for_Serial_Correlation_in_Fixed-Effects_Panel_Data_Models.

BRIONES, P.R., Nanopartículas Magnéticas para Tratamiento y Diagnóstico de Cáncer (Trabajo fin de grado) (grado) [en línea] Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Farmacia, Madrid, España. 2016. pp. 1-20. [Consulta: 12 diciembre 2021] Disponible en: <https://eprints.ucm.es/id/eprint/50686/>.

BRUGNEROTTO, J; et al. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, [en línea] 2001, (Francia) 42(8), pp. 3569-3580. [Consulta: 16 febrero 2022] ISSN 0032-3861. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00713-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00713-8).

CALVO, P; et al. Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers. *Journal of Applied Polymer Science*, [en línea] 1997, (España) 63(1), pp. 125-132. [Consulta: 31 agosto 2021] ISSN 0021-8995. Disponible en: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970103\)63:1%3C125::AID-APP13%3E3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970103)63:1%3C125::AID-APP13%3E3.0.CO;2-4)

CÁRDENAS, Sofía. Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita con y sin recubrimiento de quitosano para la determinación de bioacumulación en moscas (Trabajo de titulación) (Licenciatura) [en línea]. Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Escuela de Ciencias Químicas. Quito, Ecuador. 2015. pp. 1-142. [Consulta: 25 noviembre 2021]. Disponible en: <http://repositorio.puce.edu.ec/handle/22000/13072>.

CÁRDENAS S, Omar Ernesto. Caracterización de los productos de la desacetilación selectiva de quitina (Trabajo de graduación) (Licenciatura) [en línea] Universidad de El Salvador, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, Escuela de Química. Ciudad Universitaria, San Salvador. 2010. pp. 1-75. [Consulta: 16 febrero 2022] Disponible en: <http://ri.ues.edu.sv/id/eprint/8790/>.

CARO-LEÓN, Francisico; et al. Preparation methods of chitosan nanoparticles: a review. *Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud* [en línea] 2019, (México) 21(3), pp. 13-25. [Consulta: 31 agosto 2021]. Disponible en: <https://biotecnia.unison.mx/index.php/biotecnia/article/view/1007>

CASTRO, S; et al. Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd(II), Ni(II) y Cr(VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre. *Nexo Revista Científica* [en línea] 2013 (Nicaragua) 26(2), pp. 56-68. [Consulta: 31 marzo 2022] ISSN 1818-6742. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.5377/nexo.v26i2.1285>.

CEFALU, William.& HU, Frank. Role of chromium in human health and in diabetes. *Diabetes care* [en línea], 2004 (USA) 27(11), pp. 2741-2751. [Consulta: 16 diciembre 2021]. ISSN 0149-5992. DOI 10.2337/DIACARE.27.11.2741. Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15505017/>.

CHANG, Yang-Chuang; et al. Magnetic chitosan nanoparticles: Studies on chitosan binding and adsorption of Co(II) ions. *Reactive and Functional Polymers* [en línea], 2006 (Taiwan) 66(3), pp. 335-341. [Consulta: 11 noviembre 2021] ISSN 13815148. DOI 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.08.006. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.08.006>.

CHÁVEZ Leonardo; et al. Fuerzas a escala nanométrica. *Ingenierías* [en línea], 2008 (México) 11(41), pp. 32-39. [Consulta: 15 abril 2022] Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/210149988_Fuerzas_a_escala_nanometrica.

ÇIMEN, A., 2015. Removal of chromium from wastewater by reverse osmosis. *Russian Journal of Physical Chemistry A* [en línea], 2015 (USA) 89(7), pp. 1238-1243. [Consulta: 25 noviembre 2021] ISSN 1531-863X. DOI 10.1134/S0036024415070055. Disponible en: <https://doi.org/10.1134/S0036024415070055>.

COCOLETZI, H; et al. Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. *Superficies y vacío* [en línea], 2009 (México) 22(3), pp. 57-60. [Consulta: 25 noviembre 2021] ISSN 1665-3521, Disponible en: <http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v22n3/v22n3a12.pdf>

CORAL, Diego. & MERA, Jenny. Una guía para el estudio de nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro con aplicaciones biomédicas. Parte I. *Ingeniería y Ciencia* [en línea], 2017 (Colombia) 13(25), pp. 229-249. [Consulta: 12 diciembre 2021], ISSN 17949165. DOI 10.17230/ingciencia.13.25.10. Disponible en: <https://www.redalyc.org/journal/835/83550861010/html/>.

COVARRUBIAS, Sergio & PEÑA, Juan. Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* [en línea], 2016 (México) 33(1), pp. 7-21. [Consulta: 25 noviembre 2021] ISSN 01884999. DOI 10.20937/RICA.2017.33.esp01.01. Disponible en: <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.esp01.01>.

CRUZ, Gregorio. "Influencia del pH y de la relación Quitosano/Tripolifosfato en la morfología y poli-dispersidad de las nanopartículas de quitosano de grado farmacéutico (Trabajo de titulación) (Licenciatura) [en línea]. Universidad Nacional de Trujillo, Escuela de Ciencias Físicas y Químicas. Trujillo, Perú. 2019. p. 1-80 [Consulta: 31 agosto 2021]. Disponible en: <http://dspace.unitru.edu.pe/handle/UNITRU/11433>.

DÍEZ, Simón; et al. Ambient trace element background concentrations in soils and their use in risk assessment. *Science of the Total Environment*. [En línea], 2009 (USA) 407(16), pp. 4622-4632. [Consulta: 16 diciembre 2021], Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19473692/>

DIMA, J.B., & Zaritzkt, N. Efectividad de las micro/nano partículas de quitosano obtenidas de residuos pesqueros en la adsorción de cromo hexavalente. *ISEBE Advances 2016* [en línea], 2016

(Argentina) 6(2), pp. 1-10. [Consulta: 25 noviembre 2022] Disponible en: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/98992/Documento_completo.pdf-PDFA.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

DIMA, J.B., *Quitosano obtenido de desechos de la industria pesquera y su aplicación como adsorbente de metales* [en línea]. 1(14), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina: ANCEFN-Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2019 [Consulta: 25 noviembre 2021]. ISBN: 978-987-4111-24-1. Disponible en: <http://hdl.handle.net/11336/111118>

DIVYA, K. & JISHA, M.S., 2018. Chitosan nanoparticles preparation and applications. *Environmental Chemistry Letters*, [en línea] 2018 (India) 16(1), pp. 101-112. [Consulta: 31 agosto 2021] ISSN 16103661. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0670-y>

DODANE, V. & VILIVALAM, V. Pharmaceutical applications of chitosan. *Pharmaceutical Science & Technology Today*, [en línea] 1998 (UKA) 1(6), pp. 246-253. [Consulta: 21 diciembre 2021]. ISSN 1461-5347. DOI 10.1016/S1461-5347(98)00059-5. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1461534798000595>

DUFOUR, É. Principles of Infrared Spectroscopy. *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control - Elsevier Inc.*, [en línea] 2009 (USA) pp. 1-27. [Consulta: 21 diciembre 2021] ISBN 9780123741363. Disponible en: <https://www.elsevier.com/books/infrared-spectroscopy-for-food-quality-analysis-and-control/sun/978-0-12-374136-3>

DUMUR, F; et al. Functionalization of Gold Nanoparticles by Inorganic Entities. *Nanomaterials* [en línea], 2020 (Francia) 10(3). [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 20794991. DOI 10.3390/NANO10030548. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7153718/>

EDET, Uduakobong. & IFELEBUEGU, Augustine. Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Modeling of the Adsorption of Phosphates from Model Wastewater Using Recycled Brick Waste. *Process* [en línea], 2020 (UK) 8(665), pp. 1-15. [Consulta: 13 abril 2022] Disponible en: <https://doi.org/10.3390/pr8060665>.

ENGWA, G.A; et al. Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans. *Poisoning in the Modern World - New Tricks for an Old Dog?* [en línea], 2019 (USA) 2(7) [Consulta: 16 diciembre 2021]. DOI 10.5772/INTECHOPEN.82511. Disponible en: <https://www.intechopen.com/chapters/64762>.

ESCOBAR Diana; et al. Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos. *Scientia et Technica*, [en línea] 2013 (Colombia) 18(1), pp. 260-266. [Consulta: 25 noviembre 2021]. ISSN 2344-7214. DOI 10.22517/23447214.7555. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84927487038>

ESPADA, Juan S. Obtención de nanopartículas de óxido de hierro procedente de viruta con tecnología bottom-up. *Revista Ciencia, Tecnología e Innovación* [en línea], 2020 (Bolivia) 18, (21), pp. 12-47. [Consulta: 16 noviembre 2021]. Disponible en: http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2225-87872020000100002&lng=es&nrm=iso.

ESPINOSA-CAVAZOS, K; et al. Películas de quitosano propiedades y aplicaciones. *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*, [en línea], 2020 (México) 77(12), pp. 203-208. [Consulta: 25 noviembre 2021] Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7763092>.

FALLA, Juan David. Síntesis verde de nanopartículas de hierro cero valente para la remoción de cadmio, cromo y arsénico en solución (Tesis de grado) (magister) [en línea]. Universidad De Los Andes, Departamento de Ingeniería civil y Ambiental. Colombia, 2020. pp. 1-68. [Consulta: 16 noviembre 2021]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/1992/50941>. 16

FERNÁNDEZ-NAVA, Y; et al. Use of granular bentonite in the removal of mercury (II), cadmium (II) and lead (II) from aqueous solutions. *Water, Air, and Soil Pollution* [en línea], 2011 (USA) 215(1), pp. 239-249. [Consulta: 22 diciembre 2021]. ISSN 00496979. DOI 10.1007/S11270-010-0474-1/TABLES/7. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-010-0474-1>.

FRANK J. & MASSEY, J. The Kolmogorov-Smirnov Test for Goodness of Fit. *Journal of the American Statistical Association* [en línea], 2017 (USA) 46(253,) pp. 68-78. [Consulta: 13 abril 2022]. Disponible en: <http://www.jstor.org/stable/2280095>.

GANAPATHE, Lokesh; et al. Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles in Biomedical Application: From Synthesis to Surface Functionalisation. *Magnetochemistry* [en línea], 2020 (Malacia) 6(4), pp. 68. [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 23127481. DOI 10.3390/MAGNETOCHEMISTRY6040068. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2312-7481/6/4/68/htm>.

GARCÍA, J. Sonia. Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas (Trabajo de grado)

(doctorado) [en línea]. Universitat de Barcelona, Facultat de Farmacia, Departament de Física química, Barcelona, España, 2012. pp. 1-125. [Consulta: 12 diciembre 2022]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/2445/41856>.

GAWANDE, Sagar; et al. Adsorption and its Isotherm – Theory. *International Journal of Engineering Research*, [en línea] 2017 (India) 6(6), pp. 312. [Consulta: 18 marzo 2022] ISSN 2347-5013. DOI 10.5958/2319-6890.2017.00026.5. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/317607696_Adsorption_and_its_Isotherm_-_Theory

GÓMEZ-ARIAS, Efraín; et al. Determinación de la viscosidad y su incertidumbre en fluidos de perforación usados en la construcción de pozos geotérmicos: aplicación en el campo de Los Humeros. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* [en línea], 2009 (México) 26(2), pp. 516-529. [Consulta: 15 diciembre 2021]. ISSN 10268774. Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/572/57214961018.pdf>.

GREFA TANQUILA, Georgina. Sistemas de producción mas limpia para el manejo de efluentes en el laboratorio de pruebas físicas de cuero de la Asociación Nacional de Curtidores del Ecuador-ANCE (Trabajo de titulación) (Ingeniería) [en línea]. Universidad Técnica de Ambato, Facultad de Ingeniería en Sistemas Electrónica e Industrial, Ambato, Ecuador. 2012. pp. 1-118. [Consulta: 19 noviembre 2021]. Disponible en: <https://repositorio.uta.edu.ec/jspui/handle/123456789/2329>.

GREGORIO-JÁUREGUI, Karla; et al. Las nanopartículas magnéticas y sus múltiples aplicaciones. (Trabajo de titulación) (grado) [en línea], Universidad Autónoma de Coahuila, Departamento de Biotecnología, Saltillo, México. pp. 397-411. 2012. [Consulta: 12 diciembre 2021]. Disponible en: [https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/494/1/Las nanopartículas magnéticas y sus múltiples aplicaciones.pdf](https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/494/1/Las_nanopartículas_magnéticas_y_sus_múltiples_aplicaciones.pdf).

GU, Tonghan; et al. Continuous Flow Synthesis of Superparamagnetic Nanoparticles in Reverse Miniemulsion Systems. *Colloid and Interface Science Communications*, [en línea] 2019 (USA) 28(1), pp. 1-4. [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 2215-0382. DOI 10.1016/J.COLCOM.2018.10.005. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.10.005>

GÜNAY, Ahmet; et al. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of hazardous materials* [en línea], 2007 (India) 146(1.2), pp. 362-371. [Consulta: 22 diciembre 2021]. ISSN 0304-3894. DOI 10.1016/J.JHAZMAT.2006.12.034. Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17261347/>.

ILBAY, Jhonatan. Análisis de Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales de la Industria del Curtido de Pieles (Trabajo de titualacion) (Ingeniería) [en línea]. Universidad Nacional de Chimborazo, Facultad de Ingeniería, Carrera de Ingeniería Ambiental, Riobamba, Ecuador. 2021. [Consulta: 19 noviembre 2021]. Disponible en: <http://dspace.unach.edu.ec/handle/51000/7892>.

INGLEZAKIS, V.J; et al. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *Journal of Colloid and Interface Science*, [en línea] 2004 (UK), 275(2), pp. 570-576. [Consulta: 22 diciembre 2021]. ISSN 0021-9797. DOI 10.1016/J.JCIS.2004.02.070. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979704002334>

INKSON, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, [en línea]. 2016 pp. 17-43. [Consulta: 21 diciembre 2021]. DOI 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008100040300002X>

ISRAEL, Liron; et al. Magnetic iron oxide nanoparticles for imaging, targeting and treatment of primary and metastatic tumors of the brain. *Journal of Controlled Release* [en línea], 2020 (USA) 320(1), pp. 45-62. [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 0168-3659. DOI 10.1016/J.JCONREL.2020.01.009. Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31923537/>.

JONAS Bayuo & KENNETH Bayetimani. Isotherm Modeling Of Lead (II) Adsorption From Aqueous Solution Using Groundnut Shell As A Low-Cost Adsorbent. *IOSR Journal of Applied Chemistry* [en línea], 2018 (Ghana) 11(11), pp. 18-23. [Consulta: 31 marzo 2022]. DOI 10.9790/5736-1111011823. Disponible en: [https://www.semanticscholar.org/paper/Isotherm-Modeling-Of-Lead-\(II\)-Adsorption-From-As-A-Bayuo-Pelig-Ba/8fc17bdddbea583cdb4814497a2263342de85aa8#paper-header](https://www.semanticscholar.org/paper/Isotherm-Modeling-Of-Lead-(II)-Adsorption-From-As-A-Bayuo-Pelig-Ba/8fc17bdddbea583cdb4814497a2263342de85aa8#paper-header).

KAVAZ, D; et al. Bleomycin loaded magnetic chitosan nanoparticles as multifunctional nanocarriers. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, [en línea] 2018 (USA) 25(3), pp. 305-318. [Consulta: 28 enero 2022] ISSN 08839115. DOI 10.1177/0883911509360735. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/244692265_Bleomycin_Loaded_Magnetic_Chitosan_Nanoparticles_as_Multifunctional_Nanocarriers

KIM, Hae-Young. Statistical notes for clinical researchers: assessing normal distribution using

skewness and kurtosis. *Restorative Dentistry & Endodontics* [en línea], 2013 (Korea) 38(1), pp. 1-52. [Consulta: 13 abril 2022] ISSN 2234-7658. DOI 10.5395/rde.2013.38.1.52. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.5395/rde.2013.38.1.52>.

KLOSTER, Gianina Andrea. Síntesis y caracterización de películas magnéticas de matriz biopolimérica con propiedades adsorbentes (Trabajo de titulación) (doctorado) [en línea]. Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería en Materiales. Mar de la Plata, Argentina. 2018. pp. 1-308. [Consulta: 25 noviembre 2021]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/11336/87403>.

KYZAS, George & DELIYANNI, Elani. Mercury(II) removal with modified magnetic chitosan adsorbents. *Molecules*, [en línea] 2013 (Grecia) 18(6), pp. 6193-6214. [Consulta: 25 noviembre 2021] ISSN 14203049. DOI 10.3390/molecules18066193. Disponible en: <https://www.mdpi.com/1420-3049/18/6/6193>

LÓPEZ AGUILAR Luis. Progresos en la preparación de nanopartículas magnéticas multifuncionales para aplicación en la medicina Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in medicine. *ECI Perú* [en línea], 2014 (Perú) 10(2), pp. 5-9. [Consulta: 25 noviembre 2021]. ISSN 1813-0194. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4814598>.

LU, Ting; et al. Surfactant effects on the microstructures of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by microemulsion method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [en línea], 2013 (Korea) 436(1), pp. 675-683. [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 0927-7757. DOI 10.1016/J.COLSURFA.2013.08.004. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.08.004>.

MA, Junping; et al. Controllable synthesis of functional nanoparticles by microfluidic platforms for biomedical applications – a review. *Lab on a Chip* [en línea], 2017 (USA) 17(2), pp. 209-226. [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 1473-0189. DOI 10.1039/C6LC01049K. Disponible en: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/lc/c6lc01049k>.

MACAS ACURIO, Anibal. Validación de métodos analíticos para la determinación de cloro libre residual, cromo hexavalente, cromo total, nitritos en muestras de agua, en el centro de investigaciones y control ambiental «CICAM» (Trabajo de titulación) (grado) [en línea]. Universidad Técnica de Ambato, Facultad de Ciencia e Ingeniería, Carrera de Ingeniería Bioquímica. Ambato, Ecuador. 2011. pp. 1-259. [Consulta: 16 febrero 2021]. Disponible en:

<https://repositorio.uta.edu.ec/bitstream/123456789/3136/1/BQ11.pdf>.

MALAMIS, S. & KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, [en línea] 2013 (USA) 252(3), pp. 428-461. [Consulta: 22 diciembre 2021. ISSN 0304-3894. DOI 10.1016/J.JHAZMAT.2013.03.024. Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389413002008>

MARÍN, Juan. Técnicas de microextracción con nanomateriales aplicadas ala determinación de especies inorgánicas con espectrometría de absorción atómica (Trabajo de titulación) (doctorado) [en línea]. Universidad de Murcia, Escuela Internacional de Doctorado. Murcia, España, 2019. pp. 1-309. [Consulta: 13 enero 2022]. Disponible en: <https://digitum.um.es/digitum/handle/10201/74266>.

MARIN Natalia & Ortega Lilibeth. Nanopartículas magnéticas encapsuladas en hidrogeles para posibles tratamientos de hipertermia (Trabajo de grado) (Ingeniería). [en línea] Univesiidad EIA - Ingeniería Biomédica Bogotá , Colombia. 2017. pp. 1-84. [Consulta: 21 noviembre 2021] Disponible en: <https://repositorio.eia.edu.co/handle/11190/1986>

MARTÍNEZ José Miguel. *Generalidades Sobre Adsorción Física de Gases y Vapores en Carbones* [en línea]. Segunda edición. Alicante, España: Espagrafic. [Consulta: 14 abril 2022] ISBN 8486809339. Disponible en: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/4291/4/adsorcion_fisica_2.pdf.

MARTOS, Rubén; et al. Caracterización químico-mineralógica de las cromitas ofiolíticas de Calzadilla de los Barros (Badajoz). *Geogaceta* [en línea], 2010 (España) 48(1), pp. 175-178. [Consulta: 14 abril 2022]. ISSN 0213-683X. Disponible en: <https://sge.usal.es/archivos/geogacetas/geo48/art44.pdf>.

MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, [en línea] 1981 (Canada) 17(2), pp. 1247-1248. [Consulta: 16 enero 2022] ISSN 1941-0069 VO - 17. DOI 10.1109/TMAG.1981.1061188. Disponible en: <https://ieeexplore.ieee.org/document/1061188>

MEDINA, Milton A. Determinación de cromo hexavalente en descargas de aguas residuales de una curtiembre, ubicada en el sector de Izamba - Ambato en la provincia de Tungurahua, mediante espectrofotometría de adsorción atómica (Trabajo de titulación) (grado) [en línea]. Pontificia

Universidad Católica del Ecuador, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Escuela de Ciencias Químicas. pp. 1-149 [Consulta: 2 mayo 2022]. Disponible en: <http://repositorio.puce.edu.ec/bitstream/handle/22000/3162/T-PUCE-2785.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

MENCHACA-NAL, Sandra. Síntesis y Caracterización de nanocomposites poliméricos con propiedades magnéticas (Trabajo de titulación) (doctorado) [en línea]. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería. Buenos Aires, Argentina. pp. 1-150. [Consulta: 15 noviembre 2021]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/11336/83390>.

MINISTERIO DE AMBIENTE DEL ECUADOR INEN 387. Revisión y Actualización de la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua. *Registro Oficial No. 387* [en línea], 97(1), pp. 1-40. [Consulta: 17 diciembre 2021]. Disponible en: <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/ecu155128.pdf>.

MOSAYEBI, Jalal; et al. Synthesis, Functionalization, and Design of Magnetic Nanoparticles for Theranostic Applications. *Advanced healthcare materials*, [en línea] 2017 (Francia) 6(23). [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 2192-2659 (Electronic). DOI 10.1002/adhm.201700306. Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28990364/>

MOUSAVI Rad; et al. Using reverse osmosis membrane for chromium removal from aqueous solution. *World Academy of Science, Engineering and Technology* [en línea], 2009 (Iran) 57(6). pp. 348-352. [Consulta: 25 noviembre 2021]. ISSN 2010376X. DOI 10.5281/zenodo.1331495. Disponible en: <https://doi.org/10.5281/zenodo.1331495>.

NAGHDALI, Zohreh; et al. Chromium removal and water recycling from electroplating wastewater through direct osmosis: Modeling and optimization by response surface methodology. *Environmental Health Engineering and Management* [en línea], 2019 (Iran) 6(2), pp. 113-120. [Consulta: 25 noviembre 2021]. ISSN 2423-3765. DOI 10.15171/EHEM.2019.13. Disponible en: <http://ehemj.com/article-1-496-en.html>.

NICKENS, Kristen. P; et al. Chromium genotoxicity: A double-edged sword. *Chemico-biological interactions* [en línea], 2010 (USA) 188(2), pp. 276-288. [Consulta: 16 diciembre 2021]. ISSN 1872-7786. DOI 10.1016/J.CBI.2010.04.018. Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20430016/>.

NICULESCU, Adelina; et al. Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative

review. *Methods*, [en línea] 2021 (UK), [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 1046-2023. DOI 10.1016/J.YMETH.2021.04.018. Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33915292/>

NIEVES Abril; et al. Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. *Departamento de Bioquímica y Biología Molecular*, [en línea], 2017 (España) 8(1) pp. 1-8. [Consulta: 12 diciembre 2021] ISSN 26883627. Disponible en: https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf.

NMX, 2001. *Análisis de aguas - Determinación de fósforo total en aguas naturales , residuales y residuales tratadas - método de prueba.* DGN, Secretaria de Economía [en línea], pp. 16. Disponible en: <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NMX-AA-029-SCFI-2001.pdf>.

NOGUERA, U. Rubén Darío. Nanopartículas de hierro soportadas en cascarilla de café (Trabajo de grado) (magister) [en línea]. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas. Medellín, Colombia. 2021. pp. 1-112. [Consulta: 4 febrero 2022]. Disponible en: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/80093>.

NTE INEN 983: *Agua potable - Determinación de cromo hexavalente.* INEN [en línea]. pp. 1-6. Disponible en: <https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/983.pdf>.

NOURI, Loubna; et al. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, [en línea] 2007 (India) 149(1), pp. 115-125. [Consulta: 22 diciembre 2021]. ISSN 0304-3894. Disponible en: 10.1016/J.JHAZMAT.2007.03.055.

OBAID, Saba. A. Langmuir, Freundlich and Tamkin Adsorption Isotherms and Kinetics for the Removal Aartichoke Tournfortii Straw from Agricultural Waste. *Journal of Physics: Conference Series*, [en línea]. 2020 (Iraq) 1664(1). [Consulta: 18 marzo 2022]. ISSN 17426596. DOI 10.1088/1742-6596/1664/1/012011. Disponible en: <https://iopscience.iop.org/issue/1742-6596/1664/1>

OMIDINASAB, Maryam; et al. Removal of vanadium and palladium ions by adsorption onto magnetic chitosan nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research* [en línea], 2018 (Alemania) 25(34), pp. 34262-34276. [Consulta: 19 noviembre 2021]. ISSN 16147499. DOI 10.1007/s11356-018-3137-1. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3137-1>.

OWEN Tony. *Fundamentos de la espectrofotometría UV-visible moderna Conceptos Básicos. Angewandte Chemie International Edition* [en línea], 6(11), Alemania: gilent Technologies 2000. [consulta: 12 diciembre 2021] ISSN 1098-6596. Disponible en: https://blog.utp.edu.co/docenciaedwin/files/2014/03/FUNDAMENTOS_UV_VIS_ESPAÑOL.pdf.

PÁJARO, Yina & DÍAZ, Fedyc. Remoción de cromo hexavalente de aguas contaminadas usando quitosano obtenido de exoesqueleto de camarón. *Revista Colombiana de Química* [en línea], 2012 (Colombia) 41(2), pp. 243-262. [Consulta: 25 noviembre 2021] Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309028756008>.

PALACIOS, José David. Optimización Del Recubrimiento De Nanopartículas Magnéticas Con Polielectrolitos Para Su Uso Como Transportadores Moleculares (Trabajo de fin de grado) (grado) [en línea]. Universidad Miguel Hernández, Facultad de Ciencias Experimentales. España. 2014. pp. 1-33. [Consulta: 22 noviembre 2021] Disponible en: <http://dspace.umh.es/handle/11000/3478>.

PARADA, Luis G; et al. Caracterización de quitosano por viscosimetría capilar y valoración potenciométrica. *Revista Iberoamericana de Polímeros, ISSN-e 0121-6651, Vol. 5, Nº. 1, 2004* [en línea], 2004 (México) 5(1), pp. 1-16. [Consulta: 16 febrero 2022]. ISSN 0121-6651. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1048855&info=resumen&idioma=SPA>.

PÉREZ-CANDELA, Manuel; et al. Chromium(VI) removal with activated carbons. *Water Research* [en línea], 1995. 29(9), pp. 2174-2180. [Consulta: 25 noviembre 2021]. ISSN 0043-1354. DOI [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00035-J](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00035-J). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004313549500035J>.

PICCIN, J.S; et al. Adsorption isotherms and thermochemical data of FDandC RED N° 40 Binding by chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, [en línea] 2011 (Brazil) 28(2), pp. 295-304. [Consulta: 13 abril 2022]. ISSN 01046632. Disponible en: 10.1590/S0104-66322011000200014.

PINTO, Alexandra; et al. Experimental methods of characterization. *Direct Alcohol Fuel Cells for Portable Applications*, [en línea] 2018 (UK) 3(1), pp. 113-155. [Consulta: 21 diciembre 2021] DOI 10.1016/B978-0-12-811849-8.00004-8. Disponible en : https://www.researchgate.net/publication/327534383_Experimental_methods_of_characterizati

on

PONCE MENDOZA, Karen. Determinación de propiedades electromagnéticas de materiales sólidos utilizando guías de onda rectangulares en el rango de frecuencias de 8-12 GHz (Trabajo de titulación) (posgrado) [en línea]. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, México. 2010. pp. 1-163. [Consulta: 4 abril 2022]. Disponible en: <https://cicese.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1007/212/1/185441.pdf>.

PORRAS, Álvaro .C. Descripción de La nocividad del cromo proveniente de la industria curtiente y de las posibles formas de removerlo. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín* [en línea], 2010 (Colombia) 9(17), pp. 41-49. [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 1692-3324. Disponible en: <https://revistas.udem.edu.co/index.php/ingenierias/article/view/6>.

PORTILLA P., Álvaro. Analisis tecnico ambiental del proceso de la curtiduria serrano de la ciudad ambato y diseño de la planta de tratamiento de las aguas residuales (Trabajo de grado) (grado) [en línea]. Universidad Central del Ecuador, Facultad de Ingeniería en Geología, Minas y Petróleos. Quito, Ecuador. 2013. pp. 1-128. [Consulta: 16 noviembre 2021]. Disponible en: <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/1564>.

QUIÑONES, Édgar; et al. Remediación de aguas contaminadas con cromo utilizando diferentes biomateriales residuales. *Revista Ciencias e Ingeniería al Día* [en línea], 2014 (Colombia) 98(1), pp. 25-42. [Consulta: 17 diciembre 2021]. Disponible en: [https://repositorio.unicartagena.edu.co/bitstream/handle/11227/5202/Remedacion de aguas contaminadas.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.unicartagena.edu.co/bitstream/handle/11227/5202/Remedacion%20de%20aguas%20contaminadas.pdf?sequence=1&isAllowed=y).

QUINTERO, Mahiceth. Síntesis y caracterización de ferritas mixtas de cobalto y zinc, del tipo $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($x= 0;0,3;0,5$) y su estudio en la utilización como catalizadores (Trabajo de titulación) (grado) [en línea]. Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Venezuela. 2008. pp. 1-67. [Consulta: 15 abril 2022]. Disponible en: http://bdigital.ula.ve/storage/pdftesis/pregrado/tde_arquivos/30/TDE-2010-05-03T11:04:00Z-825/Publico/QuinteroMahicethIParte.pdf.

RAGADHITA, Risti & NANDIYANTO, Asep Bayu. How to calculate adsorption isotherms of particles using two-parameter monolayer adsorption models and equations. *Indonesian Journal of Science and Technology* [en línea], 2021 (Indonesia) 6(1), pp. 205-234. [Consulta: 18 marzo 2022]. ISSN 25278045. DOI 10.17509/ijost.v6i1.32354. Disponible en: <https://doi.org/10.17509/ijost.v6i1.32354>.

RANGEL CORDOVA, Agustín; et al. Caracterización y recuperación de sales de cromo hexavalente de un pasivo ambiental. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental* [en línea], 2015 (México) 31(4), pp. 427-437. [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 01884999. Disponible en: <https://www.redalyc.org/journal/370/37043336010/html/>.

RANJBAR, Samereh & HADJMOHAMMADI, Mohammad Reza. Modified magnetic chitosan nanoparticles based on mixed hemimicelle of sodium dodecyl sulfate for enhanced removal and trace determination of three organophosphorus pesticides from natural waters. *Analytica Chimica Acta* [en línea], 2019 (Iran) 1078(1), pp. 90-100. [Consulta: 25 noviembre 2021]. ISSN 18734324. DOI 10.1016/j.aca.2019.06.026. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.06.026>.

REICH, Gabriele. Near-infrared spectroscopy and imaging: Basic principles and pharmaceutical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, [en línea] 2019 (USA) 57(8), pp. 1109-1143. [Consulta: 21 diciembre 2021]. ISSN 0169-409X. DOI 10.1016/J.ADDR.2005.01.020. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169409X05000578>

RENNOLA Leonardo; et al. Estudio de las tecnologías para el tratamiento de los efluentes generados por una planta de curtiembres en Ecuador Wastewater treatment technologies review for a tannery in Ecuador. *Ciencia e Ingeniería* [en línea], 2019 (Ecuador) 40(2), pp. 125-136. [Consulta: 19 noviembre 2021]. ISSN 2244-8780. Disponible en: <https://www.redalyc.org/journal/5075/507567825003/html/>.

RHEE, Il Soo; et al. Chitosan-Coated Ferrite (Fe₃O₄) Nanoparticles as a T2 Contrast Agent for Magnetic Resonance Imaging. *Journal of the Korean Physical Society* [en línea], 2019 (Korea) 56(1), pp. 868-873. Disponible en: <https://doi.org/10.3938/JKPS.56.868>.

RINAUDO, Marguerite; et al. Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *International Journal of Biological Macromolecules*, [en línea] 1993 (USA) 15(5), pp. 281-285. [Consulta: 16 febrero 2022]. ISSN 0141-8130. DOI 10.1016/0141-8130(93)90027-J. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(93\)90027-J](https://doi.org/10.1016/0141-8130(93)90027-J)

RIVERA SALDIVAR, Fernanda. Síntesis de Nanopartículas Magnéticas para el Desarrollo de Proces Catalíticos y de Adsorción en Aguas Contaminadas (Trabajo de titulación) (doctorado) [en línea]. Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de ciencias, Programa de Doctorado en Química Aplicada. [Consulta: 4 febrero 2022] Disponible en: <http://hdl.handle.net/10486/697059>.

RODRÍGUEZ, Celia. T. Nanopartículas Magnéticas En Biomedicina (Trabajo de grado) (maestría) [en línea]. Universidad de Oviedo. Oviedo, Argentina. 2019. pp. 1-45. [Consulta: 25 noviembre 2021]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10651/51714>.

ROMERO-SERRANO, Alíed; et al. Review: Chitosan, a versatile biomaterial. State of the art from its obtaining to its multiple applications Alíed. *Revista INGENIERÍA UC* [en línea], 2020 (Venezuela) 27(2), pp. 118-135. [Consulta: 16 enero 2022]. ISSN 1316-6832. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=70764230002>.

RUIZ A. Álvaro. La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación* [en línea], 005 (Colombia) 2(1), pp. 49-56. [Consulta: 16 enero 2022]. ISSN 1794-4449. Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/695/69520109.pdf>.

RYCHLUK, Ignacio Daniel. Nanopartículas basadas en hierro cerivalente y óxidos de hierro para la remoción de U (VI) en agua. (Trabajo de titulación) (posgrado) [en línea] Universidad Nacional de San Martín. Buenos Aires, Argentina. 2019. pp. 1-46. [Consulta: 25 noviembre 2021]. Disponible en: <https://www.cnea.gov.ar/nuclea/handle/10665/1605#:~:text=Abstract,de%20reacci%C3%B3n%20encarece%20el%20proceso>.

SALAS OVILLA, Roger; et al. La quitina: lo mejor de los desechos marinos. *Revista Ciencia UANL* [en línea], 2017 (México) 84(20), pp. 7-10. [Consulta: 19 octubre 2021]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/326904237_LA_QUITINA_LO_MEJOR_DELOS_DESECHOS_MARINOS.

SARI, Ahmet. & TUZEN, Mustafa. Cd(II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite. *Applied Clay Science*, [en línea] 2014 (India) 88(89), pp. 63-72. [Consulta: 22 diciembre 2021]. ISSN 0169-1317. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/260014833_CdII_adsorption_from_aqueous_solution_by_raw_and_modified_kaolinite

SCOTT JONES, Julie. Learn to Use Bartlett's Test of Homogeneity of Variances in Stata With Data From the General Social Survey (2016–17). *SAGE Research Methods Datasets* [en línea], 2019 (USA) 2(17), pp. 13. [Consulta: 13 abril 2022]. DOI 10.4135/9781526498649. Disponible en: <https://methods.sagepub.com/base/download/DatasetStudentGuide/bartletts-test-gss-2016-r#:~:text=Bartlett's test of Homogeneity of Variances is a test to,in variances between the groups>.

SHAH, Furqan A.; et al. 50 Years of Scanning Electron Microscopy of Bone—a Comprehensive Overview of the Important Discoveries Made and Insights Gained Into Bone Material Properties in Health, Disease, and Taphonomy. *Bone Research* [en línea], 2019 (Suecia) 7(1), pp. 1-15. [Consulta: 17 enero 2022]. ISSN 20956231. DOI 10.1038/s41413-019-0053-z. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1038/s41413-019-0053-z>.

SHEPHERD, R; et al. Chitosan functional properties. *Glycoconjugate Journal* 1997 14:4 [en línea], 1997 (Nueva Zelanda) 14(4), pp. 535-542. [Consulta: 21 diciembre 2021]. ISSN 1573-4986. DOI 10.1023/A:1018524207224. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1018524207224>.

SHUKLA, Alka; et al. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, [en línea] 2002. 95(1), pp. 137-152. ISSN 0304-3894. DOI 10.1016/S0304-3894(02)00089-4. Disponible en: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12409244/>

SIERRA, Diana Marcela; et al. Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos. *Scientia et Technica* [en línea], 2013 (Colombia) 18(1), pp. 260-266. [Consulta: 1 octubre 2021]. ISSN 2344-7214. DOI 10.22517/23447214.7555. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84927487038>.

SIVAKAMI, M.S; et al. Preparation and characterization of nano chitosan for treatment wastewaters. *International Journal of Biological Macromolecules* [en línea], 2012 (India) 57(2013), pp. 204-212. [Consulta: 11 noviembre 2021]. ISSN 01418130. DOI 10.1016/j.ijbiomac.2013.03.005. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.03.005>.

SKOOG, Douglas, H. J. & CROUCH, Stanley .R. *Fundamentos de Química Analítica*. Novena Edición. Mexico: Cengage Learning Editores, S.A. 2015. ISBN 9780495558286. pp. 1-090.

SMITH, A. Lee. Infrared spectroscopy. *ACS Reagent Chemicals; American Chemical Society* [en línea]. 2017. (USA). 1(2), pp. 1-3. [Consulta: 21 diciembre 2021]. ISBN 9781351422789. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsreagents.2008>.

SPALDIN, Nicola A. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications* [en línea]. Segunda edición. Cambridge: Cambridge University Press. ISBN 9780521886697. 2010. [Consulta: 17 diciembre 2021] Disponible en: <https://www.cambridge.org/core/books/magnetic-materials/4C8C2C5DF32C9E8D528E1E8D26381C1F>.

SPERLING, R.A. y PARAK, W.J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* [en línea], 2010 (UK) 368(1915), pp. 1333-1383. [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 1364503X. DOI 10.1098/RSTA.2009.0273. Disponible en: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.2009.0273>.

STARBIRD-PÉREZ, Ricardo & MONTERO-CAMPOS, Virginia. Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua de consumo humano. *Revista Tecnología en Marcha*, [en línea] 2015 (Costa Rica) 28(3), pp. 45-54. [Consulta: 11 noviembre 2021] ISSN 0379-3982. DOI 10.18845/tm.v28i3.2410. Disponible en: https://revistas.tec.ac.cr/index.php/tec_marcha/article/view/2410

TADDEI, Chiara; et al. Fabrication of polystyrene-encapsulated magnetic iron oxide nanoparticles via batch and microfluidic-assisted production. *Colloid and Polymer Science* 2019 297:6 [en línea], 2019 (Alemania) 297(6), pp. 861-870. [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 1435-1536. DOI 10.1007/S00396-019-04496-4. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00396-019-04496-4>.

TANG, Z; et al. Preparation of chitosan nanoparticles as carrier for immobilized enzyme. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, [en línea] 2019 (USA). 136(1), pp. 77-96. [Consulta: 12 noviembre 2021]. ISSN 02732289. Disponible en: DOI 10.1007/BF02685940.

TIWARI, Diwakar; et al. Removal behavior of sericite for Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies. *Separation and Purification Technology*, [en línea] 2017 (China) 57(1), pp. 11-16. [Consulta: 22 diciembre 2021] ISSN 1383-5866. DOI 10.1016/J.SEPPUR.2007.03.005. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586607001360>

VALENZUELA Edwin David. Revisión de literatura en métodos de fabricación y caracterización de micro/nanopartículas para encapsulación de compuestos bioactivos usando quitosano como material encapsulante (Proyecto especial de grado) (Licenciatura) [en línea]. Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano, Honduras. (2020) pp. 1-74. [Consulta: 31 agosto 2021]. Disponible en: <https://bdigital.zamorano.edu/handle/11036/6941>.

VEGA, Jaime. & PICASSO, Gino. Influencia De Las Variables Experimentales De Preparación En La Obtención De Nanopartículas De Magnetita Por El Método De Descomposición Térmica. *Revista de la Sociedad Química del Perú* [en línea], 2013 (Perú) 79(4), pp. 331-347. [Consulta:

15 abril 2022]. ISSN 1810-634X. Disponible en:
http://www.shttp://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2013000400005
www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2013000400005.

VILLA, R.A; et al. Tecnologías para remover metales pesados presentes en aguas. Caso Cromo y Mercurio. *Journal de Ciencia e Ingeniería* [en línea], 2020 (Colombia) 12(1), pp. 94-109. [Consulta: 17 diciembre 2021]. ISSN 2145-2628. DOI 10.46571/jci.2020.1.8. Disponible en: https://jci.uniautonoma.edu.co/2020/2020_8.pdf.

VILLAGRAN, Eliana; et al. Curso De Curtido Ecologico Y Artesanal De Cueros. *Inta E.E.A.* [en línea], 2005 (España), pp. 1-22. [Consulta: 15 abril 2022]. Disponible en: https://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-curtido_cueros.pdf.

WANG, Jiefu. Reuse of Heavy Metal from Industrial Effluent Water. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, [en línea] 2018 (Irlanda) 199(4). [Consulta: 16 diciembre 2021]. ISSN 17551315. DOI 10.1088/1755-1315/199/4/042002. Disponible en: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/199/4/042002/pdf>

YUWEI, Chen. & WANG Jianlong. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal. *Chemical Engineering Journal* [en línea], 2011 (China) 168(1), pp. 286-292. [Consulta: 31 agosto 2021]. ISSN 13858947. DOI 10.1016/j.cej.2011.01.006. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.006>.

ANEXOS

ANEXO A: DATOS OBTENIDOS A PARTIR DEL DISEÑO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LA INFLUENCIA DEL PH Y CONCENTRACIÓN DEL ADSORBENTE.

Tabla 1. Datos obtenidos a partir del diseño experimental para la influencia del pH

pH	C _o mg/L	C _{final} mg/L	Adsorción %	promedio C _{final} mg/L	Promedio Adsorción (%)
2	20	4,54	77,3	4,73	76,33
2	20	4,78	76,1		
2	20	4,88	75,6		
3	20	3,75	81,25	3,77	81,17
3	20	3,83	80,85		
3	20	3,72	81,40		
5	20	6,10	69,50	6,06	69,70
5	20	5,90	70,50		
5	20	6,18	69,10		
7	20	7,23	63,85	7,10	64,48
7	20	7,04	64,80		
7	20	7,04	64,80		

Realizado por: González, M., 2022.

Tabla 2. Datos obtenidos a partir de diseño experimental para la influencia de la concentración del adsorbente.

Concentración de NPs (g)	C _o (mg/L)	C _{final} (mg/L)	Adsorción %	promedio C _{final} (mg/L)	Promedio Adsorción (%)
0,04	20	7,77	61,15	8,01	59,97
0,04	20	7,69	61,55		
0,04	20	8,56	57,20		
0,08	20	2,04	89,80	2,02	89,90
0,08	20	2,01	89,95		
0,08	20	2,01	89,95		
0,12	20	1,81	90,95	1,90	90,52
0,12	20	1,93	90,35		
0,12	20	1,95	90,25		
0,20	20	3,12	84,40	3,19	84,03
0,20	20	3,13	84,35		
0,20	20	3,33	83,35		

Realizado por: González, M., 2022.

ANEXO B. DATOS OBTENIDOS A PARTIR DEL DISEÑO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN FINAL Y % DE ADSORCIÓN DE CR (VI)

Tabla 1. Concentración final de cromo (VI) después del experimento de adsorción

		Concentración final de cromo hexavalente (mg/L)											
		10 min			30 min			60 min			120 min		
C ₀	5	2,40	2,20	2,10	1,2	1,2	1,22	0,70	0,74	0,80	0,24	0,36	0,34
	15	7,040	7,20	7,14	4,96	4,96	5,54	2,64	3,44	3,52	2,18	1,82	1,94
Cr (VI) (mg/L)	25	13,62	12,76	13,9	8,84	9,30	9,24	8,22	7,56	7,74	4,88	4,60	4,84
	50	30,70	30,76	30,76	29,04	28,82	29,96	25,58	24,9	25,08	17,08	16,96	16,64
T 25 °C	75	57,22	57,26	57,32	51,62	51,92	51,88	48,68	48,7	48,78	35,22	35,2	35,34
	5	1,91	1,81	1,83	1,29	1,17	1,21	0,49	0,46	0,43	0,13	0,16	0,14
Cr (VI) mg/L	15	5,52	5,58	5,58	4,04	4,04	4,04	2,14	2,10	2,04	0,98	0,90	0,60
	25	13,06	13,18	13,06	7,70	7,98	7,90	4,42	4,52	5,12	2,06	2,06	2,16
T 40 °C	50	33,12	32,82	32,42	17,04	17,38	17,14	11,52	11,34	11,94	10,92	11,74	10,14
	75	54,80	54,62	54,70	32,02	32,06	32,22	29,40	29,9	29,26	23,1	23,9	23,1
C ₀	5	0,98	1,01	1,09	0,16	0,16	0,16	0,016	0,015	0,016	0,1	0,08	0,08
	15	3,84	3,30	3,84	2,20	1,82	2,02	0,068	0,07	0,07	0,30	0,28	0,26
Cr (VI) (mg/L)	25	11,94	12,32	12,26	6,56	6,48	6,48	0,46	0,5	0,48	0,76	0,62	0,72
	50	22,18	22,90	23,10	12,64	12,08	12,26	3,18	2,18	2,70	5,02	5,24	5,46
T 60 °C	75	52,02	52,14	52,36	30,18	29,28	29,10	10,40	9,60	9,80	16,04	14,08	14,22

Realizado por: González, M., 2022.

Tabla 2. Datos del % Adsorción de cromo hexavalente después de la experimentación

		Concentración final de cromo hexavalente (mg/L)											
		10 min			30 min			60 min			120 min		
C_o	5	52,00	56,00	58,00	76	76	75,6	86,0	85,20	84,00	95,20	92,80	93,20
	15	53,07	52,00	52,40	66,93	66,93	63,07	79,73	78,40	77,87	85,47	87,87	87,07
	25	44,40	48,96	45,52	64,64	62,80	63,04	67,12	69,76	69,04	80,48	81,60	80,64
T 25 °C	50	38,60	38,48	38,48	41,92	42,36	40,08	48,84	50,20	49,84	65,84	66,08	66,72
	75	23,71	23,65	23,57	31,17	30,77	30,83	35,09	35,07	34,96	53,04	53,07	52,88
C_o	5	61,80	63,80	63,40	74,20	76,60	75,80	90,20	90,80	91,40	97,40	96,80	97,20
	15	63,20	62,80	62,80	73,07	73,07	73,07	85,73	86,00	86,40	93,47	94,00	96,00
	25	47,76	47,28	47,76	69,20	68,08	68,40	82,32	81,92	79,52	91,76	91,76	91,36
T 40 °C	50	33,76	34,00	34,36	65,92	65,24	65,72	76,96	77,32	76,12	78,16	76,52	79,72
	75	26,93	27,17	27,07	57,31	57,26	57,04	60,80	60,13	60,99	68,00	69,20	69,20
C_o	5	80,40	79,80	78,20	96,80	96,80	96,80	99,68	99,70	99,68	98,00	98,40	98,40
	15	75,73	75,33	75,73	85,33	87,86	86,53	99,55	99,52	99,53	98,00	98,13	98,27
	25	52,24	50,72	50,96	73,76	74,08	74,08	98,16	98,00	98,08	96,96	97,52	97,12
T 60 °C	50	55,64	54,20	53,80	75,84	75,48	74,72	93,64	94,04	94,60	89,96	89,52	89,08
	75	30,64	30,48	30,19	59,76	60,96	61,20	86,13	87,20	86,93	78,61	81,23	81,04

Realizado por: González, M., 2022.

ANEXO C. DATOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR EL MODELO CINÉTICO QUE SIGUE EL PROCESO DE ADSORCIÓN

Tabla 1. Datos obtenidos a partir del ajuste cinético para pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

Estudio cinético para 25 °C						
t	C_i	C_{eq}	q_t	Ln(q_e-q_t)	t/q_t	
min	mg/L	mg/L	mg/g			
0	0	0	0	0	0	0
10	25	13,43	57,85	3,768152	0,172860	
30	25	9,13	79,35	3,081909	0,378071	
60	25	7,17	89,15	2,484906	0,673022	
120	25	4,77	101,15	0	1,186357	

Estudio cinético para 40 °C						
t	C_i	C_e	q_t	Ln(q_e-q_t)	t/q_t	
min	mg/L	mg/L	mg/g			
10	25	13,1	59,5	3,971234	0,168067	
30	25	7,86	85,7	3,290265	0,350053	
60	25	4,75	101,25	2,424802	0,592592	
120	25	2,49	112,55	0	1,066192	

Estudio cinético para 60 °C						
t	C_i	C_e	q_t	Ln(q_e-q_t)	t/q_t	
min	mg/L	mg/L	mg/g			
10	25	12,17	64,15	4,053522	0,155884	
30	25	6,51	92,45	3,377587	0,324499	
60	25	0,65	121,75	0	0,492813	
120	25	0,70	121,50	-1,386294	0,987654	

Realizado por: González, M., 2022.

ANEXO D. DATOS OBTENIDOS A PARTIR DEL MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR Y FREUNDLICH.

Tabla 1. Datos obtenidos a partir de la linealidad de Langmuir

Isoterma de Langmuir a 25 °C							
C_o (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	q_{eq} (mg/g)	1/q_{eq}	1/C_{eq}	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	RL
5	0,75	21,27	0,04702	1,33928	0,23746	140,845	0,849399
15	3,20	59,00	0,01694	0,31250			0,568225
25	7,84	85,80	0,01165	0,12755			0,349446
50	25,19	124,07	0,00806	0,03970			0,143250
75	48,72	131,40	0,00761	0,02052			0,079561

Isoterma de Langmuir a 40 °C							
C_o (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	q_{eq} (mg/L)	1/q_{eq}	1/C_{eq}	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/L)	RL
5	0,46	22,70	0,04405	2,17391	0,27472	224,72	0,88780
15	2,09	64,53	0,01549	0,47770			0,63488
25	4,69	101,57	0,00985	0,21337			0,43714
50	11,60	192,00	0,00521	0,08620			0,23884
75	29,52	227,40	0,00439	0,03388			0,10977

Isoterma de Langmuir a 60 °C							
C_o (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	q_{eq} (mg/L)	1/q_{eq}	1/C_{eq}	K_L (L/mg)	q_{max} (mg/L)	RL
5	0,02	24,93	0,04	66,66667	4,857142	294,12	0,9320906
15	0,07	74,93	0,01333	14,28571			0,7462687
25	0,48	122,60	0,00816	2,0833333			0,3001716
50	2,95	235,23	0,00425	0,33860045			0,0651688
75	9,93	325,33	0,00307	0,10067114			0,0203056

Tabla 2. Datos obtenidos a partir de la linealidad de Freundlich

Isoterma de Freundlich a 25 °C							
C_o (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	q_{eq} (mg/L)	log (q)	log (C_e)	1/n	n	K_F (mg/g)
5	0,75	21,27	1,327699	-0,126873	0,4313	2,3186	30,13
15	3,20	59,00	1,770852	0,505149			
25	7,84	85,80	1,933487	0,894316			
50	25,19	124,07	2,093655	1,401170			
75	48,72	131,40	2,118595	1,687707			

Isoterma de Freundlich a 40 °C							
C_o (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	q_{eq} (mg/L)	log (q_{eq})	log (C_{eq})	1/n	n	K_F (mg/g)
5	0,46	22,70	1,356026	-0,337242	0,4218	2,3707	1,442
15	2,09	64,53	1,809784	0,320838			
25	4,69	101,57	2,006751	0,670864			
50	11,60	192,00	2,283301	1,064457			
75	29,52	227,40	2,356790	1,470116			

Isoterma de Freundlich a 60 °C							
C_o (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	q_{eq} (mg/L)	log (q_{eq})	log (C_{eq})	1/n	n	K_F (mg/g)
5	0,02	24,93	1,396635	-1,823908	0,2725	3,6697	123,48
15	0,07	74,93	1,873029	-1,154901			
25	0,48	122,60	2,088490	-0,318758			
50	2,95	235,23	2,371498	0,470312			
75	9,93	325,33	2,512328	0,997095			

Realizado por: González, M., 2022.

ANEXO E: EXTRACCIÓN DEL QUITOSANO A PARTIR DEL EXOSQUELETO DEL CAMARÓN

a) Limpieza, triturado y tamizado de la materia prima



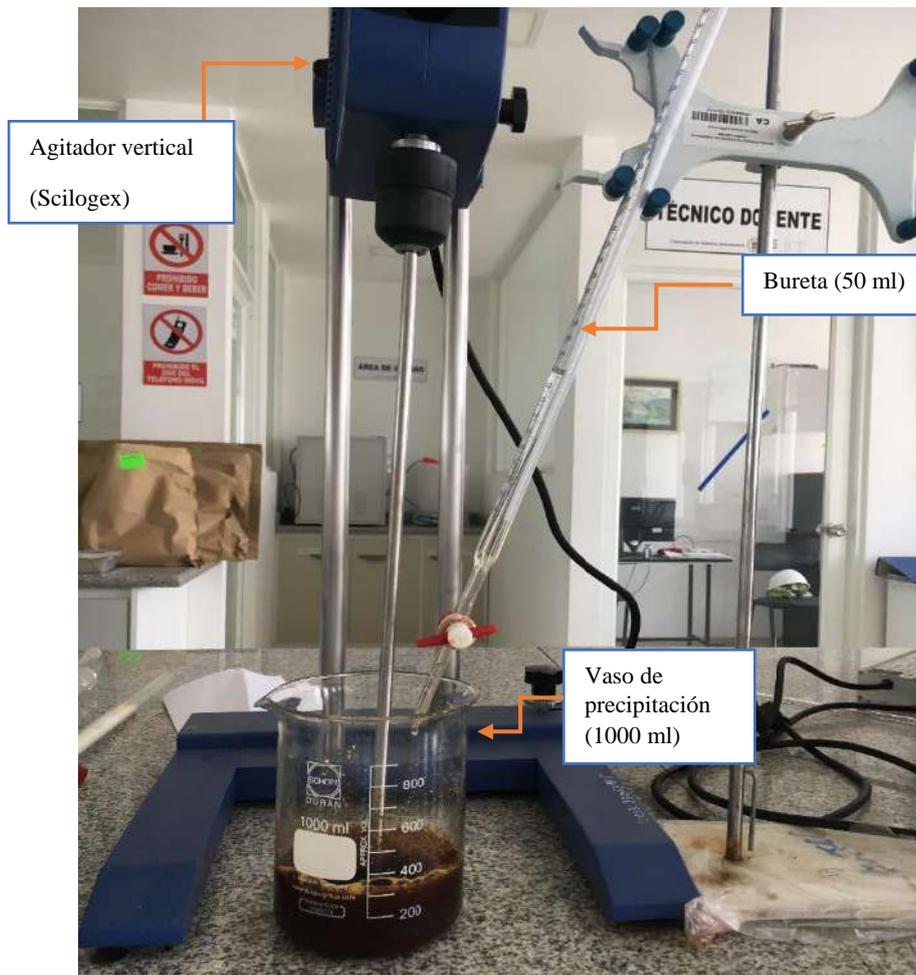
Realizado por: González, M., 2022.

b) Muestras obtenidas luego de la filtración y secado



Realizado por: González, M., 2022.

ANEXO F: MONTAJE DEL EQUIPO PARA LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS



Realizado por: González, M., 2022.

ANEXO G: PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CROMO (VI)

- a) Soluciones estándares obtenidos a partir de una solución madre de $K_2Cr_2O_7$



Realizado por: González, M., 2022.

- b) Soluciones estándares luego de la adición del indicador 1,5-difenilcarbácida



Realizado por: González, M., 2022.

ANEXO H: EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE CON CS/NPsFe₃O₄

- a) Soluciones de Cr (VI) a 20 ppm antes del proceso de adsorción



Realizado por: González, M., 2022.

- b) Experimentos de adsorción mediante agitación a 250 rpm



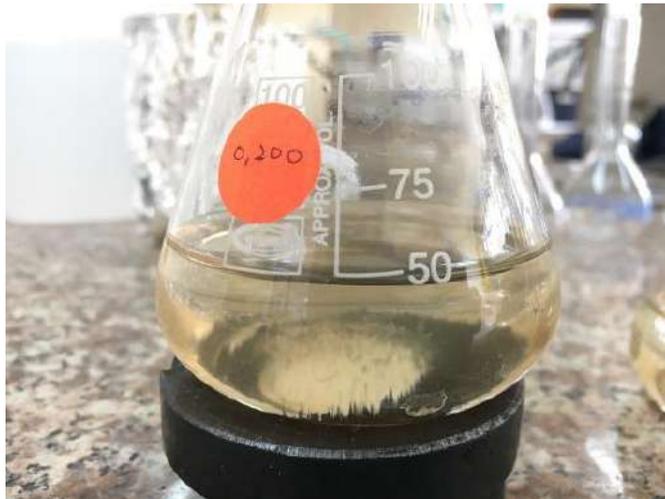
Realizado por: González, M., 2022.

- c) Soluciones luego de la adsorción con CS/NPsFe₃O₄



Realizado por: González, M., 2022.

d) Separación de las NPs luego de la adsorción mediante un campo magnético



Realizado por: González, M., 2022.

e) Muestras luego de la adsorción



Realizado por: González, M., 2022.



Realizado por: González, M., 2022.

ANEXO I: EXPERIMENTOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN DE Cr (VI)

- a) Preparación de soluciones a concentraciones de 5, 15 25 50 y 75 mg/L de Cr (VI)



Realizado por: González, M., 2022.

- b) Soluciones de Cr (VI) con 0,1 g de NPs luego del experimento a 25 °C



Realizado por: González, M., 2022.

- c) Soluciones de Cr (VI) luego del experimento a 40 °C



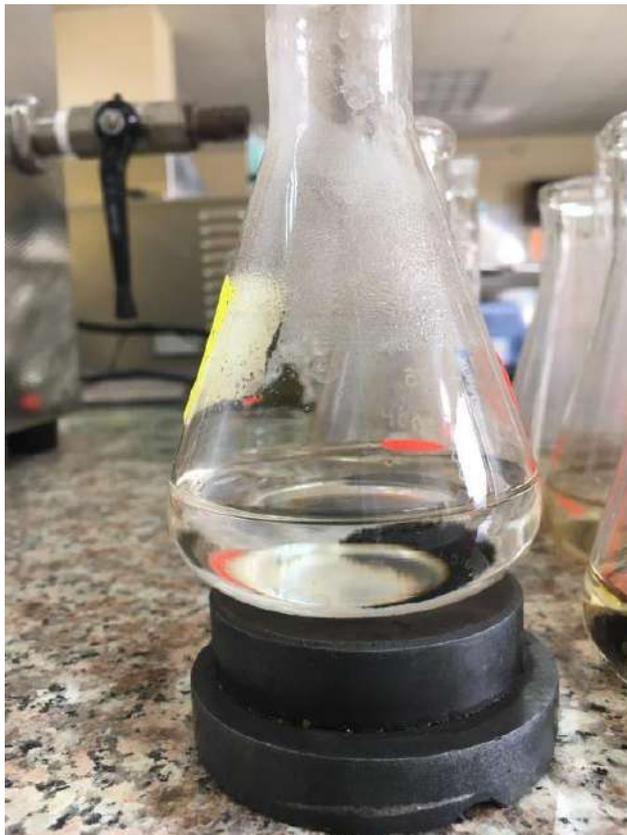
Realizado por: González, M., 2022.

d) Soluciones de Cr (VI) luego del experimento de adsorción a 60 °C



Realizado por: González, M., 2022.

e) Separación de las NPs luego del proceso de adsorción



Realizado por: González, M., 2022.

f) Medición de la concentración remanente de Cr (VI) mediante espectroscopía UV-Visible



Realizado por: González, M., 2022.