



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

DESARROLLO DE PERLAS BIO-MAGNÉTICAS A PARTIR DE
QUITOSANO-MANGANESO-FERRITA APLICADO A LA REMOCIÓN
DE ANTIMONIO EN FASE ACUOSA

AJILA BLACIO GENESIS NICOLE
INGENIERA QUÍMICA

RAMON CHICA VANESSA ESTEFANIA
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA
2019



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

DESARROLLO DE PERLAS BIO-MAGNÉTICAS A PARTIR DE
QUITOSANO-MANGANESO-FERRITA APLICADO A LA
REMOCIÓN DE ANTIMONIO EN FASE ACUOSA

AJILA BLACIO GENESIS NICOLE
INGENIERA QUÍMICA

RAMON CHICA VANESSA ESTEFANIA
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA
2019



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN
TRABAJO EXPERIMENTAL

DESARROLLO DE PERLAS BIO-MAGNÉTICAS A PARTIR DE QUITOSANO-
MANGANESO-FERRITA APLICADO A LA REMOCIÓN DE ANTIMONIO EN FASE
ACUOSA

AJILA BLACIO GENESIS NICOLE
INGENIERA QUÍMICA

RAMON CHICA VANESSA ESTEFANIA
INGENIERA QUÍMICA

AYALA ARMIJOS JOSE HUMBERTO

MACHALA, 16 DE SEPTIEMBRE DE 2019

MACHALA
2019

Nota de aceptación:

Quienes suscriben, en nuestra condición de evaluadores del trabajo de titulación denominado DESARROLLO DE PERLAS BIO-MAGNÉTICAS A PARTIR DE QUITOSANO-MANGANESO-FERRITA APLICADO A LA REMOCIÓN DE ANTIMONIO EN FASE ACUOSA, hacemos constar que luego de haber revisado el manuscrito del precitado trabajo, consideramos que reúne las condiciones académicas para continuar con la fase de evaluación correspondiente.



AYALA ARMIJOS JOSE HUMBERTO
0704018803
TUTOR - ESPECIALISTA 1



BLACIO TORO SUSANA ELIZABETH
0703117325
ESPECIALISTA 2



GADVAY YAMBAY KATTY ALEXANDRA
0704132745
ESPECIALISTA 3

Machala, 16 de septiembre de 2019

DESARROLLO DE PERLAS BIO-MAGNÉTICAS A PARTIR DE QUITOSANO-MANGANESO- FERRITA APLICADO A LA REMOCIÓN DE ANTIMONIO EN FASE ACUOSA

por Genesis Nicole Ajila Blacio

Fecha de entrega: 09-sep-2019 01:08p.m. (UTC-0500)

Identificador de la entrega: 1169710050

Nombre del archivo: TESIS_AJILA-RAMON_TURNITIN.docx (1.99M)

Total de palabras: 10075

Total de caracteres: 53749

CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

Las que suscriben, AJILA BLACIO GENESIS NICOLE y RAMON CHICA VANESSA ESTEFANIA, en calidad de autoras del siguiente trabajo escrito titulado DESARROLLO DE PERLAS BIO-MAGNÉTICAS A PARTIR DE QUITOSANO-MANGANESO-FERRITA APLICADO A LA REMOCIÓN DE ANTIMONIO EN FASE ACUOSA, otorgan a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tienen potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

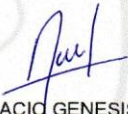
Las autoras declaran que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

Las autoras como garantes de la autoría de la obra y en relación a la misma, declaran que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asumen la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

Machala, 16 de septiembre de 2019



AJILA BLACIO GENESIS NICOLE
0705342012



RAMON CHICA VANESSA ESTEFANIA
0705209880

DEDICATORIA

Dedico de manera muy especial este trabajo a mis padres Osmar Ajila y María Blacio, quienes fueron el cimiento para la construcción de mi vida profesional, quienes día a día me acompañaron con sus palabras de aliento, apoyo y amor incondicional para alcanzar esta meta, a mi segunda madre, mi tía Mónica Blacio, quien desde pequeña me enseñó a creer en mí y en lo que era posible de conseguir si luchaba por lo que anhelaba, al lucero más brillante en el cielo, mi abuelo Enrique Blacio, y estoy segura que allá en el cielo será el ángel más alegre por verme cumplir uno de nuestros sueños, el poder ser una profesional, también a mi gran amiga y compañera la Ing. Kerly Mendoza, por toda la paciencia y enseñanzas impartidas en el transcurso de éste trabajo, e inmensamente a Dios, por las fuerzas para afrontar obstáculos y por las lecciones de vida en el transcurso de mi formación profesional.

Egda. Genesis Nicole

Dedico al forjador de mi camino, a mi padre celestial, quien me acompaña y siempre me levanta de mi continuo tropiezo. A mi amada hija Isabella por ser mi fuente de motivación e inspiración para poder superarme cada día más, a mis padres Oswaldo Ramón e Isabel Chica por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad, quienes con sus palabras de aliento, no me dejaron decaer para seguir adelante, que sea perseverante y cumpla con mis ideales, muchos de mis logros se los debo a ustedes, a mi hermana Nicole Ramón por el apoyo incondicional. A mi abuelita Delfa Ullauri por formarme como la mujer que soy, Sra. Narcisa Jimenez y Sra. Gladys Calle por los cuidados y cariño hacia mi hija, a mi pareja Jorge Ortiz que ha estado conmigo incluso en los momentos turbulentos, siempre motivándome y ayudando hasta donde sus alcances lo permitía, a mis compañeros, sobre todo a la Ing. Kerly Mendoza. quien ha sido mi mano derecha durante todo este tiempo, te agradezco por tu desinteresada ayuda, por darme la mano cuando lo necesite.

Egda. Vanessa Estefanía

AGRADECIMIENTO

Agradezco a Dios por darme el privilegio de tener y disfrutar a mi familia y amigos en cada logro alcanzado y por las innumerables bendiciones derramadas sobre nosotros, agradezco a mis padres por su amor, trabajo, sacrificio y por ser los principales promotores de mis sueños, ya que gracias a ello me permitieron llegar hasta aquí, a mis hermanas Paola y Gabriela por confiar en mí y alentarme siempre a salir adelante, a mi sobrino Bruno por llenar de alegría cada nuevo día con sus travesuras y tiernas palabras de afecto, a mis docentes, en especial a los Ing. Byron Lapo e Ing. Humberto Ayala, por dirigir nuestro trabajo de titulación con gran entusiasmo durante todo el proceso. A la Universidad Técnica de Machala por formarme como una profesional con principios y valores éticos y morales, a todos muchísimas gracias.

Amada familia, esto es por y para ustedes, los amo.

Egda. Genesis Nicole

En mi primera instancia agradezco a la Universidad Técnica de Machala, la cual me abrió sus puertas, a mis tutores Ing. Byron Lapo e Ing. Humberto Ayala, personas de gran sabiduría quienes se han esforzado por ayudarme a llegar al punto donde me encuentro, gracias a sus conocimientos y dedicación que los ha regido, he logrado mis objetivos, como culminar mi tesis con éxito.

La vida no viene con un manual de instrucciones, pero con suerte la mía vino con unos excelentes padres, gracias a ellos por ser los promotores de mis sueños, a mi padre por desear y anhelar lo mejor para mi vida, a mi madre por acompañarme en cada larga y agotadora noche de estudio y a mi tío Iván Ramón por estar siempre con sus consejos y por ser mi apoyo en los estudios desde niña.

Gracias a todos por este nuevo triunfo, a las personas que me apoyaron y creyeron en la realización de esta tesis.

Egda. Vanessa Estefanía

RESUMEN

DESARROLLO DE PERLAS BIO-MAGNÉTICAS A PARTIR DE QUITOSANO-MANGANESO-FERRITA APLICADO A LA REMOCIÓN DE ANTIMONIO EN FASE ACUOSA

AUTORES:

Egda. Genesis Nicole Ajila Blacio

Egda. Vanessa Estefanía Ramón Chica

TUTOR:

Ing. Humberto Ayala Armijos. Mg. Sc.

El antimonio (Sb) es considerado como un metal altamente contaminante, generado como desecho por actividades mineras, por esta razón, el objetivo de la presente investigación fue, elaborar un biopolímero magnético adsorbente para la remoción del mismo, a partir de la hibridación entre el quitosano y espinel ferrita, dando como resultado perlas bio-magnéticas de quitosano-manganeso-ferrita (PFC).

Del presente trabajo de investigación, el objetivo es elaborar perlas bio-magnéticas de quitosano-manganeso-ferrita (PFC) para la remoción de Antimonio trivalente (Sb^{+3}) en aguas sintéticas. Para la elaboración de este material se partió de la relación 1:0.5 de quitosano (CS) y espinel ferrita (F) diluidos en ácido acético, manteniéndose en una temperatura constante de 40 °C para luego proceder a formar las perlas con la ayuda de la bomba peristáltica, posteriormente se ajustó a un pH 8.5, y se traslada a la estufa a una temperatura de 40 °C por 24 horas.

Para el proceso de adsorción del material se realizaron los siguientes análisis: caracterización del material PFC, microscopia electrónica de barrido (SEM), energía de dispersión de rayos X, infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), estudio de pH, estudio de equilibrio, cinética de adsorción y adsorción/desorción. Las condiciones para efectuar los ensayos de adsorción se realizaron a temperatura de laboratorio (24 °C), dosis 1 g de material adsorbente / Litro de solución, tiempo

de contacto 24 horas, agitación 200 rpm. La caracterización del material fue dada por potencial de carga cero (pH_{pzc}) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

El resultado de la determinación de pH_{pzc} de las PFC fue de 7.90, mientras que en el análisis de infrarrojos por transformadas de Fourier (FTIR), se determinaron los principales grupos funcionales que componen el material adsorbente como los grupos hidroxilo y amino, especies de oxihidróxido de hierro de FeO (OH), de la misma manera se realizaron estudios de pH a partir del rango 1-11 por muestras triplicadas para determinar el pH óptimo, obteniendo como resultado el valor de pH 3.5.

En el estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM), el tamaño de partícula promedio (pp) fue de 5548.97 μm ($100 < \text{pp} < 1050 \mu\text{m}$).

La capacidad de adsorción para las PFC se calcularon a través de las isothermas de Langmuir, quienes presentaron una capacidad máxima de adsorción (q_{max}) para Sb^{+3} de 308,9 mg / g, con un coeficiente de correlación R^2 de 0.95, y en el modelamiento cinético dio como resultado favorable, mediante el ajuste pseudo segundo orden (PSORE) de Langmuir con una capacidad de adsorción de equilibrio (q_e) de 31.28 mg / g y un R^2 de 0.98 para Sb^{+3} .

Además, se realizaron estudios de reutilización del material con la finalidad de determinar el número de veces en las que se puede reutilizar las PFC para la remoción de Sb^{+3} , obteniendo un porcentaje de desorción que va de 93 a 50% hasta el ciclo 5, dejando la posibilidad de ser reutilizado en más ocasiones al utilizar al metanol como desorbente.

El actual trabajo experimental permitió el desarrollo de perlas bio-magnéticas a partir de quitosano-manganeso-ferrita, que serán empleados en la remoción de antimonio (Sb^{+3}) en fase acuosa siendo este más estable y eficiente en comparación frente a otros materiales bio-polímero magnético.

Palabras clave: Adsorción, antimonio, bio-magnéticas, ferrita, isothermas, quitosano.

ABSTRACT

AUTHORS:

Egda. Genesis Nicole Ajila Blacio

Egda. Vanessa Estefanía Ramón Chica

TUTOR:

Ing. Humberto Ayala Armijos. Mg. Sc.

Antimony (Sb) is considered as a strong polluting metal, it could be generated by mining activities and reach the water streams. The objective of this investigation was to develop a magnetic biopolymer adsorbent to be applied in the removal of Sb from aqueous phase. The material adsorbent was synthesized with chitosan and spinel ferrite to obtain bio-magnetic beads of chitosan-manganese-ferrite or PFC.

For the preparation of this material, the ratio 1: 0.5 of chitosan (CS) and spinal ferrite (F) diluted in acetic acid was blended, maintaining a constant temperature of 40 °C. This suspension was drop by drop added to NaOH solution at pH 8.5 with the help of a peristaltic pump, and the beads were formed, finally the beads were dried in an oven at a temperature of 40 °C for 24 hours.

The adsorbent material was characterized by scanning electron microscopy (SEM) equipped with X-ray scattering energy probe (EDX), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and zero charge potential (pH_{pzc}). The adsorption study consisted on pH study, equilibrium study, kinetics, and adsorption / desorption evaluation. The conditions for carrying out the adsorption tests were: laboratory temperature (24 °C), dose 1 g of adsorbent material/Liter of solution, contact time 24 hours, stirring 200 rpm.

The result of the pH_{pzc} determination of the PFCs was 7.90, while in the FTIR, the main functional groups that make up the adsorbent material such as hydroxyl and amino groups, iron oxyhydroxide species of FeO (OH). From the pH study (range 1 to 11), resulting the optimum pH in 3.5. From the scanning electron microscopy (SEM) study, the average particle size (pp) was 5548.97 μm ($100 < \text{pp} < 1050 \mu\text{m}$).

The adsorption capacity for the PFCs was calculated through the Langmuir isotherms, who presented a maximum adsorption capacity (q_{\max}) for Sb^{+3} of 308.9 mg / g, with a R^2 correlation coefficient of 0.95, and in Kinetic modeling resulted in a favorable result, using Langmuir's pseudo second order adjustment (PSORE) with an equilibrium adsorption capacity (q_e) of 31.28 mg / g and R^2 of 0.98 for Sb^{+3} .

In addition, material reuse studies were carried out in order to determine the number of times in which the PFCs can be reused for the removal of Sb^{+3} , obtaining a percentage of desorption ranging from 93 to 50% until cycle 5, leaving the possibility of being reused on more occasions when using methanol as a eluent.

The current experimental work allowed the development of bio-magnetic pearls from chitosan-manganese-ferrite, which will be used in the removal of Sb^{+3} in the aqueous phase, being more stable and efficient compared to other magnetic biopolymer materials.

Keywords: Adsorption, antimony, bio-magnetic, ferrite, isothermal, chitosan

INDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTO.....	ii
RESUMEN.....	iii
ABSTRACT.....	v
INDICE	vii
INDICE DE FIGURAS.....	x
INDICE DE GRÁFICOS	xi
INDICE DE ILUSTRACIONES.....	xii
INDICE DE TABLAS	xiii
INDICE DE ANEXOS.....	xiv
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I.....	4
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1. Contaminación de los recursos hídricos.....	4
1.2. Antimonio.....	4
1.2.1 Fuentes naturales de Antimonio.....	4
1.2.3 Uso del Antimonio.....	5
1.2.4 Relación del Antimonio en la minería.....	5
1.2.5 Riesgos a la salud según la Organización Mundial de la Salud	5
1.3 Tratamientos para la remoción de Antimonio en aguas naturales y afluentes mineros.....	6
1.4 Adsorción.....	6
1.4.1 Procesos de adsorción	7
1.4.1.1 Generalidades.....	7
1.4.2 Tipos de Adsorción.....	7
1.4.3 Materiales adsorbentes utilizados en el proceso de adsorción.....	8
1.4.4 Espinel Ferrita (F).....	9
1.4.5 Quitosano (Cs)	9
1.4.6 Perlas de Ferrita – Quitosano (PFC).....	10
1.5 Caracterización de materiales adsorbentes	10
1.5.1 Potencial de carga cero (pH_{pzc})	10
1.6 Estudio de Adsorción	10
1.6.1 Estudio de pH.....	10

1.6.2	Estudio de equilibrio	11
1.6.3	Cinética de adsorción	11
CAPITULO II		13
2	METODOLOGÍA	13
2.1	Ubicación de Investigación.....	13
2.2	Desarrollo experimental.....	13
2.2.1	Elaboración de Ferrita	13
2.2.2	Ácido Acético 0.5 M	14
2.2.3	Preparación de Quitosano	14
2.2.4	Preparación del material adsorbente (PFC)	14
2.2.5	Solución madre de Antimonio.....	15
2.2.6	Caracterización del PFC.....	16
2.2.7	Estudio de Adsorción	16
2.2.7.1	Dependencia de pH.....	16
2.2.7.2	Isotermas de adsorción.....	16
2.2.7.3	Cinética de adsorción	16
2.3	Reactivos, materiales y equipos	17
2.3.1	Reactivos	17
2.3.2	Materiales	18
2.3.3	Equipos	18
CAPITULO III.....		19
3	RESULTADOS	19
3.1	Caracterización de las perlas bio-magnéticas.....	19
3.1.1	Potencial de carga cero (pH_{pzc})	19
3.2	Estudio de pH.....	23
2.5.1	Estudio de pH para Sb^{+3}	23
3.3	Estudio de equilibrio	24
3.3.1	Isoterma de Ferrita (F)	24
3.3.2	Isoterma de Quitosano (CS)	25
3.3.3	Isoterma de perlas de ferrita-quitosano (PFC).....	26
3.4	Cinética de adsorción	28
3.4.1	Cinética de Sb^{+3}	28
3.5	Ciclos de Adsorción – desorción	29
CAPITULO IV.....		31

4	CONCLUSIONES	31
	CAPITULO V	32
5	RECOMENDACIONES.....	32
	BIBLIOGRAFIA.....	33
	ANEXOS.....	37

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fotografías PFC a). Vista externa; b). Vista externa SEM; c). Vista segmento SEM.	20
Figura 2. EDX.....	21
Figura 3. Longitud de onda y transmitancia	22

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Potencial de carga cero de las PFC	19
Gráfico 2. Efecto de pH de las PFC para Sb^{+3}	24
Gráfico 3. Isotherma de ferrita para de Sb^{+3}	25
Gráfico 4. Isotherma de Quitosano para Sb^{+3}	25
Gráfico 5. Isotherma de PFC	26
Gráfico 6. Cinética de Sb^{+3} en las PFC	28
Gráfico 7. Adsorción y desorción (Metanol)	29
Gráfico 8. Adsorción y desorción (HCl)	30

INDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Diferencia de adsorción física y química ²⁹	7
Ilustración 2. Diferencias de la adsorción física y química ³⁰	8
Ilustración 3. Tipos básicos de adsorbentes industriales ²⁴	9
Ilustración 4. Modelo no lineal de Langmuir	11
Ilustración 5. Modelo no lineal de Freundlich.....	11

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Análisis elemental mediante EDX (mapeo).....	22
Tabla 2. Resumen de resultados de isotermas para Sb^{+3}	26
Tabla 3. Cuadro comparativo de diferentes materiales adsorbentes.	27
Tabla 4. Resultados de los modelos cinéticos	29

INDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Perlas bio-magnéticas de quitosano-manganeso-ferrita.....	37
Anexo 2. Formación de las perlas mediante el equipo Bomba peristáltica	37
Anexo 3. Perlas secas en la estufa	38
Anexo 4. Lectura de las muestras en el EAA	38
Anexo 5. Estudios de adsorción y desorción	39
Anexo 6. Perlas desintegradas a pH menores a 3	39

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, el interés en la explotación de minerales ha incrementado considerablemente, en consecuencia, la obtención de metales de interés industrial se realiza sin considerar los impactos negativos que afectan el ecosistema, creando así, problemas medioambientales graves e irreversibles como la contaminación de recursos hídricos debido a sus aguas residuales y su alto contenido de metales pesados, tales como: plomo (Pb), mercurio (Hg), cobre (Cu), níquel (Ni), cromo (Cr), talio (Tl), cadmio (Cd), zinc (Zn), aluminio (Al) y entre los más tóxicos tenemos al Sb^{+3} siendo considerado uno de los principales metaloides altamente contaminantes, debido a que su presencia y bioacumulación en organismos vivos generan efectos altamente tóxicos y carcinógenos, por tal razón, éste metaloide es uno de los que encabezan el listado de sustancias químicas peligrosas¹.

El Sb^{+3} es considerado uno de los metaloides que provocan graves estragos a la salud humana y medioambiental a nivel mundial, causado por la acumulación del mismo en aire, aguas y suelos, su presencia puede alterar la composición de los alimentos ya que se lo encuentra con facilidad de forma natural en aguas subterráneas y superficiales².

Con el pasar de los tiempos, debido a los altos volúmenes de contaminación, se han ido aumentando las investigaciones en busca de nuevos métodos, materiales o técnicas para la eliminación o recuperación de los contaminantes en mención, con el propósito de prevenir, mejorar y mantener el ecosistema y a sus habitantes.

Entre las técnicas que son empleadas para la remoción de Sb^{+3} tenemos: coagulación/floculación, intercambio iónico, oxidación, métodos electroquímicos, fitorremediación, biorremediación, biofiltros y adsorción³. El costo de la mayoría de las técnicas mencionadas anteriormente es elevado en comparación con la adsorción, quien presenta una serie de ventajas, entre ellos su proceso es más fácil, y los materiales que se utilizan en el mismo son de bajo costo, eficientes y también amigables con el medio ambiente⁴.

Entre los diferentes tipos de adsorbentes tenemos a los lignocelulósicos, biomasas, polímeros, zeolitas, alginatos, nano-magnéticos, quitosano, entre otros⁵. El quitosano es un biopolímero producido por desacetilación de la quitina que se halla presente en el exoesqueleto de los crustáceos⁶ y que se emplea como adsorbente en la remoción de metales pesados presentes en las aguas residuales o para el tratamiento del agua, también

es uno de los materiales más importantes y con grandes aportes a la investigación debido a la amplia variedad de modificaciones que se le pueden realizar.

Por otra parte, la espinel ferrita es un material que debido a su magnetización de saturación alta y buena estabilidad química, permite combinarse con otros materiales y formar otros nuevos como: perlas de quitosano⁷, algas marrones⁸, arena de cuarzo recubierta con Fe_3O_4 y óxido de grafeno (QFGO) ⁹, nanopartículas magnéticas modificadas con hematita¹⁰, ChiFer (III) ¹¹, quitosano de nanotitania¹², piedra pómez cruda¹³, piedra pómez modificada con quitosano verde¹³, cáscara de judías verdes¹⁴, quitosano limpio¹¹, espinel ferrita, entre otros.

La provincia de El Oro, está ubicada al suroeste del Ecuador, y es considerada como una de las provincias con mayor recurso minero, en los cuales se destacan las zonas como Portovelo y Zaruma, estas tienen grandes antecedentes mineros, no obstante, en el desarrollo de sus actividades mineras han descuidado la parte ambiental, generando afluentes contaminados por acumulación de metales pesados, como: CN^- , Hg, Pb, As, Sb, entre otros, siendo considerado el Sb como uno de los metales que encabezan el listado de sustancias químicas peligrosas con mayor riesgo de contaminación al ecosistema. Por tal razón el objetivo del presente trabajo experimental es la elaboración de perlas de ferrita quitosano (PFC) como material adsorbente para la remoción de Sb^{+3} en aguas sintéticas.

OBJETIVOS

Objetivo General

- Desarrollar perlas bio-magnéticas a partir de quitosano-manganeso-ferrita aplicado a la remoción de antimonio en fase acuosa como producto del proceso minero.

Objetivo Específico

- Elaborar y caracterizar las PFC.
- Comparar la capacidad de adsorción de las PFC respecto a la F y CS mediante los modelos matemáticos no lineales de Freundlich y Langmuir.
- Determinar la velocidad de reacción mediante cinética de adsorción de Sb^{+3} en las PFC.
- Comprobar la reutilización de las PFC mediante el proceso de desorción.

CAPITULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Contaminación de los recursos hídricos

La realidad actual de la contaminación de los recursos hídricos se ha transformado en un problema visible y monótono; provocado por actividades humanas, principalmente el desecho de aguas servidas, las mismas que son expulsadas sin ningún tratamiento adecuado. Las más relevantes y que tienen mayor impacto provienen de actividades como: Minería, petrolera, sector industrial, entre otros¹⁵.

1.2. Antimonio

El antimonio es un metaloide, plateado, blanco, frágil, sólido cristalino que exhibe una mala conductividad de electricidad y calor¹⁶, con símbolo Sb, masa atómica de 121.75 ubicado en el grupo 15 en los elementos de la tabla periódica, firme a 25°C y en altas temperaturas desprende vapor blanquecino e intenso¹⁷.

El Sb puede presentarse en cuatro estados de oxidación, Sb (V, III, 0, -III). Sb (III) se estima que es diez veces más tóxico que el Sb (V)⁸.

1.2.1 Fuentes naturales de Antimonio

El antimonio se puede encontrar en diferentes combinaciones en las zonas mineras, aunque hay poca información sobre la transformación y traslado de Sb en distintos compartimientos ambientales¹⁷.

Las combinaciones mencionadas anteriormente se presenta en forma de Estibnina Sb_2S_3 , Kermesita Sb_2S_2O y Senarmontita Sb_2O_3 , esta variedad de compuestos se encuentran en los minerales de cobre (Cu), plata (Ag) y plomo (Pb), a su vez el Sb es un componente de carbón y petróleo¹⁷.

1.2.2 Especiación química del Antimonio

Existe cuatro estados de oxidación de antimonio, (3,5,0,-3), y en soluciones acuosas se presenta en estado de oxidación (+3, +5). La simulación dada descifra la abundancia relativa de las especies Sb (III, V) en aguas óxicas y anóxicas, basadas en los mejores datos termodinámicos disponibles en la actualidad, mostraron que $Sb(OH)_6^-$ está presente en aguas óxicas, mientras que el $Sb(OH)_3^0$ está en aguas anóxicas¹⁸.

La especie hidrolítica de Sb (V), $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, es dominante a valores superiores de $\text{pH} > \sim 2.5$ en condiciones óxicas

1.2.3 Uso del Antimonio

El antimonio se utiliza como una aleación de endurecimiento para el plomo, en especial en las pilas de almacenamiento y cables, soldaduras tubos plegables y papel de aluminio, lamina y tubo, tecnología de semiconductores y la pirotecnia; tiene suma importancia en fines medicinales como, por ejemplo, Tartrato de potasio antimonio (ATP)¹⁹.

También se utiliza en pilas termoeléctricas y para ennegrecimiento de hierro o revestimientos, los compuestos que contienen Sb se aplica en materiales para refrigeradores, aire acondicionado, aerosoles y pinturas¹⁹.

1.2.4 Relación del Antimonio en la minería

La coexistencia de Antimonio (Sb) en la extracción y la fundición de aguas residuales es motivo de gran preocupación en estos últimos años. Debido a su carcinogenicidad, los niveles máximos de contaminación del Sb en aguas residuales están limitados a 100 ug/L y 300 ug/L (Estándares de emisión de contaminantes para las industrias de estaño, antimonio y mercurio)²⁰. Sin embargo, este límite de descarga sigue siendo un desafío debido a la falta de absorbentes efectivos y los resultados inconsistentes entre las pruebas a escala de laboratorio y el tratamiento en el sitio²⁰.

1.2.5 Riesgos a la salud según la Organización Mundial de la Salud

A nivel mundial la concentración de antimonio en aguas naturales no contaminadas suele ser inferior a 1 ug / L. El Sb más natural en aguas dulces proviene de la erosión de las rocas y la escorrentía del suelo¹⁸.

Hay excepciones a bajas concentraciones, en aguas naturales, son las aguas termales donde las concentraciones se puede exceder los 500 mg/L, aunque las probabilidades de estas, son muy bajas¹⁸.

Algunos de los organismos reguladores en el mundo ponen límites rigurosos al contenido de Sb en el agua potable, ya que es etiquetado como sustancia peligrosa; el estándar de agua potable de la Organización Mundial de la Salud es de 20 ug / L¹⁸.

1.3 Tratamientos para la remoción de Antimonio en aguas naturales y afluentes mineros.

El hombre se ha desempeñado fuertemente en el área minera dejando en descuido el control ambiental, de tal manera que sus actividades generan diferentes tipos de desechos líquidos, entre ellos, Sb^{+3} que aporta negativamente a la concentración de metales pesados en cuerpos hídricos cercanos³. Por tal razón, existen diferentes métodos aplicados ya en la actualidad y con proyección a la mejoría para la eliminación del Sb^{+3} que sean amigables para el medio ambiente, de manera que cumpla con todos los parámetros y normativas establecidas por una entidad ambiental.

Métodos empleados para la remoción de Sb^{+3} ²¹.

- Coagulación/Floculación
- Intercambio Iónico
- Oxidación
- Métodos electroquímicos
- Fitorremediación, biorremediación y biofiltros
- Adsorción²¹.

1.4 Adsorción

El proceso de adsorción ocurre mientras que las moléculas adsorbentes no están completamente saturadas con el adsorbato. Después de la saturación, el adsorbato se puede desechar después de la estabilización, lo que aumenta los costos del proceso de adsorción. Por lo tanto, la desorción o la regeneración del material adsorbente debe considerarse²².

La adsorción se conoce como el método más eficaz y económico para el tratamiento de aguas residuales de metales pesados. Este proceso ofrece flexibilidad en el diseño y la operación, y en muchos casos, producirá efluentes tratados de alta calidad. La adsorción es a veces reversible, los adsorbentes pueden regenerarse mediante un proceso de desorción adecuado²³.

1.4.1 Procesos de adsorción

1.4.1.1 Generalidades

La importancia tecnológica, medioambiental y biológica de adsorción nunca puede estar en duda. Sus aplicaciones en las prácticas en industrias y la protección del medio ambiente son de suma importancia²⁴.

Este proceso de adsorción se considera como la técnica adecuada para eliminar los iones metales pesados del agua, debido a su capacidad de separar los contaminantes^{25, 26 ,27}.

El rendimiento de este proceso depende del tipo de adsorbente, sus características físicas como la partícula y tamaño de poro, la fase de proceso como la temperatura, la concentración inicial y dosis. Incluso a concentraciones muy bajas, bajo consumo de energía además la eficiencia de adsorción es alta en la eliminación de metales a partir de soluciones²⁸.

1.4.2 Tipos de Adsorción

1.4.2.1 Adsorción Física

Se conoce también como fisisorción, el sólido adsorbe todas las moléculas de dicho fluido mediante las fuerzas de vulnerabilidad, de algunos tipos como²⁹:

- Dispersivo
- Dipolar o interacciones de Van der Waals.

1.4.2.2 Adsorción Química

Se conoce como quimisorción, se vuelve resistente cuando comprende la unión de la reacción química entre el adsorbato y el adsorbente²⁹.

1.4.2.3 Diferencia de adsorción física y química

Ilustración 1.Diferencia de adsorción física y química²⁹

FISISORCIÓN	QUIMISORCIÓN
<ul style="list-style-type: none"> • Se produce en dos tipos la adsorción por mono y multicapa. • Entalpia de adsorción similar en la de calor de licuefacción: 10-20 KJ mol⁻¹ • No especificado: Ocupa en cualquier lugar en sistema sólido o gas. • Es exotérmica. • Proceso reversible, permanece la identidad del adsorbato. 	<ul style="list-style-type: none"> • Se produce solo en un tipo de monocapa la adsorción. • Entalpia de adsorción característica de una reacción química. 40 KJ mol⁻¹ • Especifico • Exotérmica y endotérmica • Proceso reversible o irreversible, se transforma su estructura química en el adsorbato

1.4.2.4 Propiedades de la adsorción física y química

Se menciona algunas diferencias de la adsorción física y química.

Ilustración 2. Diferencias de la adsorción física y química³⁰.

ALGUNAS MENCIONADAS:	ADSORCIÓN FÍSICA	ADSORCIÓN QUÍMICA
<ul style="list-style-type: none"> • Adsorbente • Adsorbato • Intervalo de temperatura • Entalpia de adsorción • Velocidad, energía de activación (E) • Recubrimiento • Reversibilidad 	<ul style="list-style-type: none"> • Sólidos en su totalidad • Gases en su totalidad por debajo de la temperatura crítica • Bajas temperaturas • Normalmente baja • Muy rápida, E muy pequeña • Puede darse en multicapa • Reversible en extremo 	<ul style="list-style-type: none"> • Ciertos sólidos • Algunos gases químicamente reactivos • Altas temperaturas • Ascendente del orden de una entalpia de reacción • Activada, E elevada. No activada, E pequeña • Monocapa • Irreversible

1.4.3 Materiales adsorbentes utilizados en el proceso de adsorción

Estos materiales adsorbentes pueden tener una extensa gama de formas químicas y estructuras de superficie geométricas. Esto se reduce en la variedad de las aplicaciones de la industria o en las prácticas de laboratorio²⁴.

Ilustra

ción 3. Tipos básicos de adsorbentes industriales²⁴.

Adsorbentes de carbono	Adsorbentes minerales	Otros adsorbentes
<ul style="list-style-type: none">• Carbonos activos• Fibra de carbonos activadas• Tamices de carbono moleculares• Microperlas de mesocarbono• Fullerenos• Heterofullerenos• Nanomateriales carbonosos	<ul style="list-style-type: none">• Geles de sílice• Alúmina activada• Óxidos de metales• Hidroxidos de metales• Zeolitas• Minerales de arcilla• Arcillas apiladas• Heteroestructuras porosas de arcilla• Nanomateriales inorganicos	<ul style="list-style-type: none">• Polímeros sintéticos• Adsorbentes compuestos: Mineral complejo-carbono, sorbentes mixtos.

1.4.4 Espinel Ferrita (F)

Durante los últimos años, la SF se ha convertido en objeto de estudio de varias investigaciones, en consecuencia se descubrió una variedad de aplicaciones en: áreas industriales, tecnológicas, medicas⁶ y como material adsorbente en la remoción de metales para tratamientos de agua debido a su alta capacidad magnética⁶, buena estabilidad química, área de superficie altamente específica y sitios activos de superficie⁶.

La SF puede variar en su estructura cristalina dependiendo de su ordenamiento magnético, se clasifican en: granate ($M_3Fe_5O_{12}$), hexagonal ($MFe_{12}O_{19}$) y espinel ($MFe_{12}O_4$), donde M puede ser Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn^{31,32}.

1.4.5 Quitosano (CS)

En la actualidad, el quitosano es un polímero natural comprometedor en el área de la remediación ambiental debido a su cinética de adsorción rápida, renovabilidad, baja toxicidad, biocompatibilidad y biodegradación³³.

Este biomaterial, cuenta con un costo relativamente bajo en comparación con los adsorbentes inorgánicos, puesto que se lo obtiene a partir de la desacetilación de la quitina

presenten en el exoesqueleto o caparazón de los crustáceos, los mismos que se los puede encontrar como desechos en las industrias camaroneras, entre otros⁶.

Entre sus propiedades se encuentra su estructura molecular, la misma que permite modificaciones mecánicas o químicas, también posee propiedades antimicrobianas, antiácidas y adsorbente de iones metálicos, características que favorecen la aplicación de éste biomaterial en diferentes áreas³⁴. Industria alimenticia (preservativo o aditivo), agricultura (fertilizante), tratamiento de aguas (remoción de metales), entre otros.

En el tratamiento de aguas se lo emplea como floculante, coagulante, así también en la industria minera como adsorbente en la remoción de metales y surfactantes presentes en los cauces de aguas residuales³⁴. Debido a la presencia de grupos amino presentes en su estructura, cualidad que le permite reaccionar inmediatamente con cationes metálicos por medio de la quelación por el par de electrones libres o por atracción electrostática en soluciones ácidas³⁵.

1.4.6 Perlas de Ferrita – Quitosano (PFC)

A partir de características de materiales adsorbentes anteriormente citados, se puede asumir que la hibridación de estos dos adsorbentes generará buenos aportes a la ciencia, tal como lo hicieron^{11,7}, quienes combinaron quitosano con hierro (III) para la eliminación de Sb^{+3} en soluciones acuosas, obteniendo una capacidad de adsorción de 98.68 mg/g y 36.2 mg/g respectivamente. Por tal motivo, el presente trabajo experimental aplicó quitosano modificado con espinel ferrita ($MnFe_2O_4$) para la remoción de Sb^{+3} presentes en aguas residuales de minería.

1.5 Caracterización de materiales adsorbentes

1.5.1 Potencial de carga cero (pH_{pzc})

Se define como potencial de carga cero, al valor de pH en el que la superficie del adsorbente es neutra debido a la carga total de partículas presentes en el material³⁶.

1.6 Estudio de Adsorción

1.6.1 Estudio de pH

Un estudio esencial para el proceso de adsorción para los metales en distintos adsorbentes, son los iones hidrógenos que constituye en un adsorbato vigorosamente competitivo³⁷.

1.6.2 Estudio de equilibrio

Comúnmente llamado como isotermas de adsorción, especifica el enlace entre la unión del adsorbato/adsorbente, en la cual se obtiene información destacada de la capacidad del adsorbente³⁸.

1.6.2.1 Isoterma de Langmuir

El modelo de isoterma de Langmuir proporciona la capacidad de absorción del sorbente³⁹, se aplicó a la quimisorción, pero con algunas restricciones a la fisorción. Estos estudios de la adsorción de gases por superficies condujeron a la formulación de un tratamiento general de la cinética de reacción en las superficies²⁴.

Ilustración 4. Modelo no lineal de Langmuir

Modelo No lineal de Langmuir:	Donde:
<ul style="list-style-type: none">$q_e = \left(\frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \right)$	<ul style="list-style-type: none">q_{\max} es la cantidad máxima metal / peso de biomasa (mmol / g), b es la afinidad de los sitios de unión (L / mmol), C_e es la concentración del metal (mmol / L)

1.6.2.2 Isoterma de Freundlich

El modelo de isoterma de Freundlich es un proceso de adsorción de multicapa con diferentes energías de adsorción, reportan la adsorción sobre una superficie heterogénea^{40, 37}.

Ilustración 5. Modelo no lineal de Freundlich

Modelo No lineal de Freundlich:	Donde:
<ul style="list-style-type: none">$q_e = K_F C_e^{1/n}$	<ul style="list-style-type: none">K_f es el indicador de la capacidad de adsorción, n es la intensidad de adsorción, C_e es la concentración del metal.

1.6.3 Cinética de adsorción

La cinética está presente en la medición de la velocidad (V), para llegar al proceso de adsorción, previamente se debe obtener las concentraciones de la muestra en este caso el analito desde el inicio hasta el fin del tiempo de contacto, con los resultados a conseguir se puede destacar si la cinética es de primer orden o segundo orden⁴¹.

1.6.3.1 Modelo cinético Pseudo – primer orden

Se describe mediante el modelo matemático de Lagergren, quien determina la adsorción los sólidos disueltos en la fase líquida, es uno de los principales modelos de primer orden que utiliza la capacidad de adsorción para poder conceptualizar la cinética del proceso⁴², la ecuación es la siguiente:

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

q_t y q_e: Capacidad de adsorción en equilibrio – tiempo (t), ($\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$).

k: Pseudo de primer orden, constante de velocidad, ($\frac{\text{g}}{\text{mg}} * \text{min}$)²⁹.

1.6.3.2 Modelo cinético Pseudo – segundo orden

Se puede describir el modelo designado por Ho y Macky, “asume que la etapa limitante es el mecanismo de adsorción y no la transferencia de masa”⁴², se muestra a continuación la ecuación al modelo de pseudo segundo orden:

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + kq_e t} \quad (2)$$

q_e: Capacidad de adsorción- equilibrio

k: Constante de velocidad de adsorción del Pseudo-segundo orden $\frac{\text{g}}{\text{mg}} * \text{min}$

q_t: Cantidad del soluto adsorbido ($\frac{\text{mg}}{\text{g}}$) en el tiempo *t*

t: Tiempo (*min*)⁴²

CAPITULO II

2 METODOLOGÍA

2.1 Ubicación de Investigación

La presente investigación fue realizada en las instalaciones de la Universidad Técnica de Machala, en el laboratorio de Calidad Ambiental.

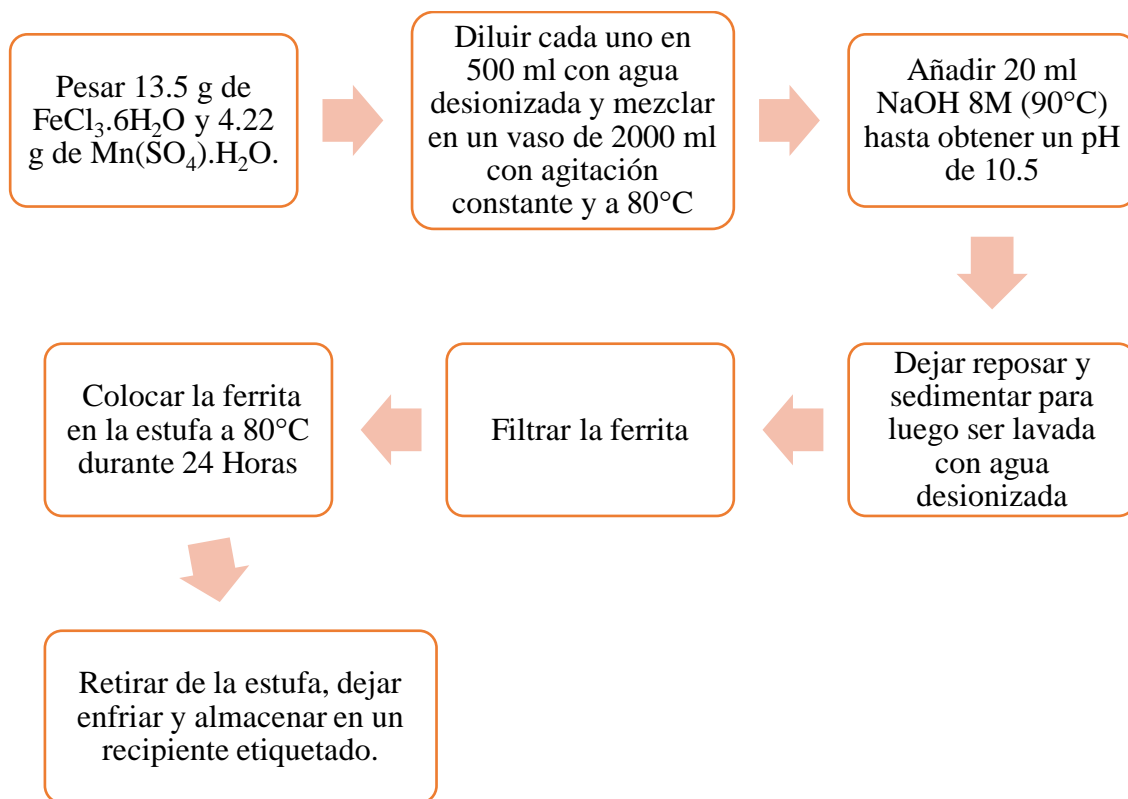
2.2 Desarrollo experimental

2.2.1 Elaboración de Ferrita

Para la preparación de ferrita, se pesó 13.5 g de cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para diluir en 500 ml de agua destilada, de la misma manera se procede a pesar 4.22 g de sulfato de manganeso ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) al mismo volumen antes mencionado. Una vez preparadas ambas disoluciones se procede a mezclar en un vaso de precipitación de 2000 ml, colocarlo en la plancha de agitación y calentamiento, teniendo en cuenta que la solución se mantenga a una temperatura constante de 80°C dejando en agitación por hora y media. Mientras la solución se encuentra en agitación y estable en la temperatura indicada, proseguir con la preparación del hidróxido de sodio (NaOH) a 8 M y calentar la misma a 90°C , cuando llegue a la temperatura deseada colocar 20 ml de ésta y vaciarla en la solución con Cloruro férrico y Sulfato de manganeso con la finalidad de ajustar el pH a 10.5, si en caso el pH no es el requerido ajustar el mismo con agua acidulada o hidróxido de sodio, una vez estabilizado el pH dejar que el mismo se mantenga en calentamiento a 80°C durante 2 horas.

Transcurrido el tiempo indicado, apagar la plancha de agitación con calentamiento, retirar el vaso con la solución y dejar enfriar para que éste sedimente. Luego de la sedimentación, se procede a lavar varias veces con agua desionizada hasta que el agua este un poco más clarificada. Finalmente, la solución se filtra en embudos de vidrio con papel filtro para luego ser colocados en la estufa a 80°C durante 24h, transcurrido el tiempo retirar de la estufa, triturar en un mortero y guardar en un recipiente etiquetado. El Diagrama 1 muestra el proceso de obtención de ferrita utilizado en la presente investigación.

Diagrama 1. Flujo del proceso de la preparación de ferrita



2.2.2 Ácido Acético 0.5 M

Con ayuda de una bureta medir 7.2 ml de ácido acético glacial para diluir en un balón volumétrico de 250 ml. De tal forma queda preparado 250 ml de ácido acético a 0.5 M, el mismo que se empleará posteriormente para la disolución de quitosano.

2.2.3 Preparación de Quitosano

A este polímero se lo debe preparar el mismo día que se vayan a realizar las PFC.

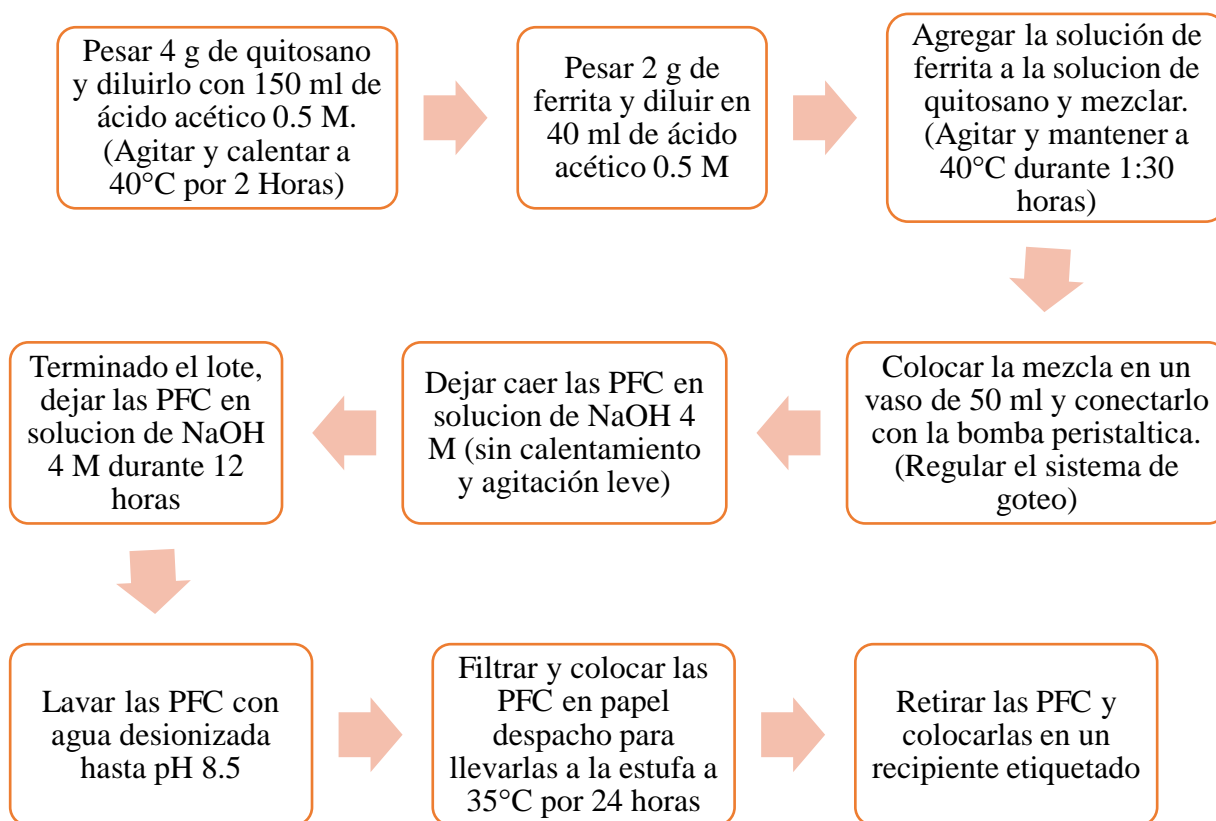
Se inicia pesando 4 g de quitosano y colocarlo en un vaso de precipitación de 250 ml para diluirlo con 150 ml de ácido acético 0.5 M y colocarlo en la plancha de agitación con calentamiento a 40°C durante 2 horas, hasta formar una solución homogénea.

2.2.4 Preparación del material adsorbente (PFC)

La elaboración de las PFC, parte del quitosano preparado previamente en forma homogénea, más, la adición de 2 g ferrita diluidas en 40 ml de ácido acético 0.5 M, estos dos reactivos se mezclan y se colocan en la plancha de agitación con calentamiento durante hora y media, teniendo en cuenta de no sobrepasar los 40°C para evitar la degradación del quitosano. Transcurrido el tiempo establecido, se transfiere la solución a un vaso de precipitación de 50 ml para que éste sea la fuente de materia prima en la bomba

peristáltica, regular el sistema de goteo y la altura apropiada para obtener perlas completamente redondas y éstas deben caer en una solución de NaOH 4 M con agitación para evitar deformación de las mismas o que se formen “cola” en las PFC. Terminada la preparación de las PFC se deja reposar en solución de NaOH 4 M en un vaso de precipitación de 1000 ml por 12 horas. Al siguiente día lavar las PFC para eliminar el exceso de NaOH y llevar a un pH de 8.5 para luego ser distribuidas en papel despacho y poderlas llevar a la estufa a una temperatura de 40°C por 24 horas, procurando que las PFC no se hallen aglomeradas si no totalmente esparcidas para impedir que éstas se peguen.

Diagrama 2. Flujo del proceso de preparación del material adsorbente.



2.2.5 Solución madre de Antimonio

Se pesa 2.74 g de $C_8H_{10}K_2O_{15}Sb_2$ para llevar a una solución de 1000 ppm a un volumen de 1000 ml, luego se la somete a calentamiento y se le agrega HNO_3 5 M para tornar la solución blanquecina en un tono cristalino.

2.2.6 Caracterización del PFC

2.2.6.1 Potencial de carga cero – pH_{pzc}

Para determinar el pH_{pzc} se prepararon soluciones de ClNa a diferentes pH tales como: 1, 3, 5, 7, 9 y 11, las muestras fueron por triplicado con dosificación de 1 g de material adsorbente / 1 L de solución, para luego agitar (200 rpm) durante 24 horas, transcurrido el tiempo establecido, realizar lecturas de pH para identificar la variación del mismo.

2.2.7 Estudio de Adsorción

2.2.7.1 Dependencia de pH

Para iniciar el estudio de pH, se realizan pruebas preliminares a diferentes concentraciones (50, 100 y 200 ppm) considerando el resultado de dosificación realizadas a las PFC con el objetivo la mejor capacidad de adsorción y comportamiento del material.

Luego de haber obtenido todos los resultados de las pruebas preliminares, se procede a realizar los estudios por triplicados a la solución de Sb^{+3} a diferentes pHs, que van desde pH 1 hasta pH 12, las mismas que se trabajaron bajo las siguientes condiciones: dosis de 1 g/L, concentración inicial de 50 ppm para el metal de estudio (Sb^{+3}) y agitación constante de 200 rpm por 24 horas. Para finalizar este análisis, se procede a leer el pH final a cada muestra y finalmente se filtra para continuar con la lectura en el espectrofotómetro de adsorción atómica (EAA).

2.2.7.2 Isotermas de adsorción

Éste estudio fue aplicado para 3 materiales adsorbentes (F, CS y PFC) las cuales fueron analizadas bajo las siguientes condiciones en experimentación por triplicado para Sb^{+3} : concentraciones iniciales que van desde 5 hasta 300 ppm, dosis 1 g/L, pH óptimo de 3.5, agitación constante de 200 rpm y tiempo de contacto de 24 horas a temperatura de laboratorio (24°C). Para concluir con este análisis se procede a filtrar las muestras y posteriormente realizar las lecturas en el EAA

, para analizar los resultados mediante los modelos matemáticos no lineales de isotermas de adsorción Freundlich y Langmuir.

2.2.7.3 Cinética de adsorción

Este análisis empieza con la adición de las PFC respetando la dosificación de 1 g/L a la solución de Sb^{+3} bajo las siguientes condiciones: 50 ppm a pH óptimo 3.5 con agitación constante (200 rpm) durante 12 horas en las mismas que tomaron muestras en intervalos de tiempos que oscilan entre 3 a 60 minutos, para luego ser filtradas y posterior ser leídas

en el EAA, para finalmente analizarlas con los modelos cinéticos pseudo primer y segundo orden.

2.2.8 Adsorción y Desorción

Durante este análisis es importante controlar las condiciones de trabajo, para lo cual se procedió a preparar la solución de Sb^{+3} 25 ppm a pH 3.5 en un volumen de 1000 ml y también se prepararon varias soluciones (NaOH, HCl 50°C, EDTA, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH) como eluyente (manteniendo las condiciones de pH) para los respectivos estudios de desorción, con el propósito de determinar cuál es el mejor eluyente en el proceso.

El proceso inicia con el primer ciclo, que consiste en pesar 0.025 g PFC y agregar 25 ml de la solución Sb^{+3} 25 ppm, esto por duplicado, para después ser colocados en agitación a 200 rpm por 24 horas. Transcurrido el tiempo, se procede a filtrar las PFC guardando 10 ml de solución filtrada en un tubo de ensayo, el mismo que será empleado para realizar las lecturas en el EAA, mientras que, las PFC se las lava con un poco de agua desionizada y después se las coloca en nuevos frascos etiquetados con 25 ml de eluyente para la desorción y se las deja en agitación nuevamente por 24 horas. Este proceso culmina cuando las PFC se saturan, cabe mencionar que un ciclo lo conforman 24 horas de adsorción y 24 horas de desorción.

2.3 Reactivos, materiales y equipos.

2.3.1 Reactivos

- Tartrato de antimonio y potasio ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2$).
- Cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Sulfato de manganeso ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Hidróxido de sodio (NaOH) 4 M, 8 M
- Quitosano (CS)
- Ácido Acético (CH_3COOH) 0.5 M
- Cloruro de sodio analítico (NaCl) 0.01 N
- Ácido nítrico concentrado (HNO_3) 64 %
- Estándar de Arsénico 1000 ppm
- Agua destilada
- Agua desionizada

2.3.2 Materiales

- Bata de laboratorio
- Guantes desechables
- Mascarilla desechable
- Papel filtro liso
- Embudos de vidrio
- Soporte para embudos
- Vasos de precipitación de 50 ml, 150 ml, 500 ml, 1000 ml, 2000 ml.
- Balón volumétrico de 25 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml.
- Parafina
- Frascos ámbar para reactivos de 500 ml, 1000 ml.
- Frascos con tapa para muestras de 30 ml.
- Piseta
- Varillas de agitación
- Espátula
- Tubos de ensayo para 10 ml.
- Bureta
- Termómetro
- Lunas de reloj
- Papel de despacho
- Micro pipetas de 10 ul, 100 ul, 1000 ul.
- Probetas
- Agitadores magnéticos

2.2.3 Equipos

- Plancha de agitación (CIMAREC)
- Estufa (MEMMERT VN6400 4051785)
- Potenciómetro (METTLER TOLEDO)
- Bomba peristáltica (PHARMACIA LKB PUMP P1)
- Centrifuga (CLAY ADAMS 105160)
- Balanza analítica (SHIMADZU AUX 220)
- Espectrofotómetro de adsorción atómica (SHIMADZU AA6300)
- Incubadora (BJPX-Boise)

CAPITULO III

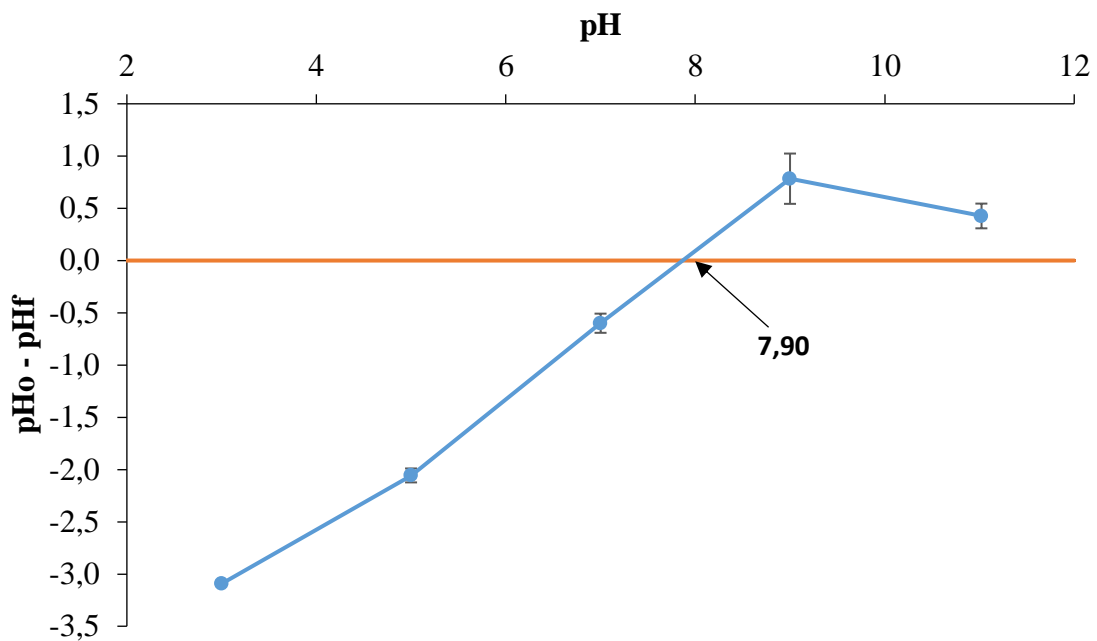
3 RESULTADOS

3.1 Caracterización de las perlas bio-magnéticas

3.1.1 Potencial de carga cero (pH_{pzc})

Para los análisis del potencial de carga cero del material adsorbente (PFC) se necesita preparar una solución de NaCl 0.01 N en rangos de pH que van desde 1 a 11, de manera que el punto o intersección donde se corta la línea, indica el pH_{pzc} de las PFC. Para una mejor comprensión se lo demuestra en el siguiente gráfico.

Gráfico 1. Potencial de carga cero de las PFC



Condiciones: dosis: 1 g/L, agitación: 200 rpm, tiempo de contacto: 24 horas, temperatura: laboratorio (25 °C).

Un dato muy importante es considerar que las PFC al contacto con la solución a un pH inferior a 3, inmediatamente se destruyen, de manera que no se las tomará en consideración al momento de analizar sus resultados.

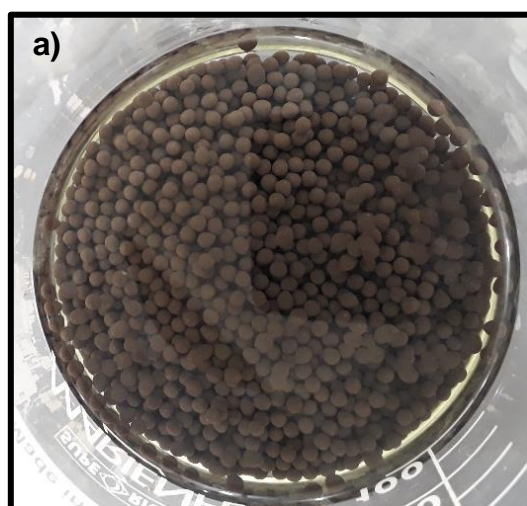
En base a la gráfica 1, se puede identificar que el potencial de carga cero de las PFC es de 7.90, asimismo éste se lo puede comparar con otros resultados obtenidos de diferentes materiales adsorbentes, tal es el ChiFer con 7.41¹¹. Con estos resultados se puede atribuir

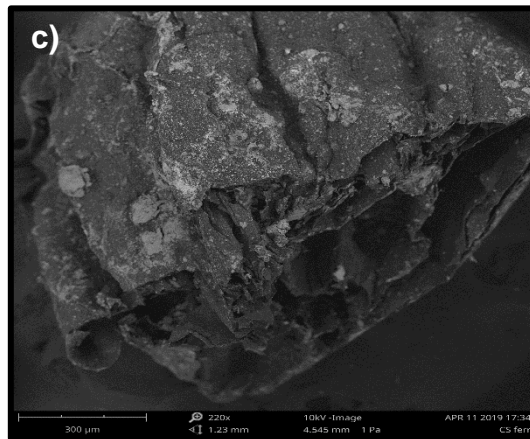
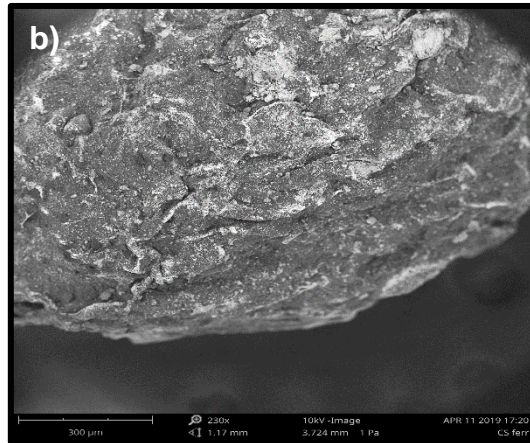
que las PFC tienen un comportamiento catiónico a pH ácidos, neutros cerca a pH 7 y si comporta aniónico a pH alcalino.

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para poder identificar la estructura y morfología de las PFC, se realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 1 a) se demuestra las perlas de estructura esférica y uniforme, con un tamaño de 0.7853 mm^2 y b), es posible observar la estructura esférica, poco rugosa en su superficie externa, el tamaño de partícula promedio (pp) fue de $5548.97 \text{ }\mu\text{m}$ ($100 < \text{pp} < 1050 \text{ }\mu\text{m}$), en la figura 1 c) se muestra un corte transversal de las PFC, de manera que se aprecia la morfología interna, que presenta altos grados de rugosidad y porosidad en diferentes tamaños de poros, los mismos que no se encuentran repartidos uniformemente, el ancho de las grietas varía desde $457 - 1666 \text{ }\mu\text{m}$. Esta configuración probablemente favorece el transporte de líquidos y, en consecuencia, puede facilitar la transferencia de masa de las especies de Sb iónicas a través de las PFC.

Figura 1. Fotografías PFC a). Vista externa; b). Vista externa SEM; c). Vista segmento SEM.

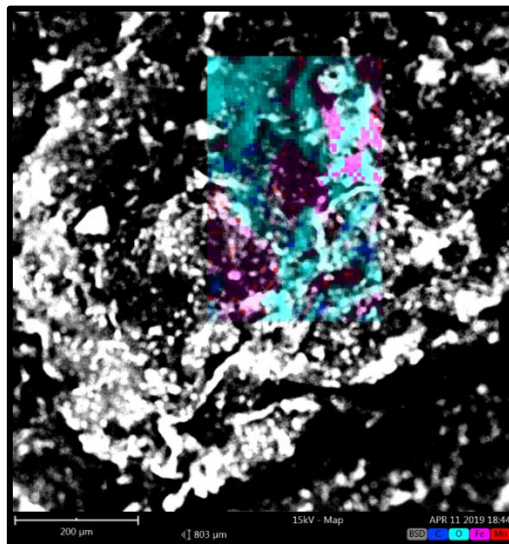




3.1.3 Energía de dispersión de rayos X (EDX)

En la Figura 2, se refleja el estudio de un análisis elemental para determinar los elementos que existen en las PFC.

Figura 2. EDX



FOV: 803 μm, Mode: 15kV - Map, Detector: BSD Full

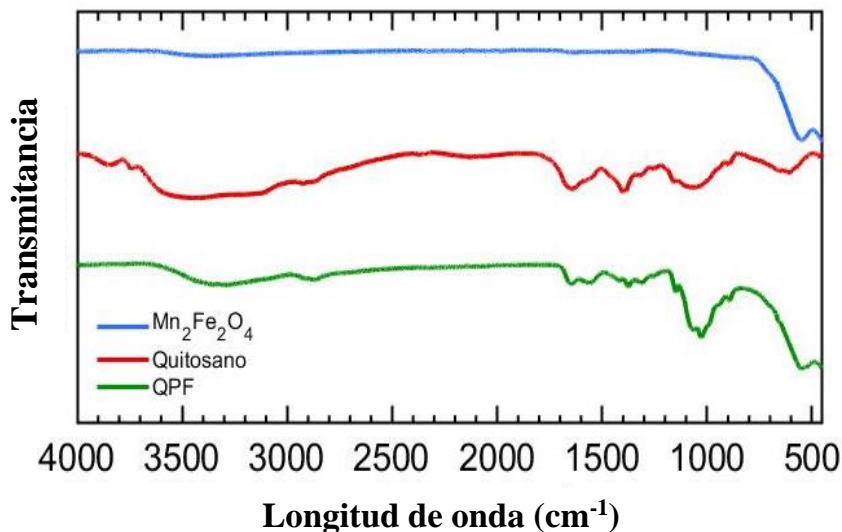
En la tabla 1, se puede apreciar la composición de las PFC, destacando al Fe (morado) y Mn (rojo), la cual demuestra la presencia de ferrita en las PFC, mientras que la presencia de C, O corresponde a la presencia de CS y el O. En términos generales el mapeo elemental de superficie indica la incorporación de Ferrita en las perlas de quitosano.

Tabla 1. Análisis elemental mediante EDX (mapeo)

Número de elemento	Símbolo de elemento	Nombre del elemento	Concentración atómica	Concentración Peso
6	C	Carbono	50.93	34.19
8	O	Oxígeno	39.15	35.02
26	Fe	Hierro	6.69	20.87
25	Mn	Manganeso	3.23	9.92

3.1.4 Infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

Figura 3. Longitud de onda y transmitancia



La absorción de luz infrarroja o IR es una técnica que permite identificar la presencia de grupos funcionales (compuestos orgánicos e inorgánicos) que componen el material adsorbente.

Dentro del análisis FTIR, se realizó los estudios con un rango de longitud de onda entre 480 a 4000 cm^{-1} para tres materiales adsorbentes, F, CS y PFC. Para los estudios de F se

identificó un pico de 490 y 540 cm^{-1} y estos corresponden a la vibración intrínseca de coordinación octaédrica y tetraédrica en los iones Mn^{+2} y Fe^{+3} , los mismos que confirman la presencia estructural de la espinela^{43,44}.

Para el estudio de CS se observó un rango de longitud entre 1287 a 1391 cm^{-1} que involucro (CH_2), (CH), (OH) y las relacionadas a (C-O-C), (C-OH), (C-CH_2), (CH), (CH_2) y (CH)₃, en el rango de 1089 a 1115 cm^{-1} , así mismo se observó el pico 1591 cm^{-1} que pertenecía a la vibración (NH_2), esto quiere decir que está relacionado con la acetilación parcial del grupo NH_2 del quitosano¹¹. De acuerdo a¹¹, la longitud de onda 1405 cm^{-1} a deformaciones simétricas de CH_3 en grupos N-acetilo. La señal detectada a 1259 cm^{-1} está relacionado con las vibraciones de flexión OH. Se observó banda característica de polisacáridos, relacionadas con la presencia de anillos de glucopiranososa en la estructura de la macromolécula de quitosano, a 1151 cm^{-1} , 1065 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} .

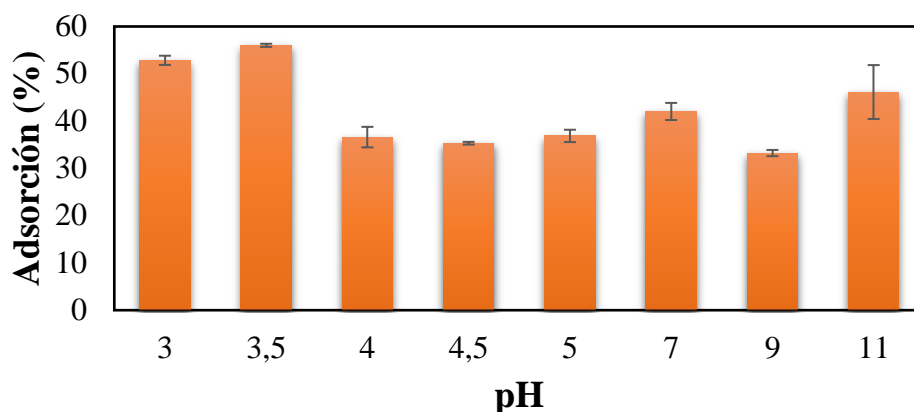
3.2 Estudio de pH

El Sb^{+3} se encuentra presente en las aguas residuales de las industrias, las mismas que se hallan acumuladas en diferentes compuestos químicos, las especies se podrían captar mediante las PFC, éstas pueden ser tanto negativas como positivas: $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$, $\text{Sb}(\text{OH})^{+2}$.

2.5.1 Estudio de pH para Sb^{+3}

Para el análisis de dependencia o estudio de pH se realizaron pruebas en rangos de 1 a 11, también cabe mencionar que las PFC al contacto con soluciones ácidas (pH inferior a 3) se destruyeron instantáneamente, por tal razón, en la gráfica 2 y 3 se reflejan los resultados de la presente experimentación después de la lectura en el EAA donde se demostró que las PFC en soluciones de Sb^{+3} con una concentración inicial de 50 ppm, dio como pH óptimo 3.5 y se obtuvo un porcentaje de adsorción de 56.012 %, mientras que a pH 3 bordeaba un valor de 52,84%.

Gráfico 2. Efecto de pH de las PFC para Sb^{+3}



Condiciones: dosis: 1 g/L, agitación: 200 rpm, tiempo de contacto: 24 horas,
temperatura: laboratorio (25 °C), concentración inicial: 50 ppm.

En otras investigaciones realizadas con diferentes materiales adsorbentes (ChiFer, QFGO, MNP@hematite) para Sb^{+3} , pH 6¹¹, pH 3-9⁴⁵ y pH 4-9⁴⁶ respectivamente.

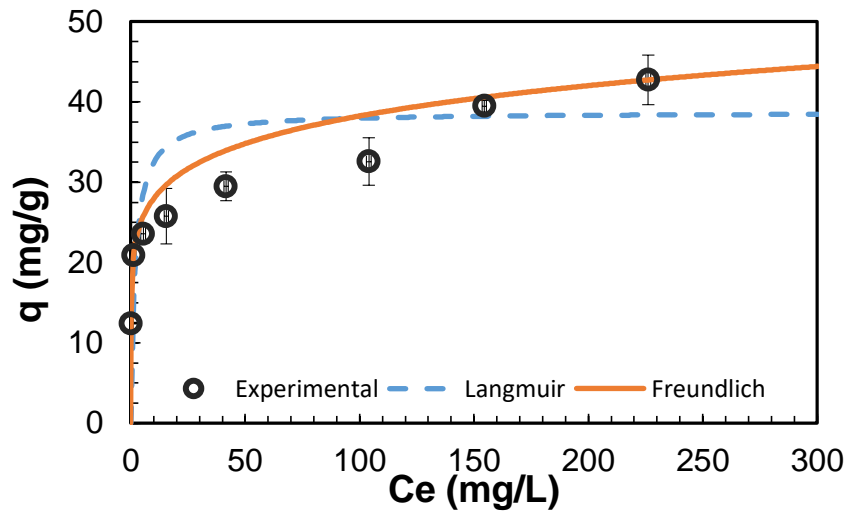
3.3 Estudio de equilibrio

En este estudio para Sb^{+3} se realizaron experimentos por separado con tres materiales adsorbentes (F, CS y PFC), los mismos que fueron analizados bajo dos modelos matemáticos no lineales como son: Langmuir y Freundlich.

3.3.1 Isotherma de Ferrita (F)

En la siguiente gráfica se demostró que la mejor q_{max} para este material fue 38.7 mg de Sb^{+3} / g de F, el mismo que se ajusta al modelo matemático de Langmuir con los datos obtenidos del análisis.

Gráfico 3. Isoterma de ferrita para de Sb^{+3}

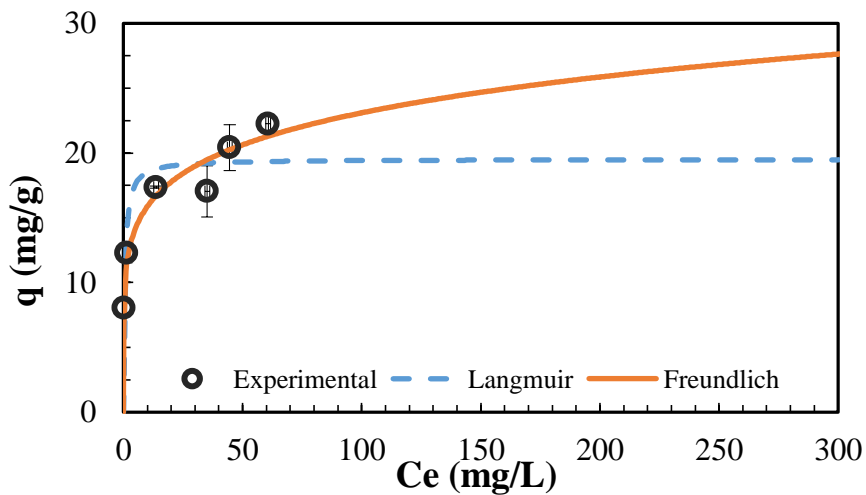


Condiciones: Dosis: 1 g/L; agitación: 200 rpm; tiempo de contacto: 24 horas; temperatura: laboratorio (25 °C); concentración inicial: 50 ppm.

3.3.2 Isoterma de Quitosano (CS)

En la gráfica 4, se obtuvo una q_{max} de 19,52 mg de Sb^{+3} / g de CS, que se ajusta al modelo matemático de Langmuir.

Gráfico 4. Isoterma de Quitosano para Sb^{+3}

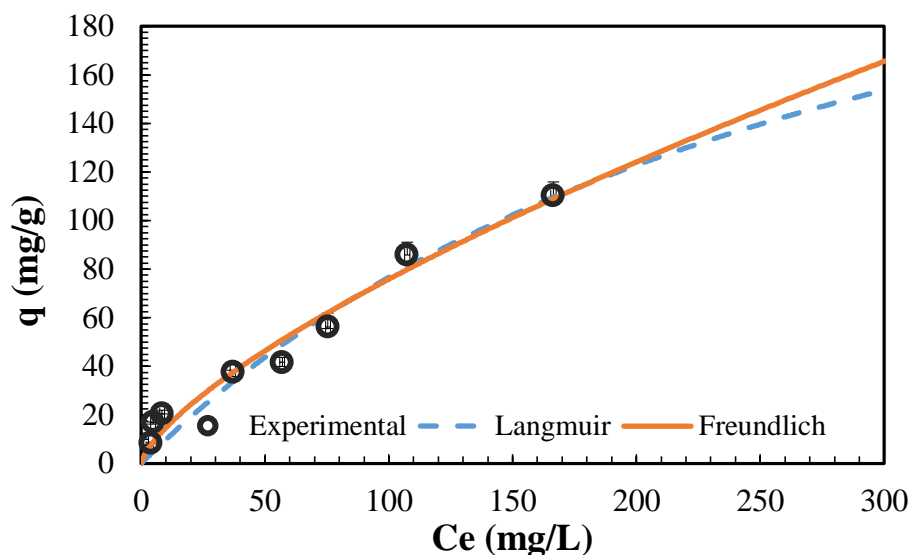


Condiciones: Dosis: 1 g/L; agitación: 200 rpm; tiempo de contacto: 24 horas; temperatura: laboratorio (25 °C); concentración inicial: 50 ppm

3.3.3 Isoterma de perlas de ferrita-quitosano (PFC)

El presente estudio refleja el comportamiento de las PFC equilibrio. Los resultados presentes en la gráfica 5 nos demuestran que el valor de q_{\max} ajustados con el modelo matemático de Langmuir fue de 308,9 mg de Sb^{+3} / g de PFC.

Gráfico 5. Isoterma de PFC



Condiciones: Dosis: 1 g/L; agitación: 200 rpm; tiempo de contacto: 24 horas; temperatura: laboratorio (25 °C); concentración inicial: 50 ppm

Tabla 2. Resumen de resultados de isotermas para Sb^{+3}

Resultados de isotermas para Sb^{+3}					
Modelos matemáticos	Parámetros	Unidades	F	CS	PFC
			Valor	Valor	Valor
Langmuir	q_{\max}	mg/g	38.7	19.52	308.9
	b		0.518	1.824	0.0033
	R^2		0.47	0.84	0.9508
Freundlich	kf	mg/g	20.46	10.9	2.889
	N		7.36	6.131	1.409
	R^2		0.9	0.92	0.96

Tabla 3. Cuadro comparativo de diferentes materiales adsorbentes.

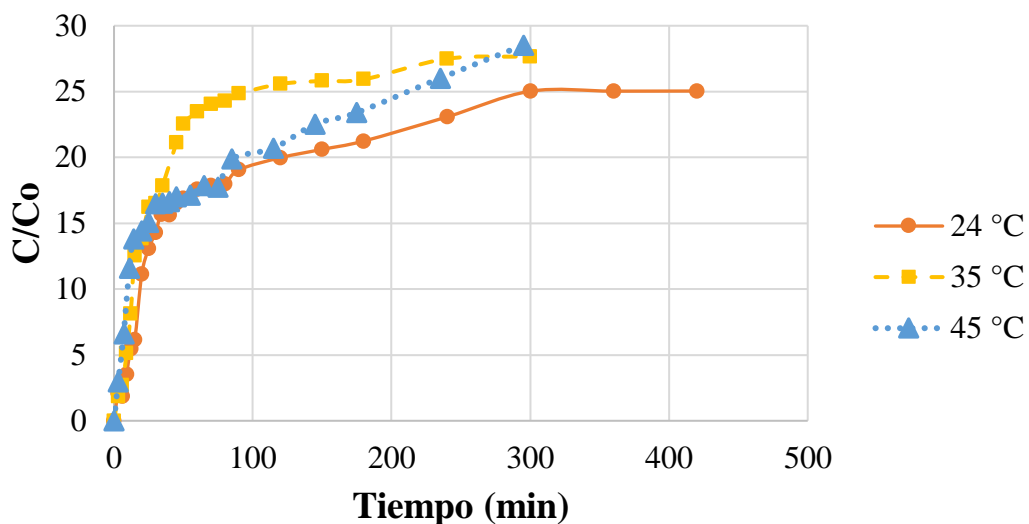
Material adsorbente	CONDICIONES					q (mg/g)	Ref.
	pH	Conc. Inicial	tTr	T (°C)	Isoterma		
Perlas de quitosano	6	—	—	—	L	36.2	7
Algas marrones	5	—	4 h	23	L	5.5	8
Arena de cuarzo recubierta con Fe ₃ O ₄ y óxido de grafeno (QFGO)	7	1 g /50 ml	—	25	F	2.01	9
Nanopartículas magnéticas modificadas con hematita (MNP@hematite)	4.1	0.1 g/L	36 h	25	L	36.7	10
ChiFer (III)	6	1 g/L	24 h	20	L	98.68	11
Quitosano de nano-titania: reticulación con epíclorhidrina	—	—	—	—	—	84.91	12
Piedra pómez cruda	5	—	—	20	—	44.80	13
Piedra pómez modificada con quitosano verde	5	—	—	20	—	88.90	13
Cáscara de judías verdes	4	—	—	25	—	20.14	14
Quitosano limpio	6	—	24 h	20	L	57.99	11
Espinel Ferrita (F)	3.5	1 g/L	24 h	25	L	38.7	Presente trabajo
Quitosano puro	3.5	1 g/L	24 h	25	L	19.62	Presente trabajo
Perlas de ferrita-quitosano	3.5	1 g/L	24 h	25	L	308.9	Presente trabajo

3.4 Cinética de adsorción

3.4.1 Cinética de Sb^{+3}

El estudio cinético hace hincapié a la ley de velocidad del adsorbato-adsorbente, que nos permite comprender los mecanismos, donde el soluto se acumula en la superficie del sorbente. La experimentación realizada, fue con la finalidad de evaluar la cinética de adsorción y cuantificar la distribución de Sb con las PFC. En la gráfica 6 se puede apreciar los datos experimentales realizados para la adsorción de Sb^{+3} mediante las PFC en función del tiempo.

Gráfico 6. Cinética de Sb^{+3} en las PFC



Condiciones: Dosis: 1 g/L; agitación: 200 rpm; tiempo de contacto: 24 horas;
temperatura: laboratorio (25 °C); concentración inicial: 50 ppm

Dentro de la cinética de adsorción se emplearon dos modelos matemáticos, los cuales fueron: Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden, lo que permite una mejor descripción de los valores obtenidos, siendo el Pseudo segundo orden el que demostró mejor resultado con una $q_e = 31.28$ y R^2 de 0.98.

En la siguiente tabla se visualizan los valores obtenidos en las diferentes temperaturas.

Tabla 4. Resultados de los modelos cinéticos

MODELACIÓN					
24 °C		35 °C		45 °C	
PSEUDO PRIMER ORDEN		PSEUDO PRIMER ORDEN		PSEUDO PRIMER ORDEN	
K1	0,0319	K1	0,033	K1	0,04
q_e	21,11	q_e	26,63	q_e	22,27
R²	0,96	R²	0,98	R²	0,86
PSEUDO SEGUNDO ORDEN		PSEUDO SEGUNDO ORDEN		PSEUDO SEGUNDO ORDEN	
K2	0,0013	K2	0,0012	K2	0,0027
q_e	25,73	q_e	31,28	q_e	23,91
R²	0,97	R²	0,98	R²	0,94

Dada la comparación en otra investigación como lo menciona¹¹ sobre la eliminación de antimonio del agua por un biocompuesto de quitosano con hierro (ChiFer) siendo mejor el PSORE con un rendimiento de 70%, $R^2 = 0.97$ y con una capacidad de adsorción experimental $q_e = 37.45$ mg/g con un total de 1.5 h.

3.5 Ciclos de Adsorción – desorción

Gráfico 7. Adsorción y desorción (Metanol)

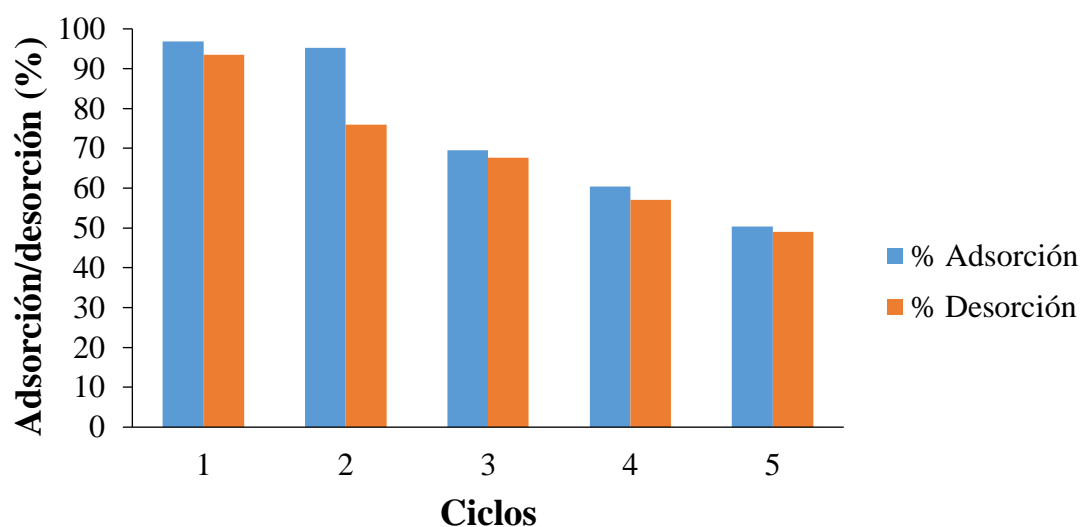
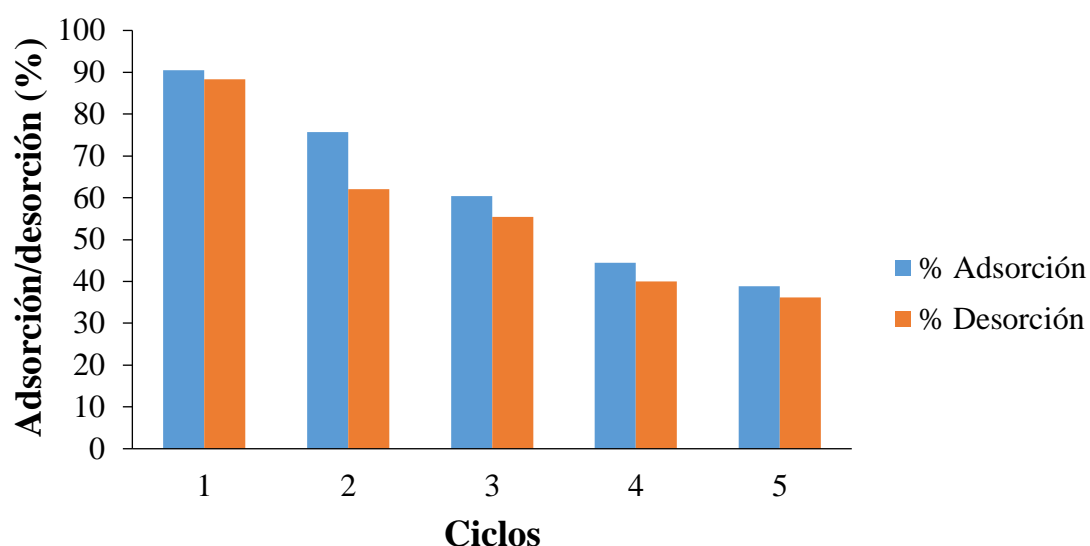


Gráfico 8. Adsorción y desorción (HCl)



Éste parámetro nos permite poder valorar la posibilidad de reutilización del material adsorbente PFC, para lo cual se realizaron estudios en 5 ciclos con las condiciones de: pH 3.5, concentración de 25 ppm, tiempo de contacto 24 horas, la temperatura varió para los eluyentes, siendo 24 °C para el metanol y 50 °C para el HCl.

Los resultados de porcentaje de desorción para el metanol van desde 93% a 50% y HCl en 88% a 36%, no obstante, al concluir los 5 ciclos, el material no presentaba algún cambio o deformación, por tal razón, se puede estimar que las PFC resisten aún más ciclos. A comparación con otros materiales tales como: Chifer donde utilizaron dos eluyentes, los cuales fueron HCL pH 3.5 y EDTA 0.01 M, para la evaluación de tres ciclos, los porcentajes de desorción de los eluyentes en mención fueron: HCL (78.05%, 76.07% y 77.66%) y EDTA (68% , 40% y 38%) ¹¹, PAG se reutilizo en un numero de seis ciclos siendo su eluyente el HCL 0.5 M (95%, 93%, 90%,87%,84% y 80%), no obstante su rendimiento disminuyo el 20%, lo que indica que tiene estabilidad de recuperación cíclica en caso de usar HCL 0.5 M como eluyente⁴⁷.

CAPITULO IV

4 CONCLUSIONES

- Fue posible la hibridación de ferrita con quitosano puro en forma de perlas, cuya caracterización permite demostrar que la ferrita fue incorporada uniformemente en la estructura de las perlas bio-magnéticas.
- Al comparar las capacidades de adsorción, mediante ajuste de modelo matemático de Langmuir, entre la espinel ferrita y quitosano puro frente a las PFC, se determinó que las PFC tienen mayor capacidad de adsorción con una q_{\max} de 308.9 sobre 38.7 y 19.52 mg/g respectivamente.
- El estudio de cinética para las PFC para Sb^{+3} se comprobó que la velocidad de reacción se ajustó al modelo pseudo de segundo orden con una q_e de 31.28 y R^2 de 0.98 a una temperatura de 35 °C.
- Se evidenció que el material sintetizado puede soportar sobre 5 ciclos de adsorción y desorción con eficiencia sobre el 50% utilizando metanol como desorbente.

CAPITULO V

5 RECOMENDACIONES

- La presente investigación destaca la gran capacidad de adsorción de las PFC en soluciones sintéticas, por tal razón, se recomienda el uso de las mismas en aguas reales contaminadas por metales pesados para la remoción de éstos.
- Para la elaboración de las PFC se debe mantener las condiciones óptimas para obtener resultados favorables.
- Realizar nuevos estudios de reusabilidad con mayor número de ciclos para evidenciar la capacidad de desorción del material.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Rodríguez Martínez, H. L.; Peña Manjarrez, M.; Gutiérrez Reyes, A. V.; González Trevizo, C. L.; Montes Fonseca, S. L.; López Avalos, G. G. Biorremediación de arsénico mediada por microorganismos genéticamente modificados. *Rev. Terra Latinoam.* **2017**, 35 (4), 353. <https://doi.org/10.28940/terra.v35i4.220>.
- (2) Sánchez, Y. Adsorción de antimonio y arsénico en soluciones acuosas mediante biomasa lignocelulósica de cáscara de cacao.; Machala, Ecuador, 2018.
- (3) Rosas Rodríguez, H. Estudio de la contaminación por metales pesados de la cuenca. *Enviromental* **2001**, 45.
- (4) Osakwe, C. E.; Sanni, I.; Sa'id, S.; Zubairu, A. Adsorption of heavy metals from wastewaters using adonosa digitata fruit shells and *theobroma cacao* pods as adsorbents : a comparative study. *Au j. Technol.* **2014**, 18 (1), 11–18.
- (5) Ramakrishna, K. R.; Viraraghavan, T. Dye removal using low cost adsorbents. *Water sci. Technol.* **1997**, 36 (2–3), 189–196. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00387-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00387-9).
- (6) Milton Vázquez Lepe, César Gómez Hermosillo, Rubén González Núñez, S. H. G. Composites recubiertos de quitosán y su aplicación en adsorción de metales pesados. **2007**.
- (7) Pardo, Carlos; Romero, B. Estudio de adsorción de antimonio en soluciones sintéticas utilizando perlas de quitosano modificado con hierro chifer (III). **2017**, No. III.
- (8) Ungureanu, G.; Santos, S.; Boaventura, R.; Botelho, C. *Environmental engineering and management*; 2015; Vol. 14.
- (9) Yang, X.; Shi, Z.; Liu, L. Adsorption of Sb(III) from aqueous solution by QFGO particles in batch and fixed-bed systems. *Chem. Eng. J.* **2015**, 260, 444–453. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.036>.
- (10) Shan, C.; Ma, Z.; Tong, M. Efficient removal of trace antimony(III) through adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2014**, 268, 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.020>.
- (11) Lapo, B.; Demey, H.; Carchi, T.; Sastre, A. M. Antimony removal from water by a chitosan-iron(III)[chifer(III)] biocomposite. **2019**. <https://doi.org/10.3390/polym11020351>.
- (12) Nishad, P. A.; Bhaskarapillai, A.; Velmurugan, S. Enhancing the antimony sorption properties of nano titania-chitosan beads using epichlorohydrin as the crosslinker. *j. hazard. mater.* **2017**, 334, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.009>.
- (13) Sari, A.; Tuzen, M.; Kocal, İ. Application of chitosan-modified pumice for antimony adsorption from aqueous solution. *environ. prog. Sustain. Energy* **2017**,

36 (6), 1587–1596. <https://doi.org/10.1002/ep.12611>.

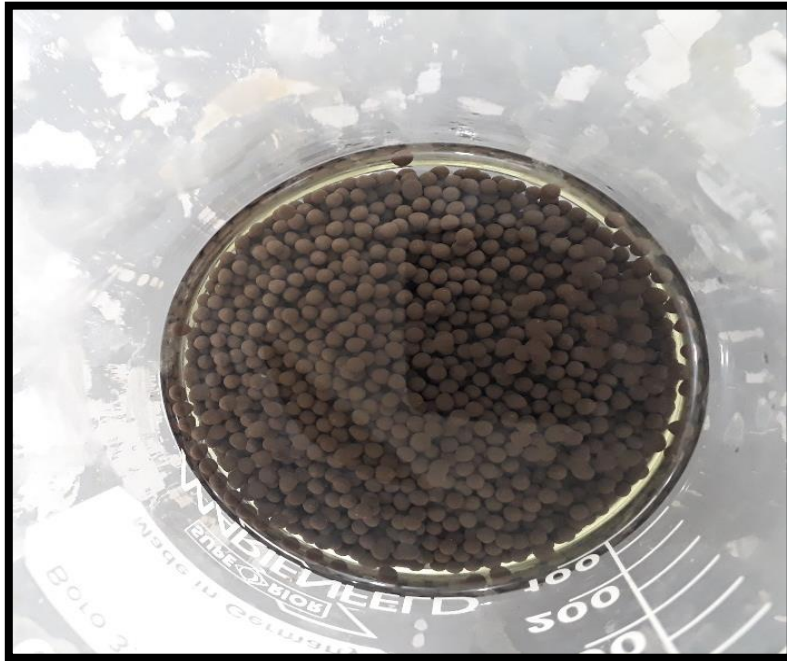
- (14) Iqbal, M.; Saeed, A.; Edyvean, R. G. J. Bioremoval of antimony(III) from contaminated water using several plant wastes: optimization of batch and dynamic flow conditions for sorption by green bean husk (*Vigna Radiata*). *Chem. Eng. J.* **2013**, 225, 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.079>.
- (15) Gyamfi, E.; Appiah-Adjei, E. K.; Adjei, K. A. Potential heavy metal pollution of soil and water resources from artisanal mining in kokoteasua, Ghana. *Groundw. Sustain. Dev.* **2019**, 8, 450–456. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.01.007>.
- (16) Anderson, C. G. The metallurgy of antimony. *Geochemistry* **2012**, 72, 3–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2012.04.001>.
- (17) Filella, M.; Belzile, N.; Lett, M. C. Antimony in the environment : A Review Focused on Natural Waters . *Earth-Science Rev.* **2007**, 80, 195–217. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2006.09.003>.
- (18) Multani, R. S.; Feldmann, T.; Demopoulos, G. P.; Ravinder, S.; George, P. Antimony in the metallurgical industry: a review of its chemistry and environmental stabilization options. **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.014>.
- (19) Gad, S. C.; Services, G. C. Antimony. *encycl. clin. neuropsychol.* **2010**, 1, 338–338. https://doi.org/10.1007/978-0-387-79948-3_4303.
- (20) Qiu, S.; Yan, L.; Jing, C. Simultaneous removal of arsenic and antimony from mining wastewater using granular tio₂: batch and field column studies. *J. Environ. Sci.* **2019**, 75, 269–276. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2018.04.001>.
- (21) Ungureanu, G.; Santos, S.; Boaventura, R. Arsenic and antimony in water and wastewater : overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. **2015**, 151, 326–342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.051>.
- (22) Hoppen, M. I.; carvalho, K. Q.; Ferreira, R. C.; Passig, F. H.; Pereira, I. C.; Rizzo-Domingues, R. C. P.; Lenzi, M. K.; Bottini, R. C. R. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, 7 (1), 102862. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102862>.
- (23) Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J. Environ. Manage.* **2011**, 92 (3), 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- (24) Andrewes, D. *Neuropsychology: from theory to practice.* **2001**.
- (25) Fiyadh, S. S.; Alsaadi, M. A.; Zurina, W.; Jaafar, B.; Alomar, M. K.; Fayaed, S. S.; Syuhadaa, N.; Mohd, B.; Hin, S.; El-shafie, A.; et al. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. *clean. prod.* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.154>.
- (26) Surya, V.; Adi, K.; Huang, H.; Lin, H.; Huang, Z.; H-liang, H.; H-ping, L.

- Adsorption of metal ions with biochars derived from biomass wastes in a fixed column: adsorption isotherm and process simulation. **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.046>.
- (27) Králík, M. Adsorption, Chemisorption, and catalysis. *Chem. Pap.* **2014**, 68 (12), 1625–1638. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>.
- (28) Karimi, S.; Tavakkoli, M. A Comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. **2019**, 107 (July 2018), 535–553.
- (29) Doctoral, T.; Qu, I. *Procesos de adsorción para la captura de CO2 en corrientes de biogás*; 2016.
- (30) Zapata, Z.; Melissa, J. *Aplicación de perlas de quitosano modificado con hierro para adsorción de mercurio en soluciones acuosas*; 2017.
- (31) Boris I. Kharisov a, H.V. Rasika Dias, O. V. K. Mini-Review : Ferrite nanoparticles in the catalysis. *Arab. J. Chem.* **2014**. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.049>.
- (32) Mathew, D. S.; Juang, R. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **2007**, 129, 51–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.001>.
- (33) Hui, M.; Shengyan, P.; Yaqi, H.; Rongxin, Z.; Anatoly, Z.; Wei, C. A Highly Efficient magnetic chitosan “ fluid ” adsorbent with a high capacity & fast adsorption kinetics for dyeing wastewater purification. *Chem. Eng. J.* **2018**. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.115>.
- (34) Giraldo, J. *Propiedades, Obtención, Caracterización y aplicaciones del quitosano*. **2015**, No. May. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3350.9287>.
- (35) Guibal, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, 38 (1), 43–74. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.004>.
- (36) Alberto, F.; Villa, A.; Anaguano, A. H. Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes determination of the point of zero charge. *Doctor* 27–36.
- (37) Tejada-Tovar, C.; Villabona-Ortiz, Á.; Garcés-Jaraba, L. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *tecnológicas* **2017**, 18 (34), 109. <https://doi.org/10.22430/22565337.209>.
- (38) Figueroa, D.; Moreno, A.; Angelina, A. Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de rojo 40 sobre tuza de maíz. *Rev. Ing. Univ. Medellín* **2017**, 14 (26), 105–120. <https://doi.org/10.22395/rium.v14n26a7>.
- (39) Chakraborty, P.; Show, S.; Ur Rahman, W.; Halder, G. Linearity and non-linearity analysis of isotherms and kinetics for ibuprofen remotion using superheated steam and acid modified biochar. *process saf. environ. Prot.* **2019**, 126, 193–204. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.04.011>.

- (40) Azizi, A.; Moniri, E.; Hassani, A. H.; Ahmad Panahi, H.; Miralinaghi, M. Polymerization of graphene oxide with polystyrene: non-linear isotherms and kinetics studies of anionic dyes. *microchem. J.* **2019**, 145, 559–565. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.021>.
- (41) Figueroa, D.; Moreno, A.; Hormaza, A.; Sc, M.; Asociado, P. Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de rojo 40 sobre tuza de maíz; Vol. 14.
- (42) Sánchez, J.; Cameselle, C. Biosorción de mercurio (Hg 2+) Usando materiales solidos residuales como adsorbentes mercury (Hg 2+) biosorption using residual solid materials as adsorbents biosorció de mercuri (Hg 2+) emprant materials sòlids residuals com adsorbents.
- (43) Kafshgari, L. A.; Ghorbani, M.; Azizi, A. Synthesis and characterization of manganese ferrite nanostructure by co-precipitation, sol-gel, and hydrothermal methods. *part. sci. technol.* **2018**, 0 (0), 1–7. <https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1461154>.
- (44) Zhang, B.; Tang, G.; Yan, Z.; Wang, Z.; Yang, Q.; Cui, J. Synthesis of magnetic manganese ferrite. *j. wuhan univ. technol. mater. Sci. Ed.* **2007**, 22 (3), 514–517. <https://doi.org/10.1007/s11595-006-3514-3>.
- (45) Yang, X.; Shi, Z.; Liu, L. Adsorption of Sb(III) from aqueous solution by QFGO particles in batch and fixed-bed systems. *Chem. Eng. J.* **2015**, 260, 444–453. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.036>.
- (46) Shan, C.; Ma, Z.; Tong, M. Efficient Removal of Trace Antimony(III) through Adsorption by hematite modified magnetic nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2014**, 268, 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.020>.
- (47) Saleh, T. A.; Sarı, A.; Tuzen, M. Effective Adsorption of antimony(iii) from aqueous solutions by polyamide-graphene composite as a novel adsorbent. *Chem. Eng. J.* **2017**, 307, 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.070>.

ANEXOS

Anexo 1. Perlas bio-magnéticas de quitosano-manganeso-ferrita



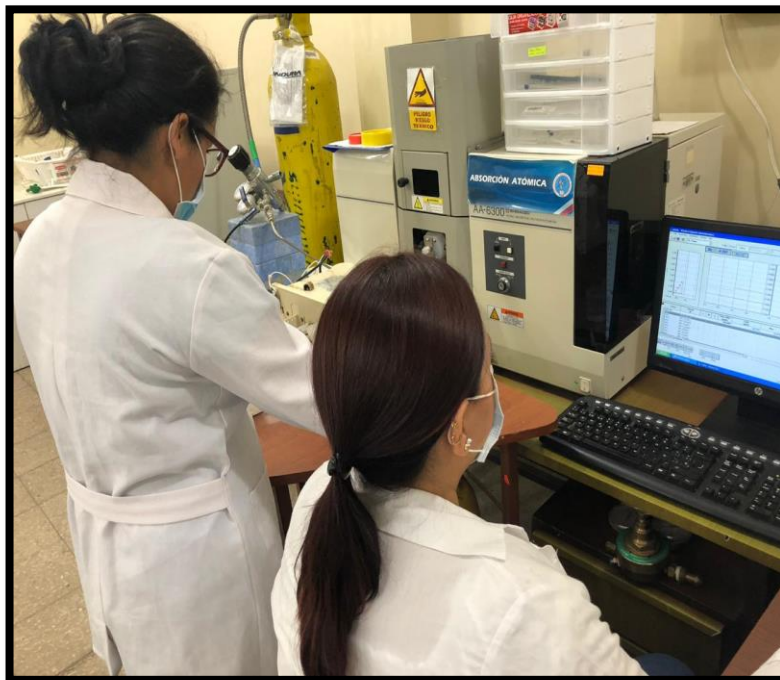
Anexo 2. Formación de las perlas mediante el equipo Bomba peristáltica



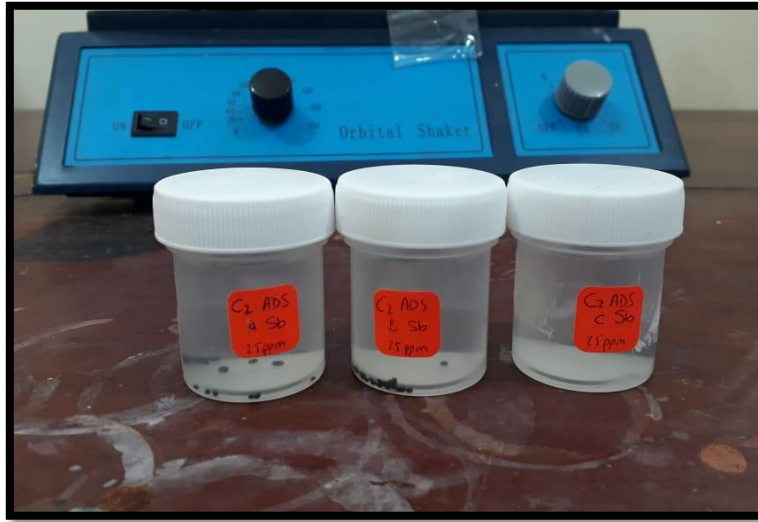
Anexo 3. Perlas secas en la estufa



Anexo 4. Lectura de las muestras en el EAA



Anexo 5. Estudios de adsorción y desorción



Anexo 6. Perlas desintegradas a pH menores a 3

