



SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA RECUBIERTAS DE QUITOSANO PARA LA ADSORCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE

Synthesis of chitosan-coated magnetite nanoparticles for hexavalent chromium adsorption.

 Myriam González Palacios *

 Jorge Silva Yumi

Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Grupo de Investigación en Materiales Avanzados, Riobamba, Ecuador.

* myriam.gonzalez@esPOCH.edu.ec

RESUMEN

En Ecuador muchos efluentes provenientes de la industria curtiembre presentan altos niveles de Cr (VI) generando gran impacto ambiental por la alta toxicidad del metal; una alternativa para remover este contaminante es mediante agentes adsorbentes como nanopartículas magnéticas. El objetivo de la presente investigación fue sintetizar nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano para la adsorción de cromo hexavalente. El quitosano se obtuvo a partir del exoesqueleto del camarón y las nanopartículas fueron sintetizadas por coprecipitación química y recubiertas con quitosano de manera In-situ. Se verificó la síntesis mediante espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido. La capacidad de adsorción de cromo hexavalente se determinó a partir de experimentos de adsorción variando los parámetros termodinámicos, y la cuantificación del mismo se lo realizó utilizando espectroscopía UV-Visible. De tal manera que se obtuvieron nanopartículas con un diámetro promedio de 31,85 nm y el mayor porcentaje de adsorción fue del 99,70 %, con una capacidad máxima de adsorción de 294,12 mg/g a 60 °C. Demostrando que fue factible la adsorción de cromo hexavalente utilizando nanopartículas de magnetita recubiertas de quitosano con mejor capacidad de adsorción gracias al recubrimiento de quitosano.

Palabras claves: *nanomateriales, adsorción, biopolímeros, biorremediación, aguas residuales, metales pesados.*

ABSTRACT

In Ecuador, many effluents from the tanning industry have high levels of Cr (VI), generating great environmental impact due to the high toxicity of the metal. An alternative way to remove this contaminant is through adsorbent agents such as magnetic nanoparticles. The objective of the present investigation was to synthesize chitosan-coated magnetite nanoparticles for hexavalent chromium adsorption. 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 was verified by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The adsorption capacity of hexavalent chromium was performed from adsorption experiments varying the thermodynamic parameters, and the quantification was carried out using UV-Visible spectroscopy. In such a way that chitosan-coated magnetite nanoparticles with an average diameter of 31.85 nm were obtained and

Fecha de recepción: 01-09-2022

Fecha de aceptación: 01-10-2022

Fecha de publicación: 07-04-2023

the highest adsorption percentage was 99.70%, with a maximum adsorption capacity of 294.12 mg/g at 60 °C, demonstrating that hexavalent chromium adsorption was feasible using chitosan-coated magnetite nanoparticles with better adsorption capacity thanks to the chitosan coating.

Keywords: *nanomaterials, adsorption, biopolymers, bioremediation, sewage water, heavy metals.*

I. INTRODUCCIÓN

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 (VI) en aguas residuales generadas por la industria curtiembre. En el Ecuador las curtiembres son responsables de muchos problemas ambientales debido a la dosificación exagerada de productos químicos en los procesos de curtido, malas prácticas de manufactura, falta de capacitación, etc., lo cual genera aguas residuales con alta carga contaminante (1). 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 (2), constituyendo un grave problema ambiental teniendo en cuenta que en el Ecuador, varios estudios de efluentes revelan dosis de cromo hexavalente muy por encima de los límites permitidos, que según la norma vigente no debe superar los 0.05 mg/L en aguas de uso doméstico, agrícola y ganadero (3). En los últimos años, se han empleado diversos métodos para eliminar cromo hexavalente de aguas residuales, entre los cuales se pueden mencionar: la separación por ósmosis inversa (4-6), reducción de cromo (VI) a cromo (III) usando carbón activado (7), y el uso de agentes adsorbentes como las matrices de quitosano (8), o nanopartículas magnéticas (9).

Las nanopartículas son entidades físicas que se encuentran en la escala nanométrica, presentan particulares propiedades superparamagnéticas y mayor área de contacto (10). Gracias a estas propiedades 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. Actualmente existen muchas investigaciones que comprueban la adsorción de varios metales pesados como el cadmio, arsénico, cromo (VI), etc. (11), con un porcentaje de remoción de hasta el 98%. Sin embargo, las nanopartículas cuando se encuentran desnudas son químicamente muy activas y se oxidan fácilmente debido a cambios

de pH, temperatura, luz, entre otros; lo cual resulta en pérdida de propiedades magnéticas y propiedades adsorbentes después de largos periodos de tiempo (12). Una solución a este problema es utilizar agentes de recubrimiento como surfactantes (ácido oleico) o matrices poliméricas como el quitosano.

Las matrices de quitosano presentan importantes características tanto adsorbentes como quelantes, por esta razón son muy usadas en el tratamiento de efluentes contaminados para remover metales pesados (13, 8) Este polímero biodegradable es sintetizado a partir de la quitina (14), residuo desaprovechado por la industria pesquera; la cual genera impresionantes cantidades de residuos sólidos, en su mayoría el caparazón de algunos crustáceos, y de ello aproximadamente el 5 % son aprovechados, y el resto es desechado al mar, convirtiéndose en un grave problema ambiental (15). Por lo tanto, las matrices de quitosano pueden utilizarse como agentes de recubrimiento de nanopartículas; formando nanomateriales compuestos llamados compositos con características multifuncionales y excelentes propiedades para la adsorción de metales pesados como cobalto, cadmio y arsénico (16, 17, 18, 19). Si bien se han investigado con los metales pesados ya mencionados, no existen estudios que demuestren la adsorción de cromo hexavalente utilizando estos nanocompuestos.

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, y a diferentes parámetros termodinámicos.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Para la obtención del quitosano se utilizó hidróxido de sodio (NaOH), ácido clorhídrico (HCl) al 37%, etanol (C₂H₅OH), solución buffer pH 4, agua destilada. Para la síntesis de nanopartículas fue necesario cloruro ferroso tetrahidratado



(FeCl₂·4H₂O), cloruro férrico hexahidratado (FeCl₃·6H₂O), amoníaco (NH₃) al 25%, ácido acético (C₂H₄O₂), agua destilada ultrapura. Los experimentos de adsorción se realizaron usando dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇), ácido sulfúrico al 96% (H₂SO₄), 1,5-difenilcarbazida, acetona.

Métodos

Obtención del quitosano:

El quitosano fue obtenido a partir del exoesqueleto del camarón siguiendo la metodología propuesta por Escobar et al. (14). En primer lugar, los caparazones del camarón (materia prima) fueron lavados con abundante agua y secados en una estufa a 40 °C por 2 horas, luego triturados y tamizados hasta un tamaño de partícula de entre 0.8 y 1.5 mm, luego, la materia prima fue sometida a un proceso de desproteización, utilizando NaOH al 3,5% en una relación 1:10 y bajo agitación constante a 80 °C durante 2 horas. Se procedió a remover el carbonato de calcio presente en la muestra mediante un proceso de desmineralización utilizando una inmersión de HCl 2N en una relación 1:5, bajo agitación constante por 90 minutos a temperatura ambiente. Seguidamente, la muestra fue purificada con NaOH al 3,5% y una relación 1:5 a temperatura de 100 °C bajo agitación constante por 1 hora. En cada una de las etapas la muestra fue filtrada y lavada varias veces con agua destilada hasta pH neutro y secada en una estufa a 80 °C por 30 minutos, obteniendo así la quitina luego de la etapa de purificación. La quitina obtenida fue desacetilada utilizando una solución de NaOH al 50 % en una relación 1:10, bajo agitación constante por 1 hora, la muestra fue filtrada y lavada varias veces hasta pH neutro y secada en una estufa, obteniendo de esta manera el quitosano.

Determinación del porcentaje de desacetilación:

El grado de desacetilación del quitosano se determinó siguiendo el método propuesto por Brugnerotto et al. (19), quien relaciona dos bandas de absorbancia características a 1320 cm⁻¹ y 1420 cm⁻¹ mediante una correlación lineal expresada en la ecuación (1); Donde: DD(%), es el porcentaje de desacetilación, A (1320 cm⁻¹) y A (1420 cm⁻¹), son las absorbancias representativas del espectro IR del quitosano.

(1)

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

Síntesis y recubrimiento de nanopartículas de magnetita:

La síntesis de nanopartículas de magnetita fue mediante coprecipitación química y el recubrimiento de quitosano se lo realizó de manera In-situ, siguiendo la metodología propuesta por Kavaz et al. (20) tomando en cuenta algunos cambios realizados por Ranjbar y Hadjmohammadi (21). En primer lugar, se preparó una solución con 0.16 g de quitosano en ácido acético al 1 % (el pH de la solución fue ajustado a 4.8 con NaOH 5M). Luego se adicionó 1.34 g de FeCl₂·4H₂O y 3.40 g de FeCl₃·6H₂O en 100 ml de la solución de quitosano y se agitó por 30 minutos a 650 rpm. Una vez disuelto completamente se adicionó lentamente tanto la solución de NH₃ 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 tornó negra. Posteriormente las NPs fueron lavadas varias veces con agua destilada ultrapura hasta pH neutro y separadas mediante decantación magnética. Finalmente, la muestra fue secada en una estufa a 70 °C por 4 horas.

Caracterización mediante espectroscopía Infrarroja (IR):

La caracterización del quitosano y las nanopartículas sintetizadas se lo realizó mediante espectroscopía IR 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 verificar la síntesis, y determinar el grado de desacetilación en el caso del quitosano (DD%). Para el análisis se preparó una pequeña cantidad de muestra seca y se ubicó en la celda del espectrómetro FT-IR los resultados se visualizaron mediante el software Spectrum 10.

Caracterización de las nanopartículas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):

El tamaño y morfología de las CS/NPsFe₃O₄ se realizó mediante MEB. Para lo cual, la muestra fue recubierta con una capa de oro antes del examen, con la finalidad de proporcionar una capa protectora a las muestras sometidas a alto voltaje. Para el análisis se usó el MEB de marca MEMMERT y el software ProSuite para la recolección de los datos.

Experimentos de adsorción de Cr (VI):

Para determinar la capacidad de adsorción de cromo (VI) se realizaron experimentos de adsorción por lotes (BATCH), tomando en cuenta parámetros termodinámicos como el pH (2, 3, 5, 7), concentración del adsorbente (0.4, 0.8, 0.1, 0.2

g), concentración inicial del contaminante (5, 15, 25 50 y 75 mg/L), tiempo de contacto (10, 30, 60 y 120 min) y temperatura (25, 40 y 60 °C). 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 ($K_2Cr_2O_7$), con ayuda de un agitador Excell Incubador Shaker Series a agitación constante de 250 rpm y 120 minutos en cada experimento. La cuantificación de la concentración remanente de Cr (VI) se realizó mediante espectroscopía UV-Visible por el método colorimétrico de la 1,5-difenilcarbazida (22), y a una longitud de onda de 540 nm.

Diseño experimental:

La capacidad de adsorción se determinó con la ayuda de un diseño experimental de tipo factorial $a*b*c$, 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 tratamientos. La variable de respuesta fue el % de adsorción de Cr (VI).

III. RESULTADOS

Obtención del quitosano

El quitosano fue obtenido a partir del exoesqueleto del camarón con un rendimiento de síntesis del 61 % y un peso molecular viscosimétrico de $6,29 \times 10^5$ g/mol.

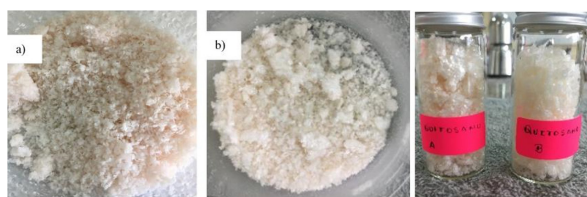


Figura 1. Quitosano obtenido a partir del exoesqueleto del camarón.

Caracterización de quitosano mediante espectroscopía Infrarroja

Las principales bandas de absorción obtenidas tanto para la quitina como para el quitosano se observan en las figuras 2, con valores similares a los reportados por Sierra (14), Cárdenas (23) y Parada et al. (24). En el espectro de la quitina (a) se observa una banda ubicada a 3430 cm^{-1} correspondiente a $\nu\text{O-H}$ y $\nu\text{N-H}$, la cual es menos pronunciada en el espectro del quitosano (b) que se encuentra a 3289 cm^{-1} . En el espectro del quitosano las bandas ubicadas a 1581 cm^{-1} correspondiente a la tensión $\nu\text{C-N}$, la banda

a 1376 cm^{-1} de la amida III y los enlaces $\nu\text{C=O}$ de la amida I a 1646 cm^{-1} , son bandas menos pronunciadas en comparación con el espectro IR de la quitina, luego del proceso de desacetilación.

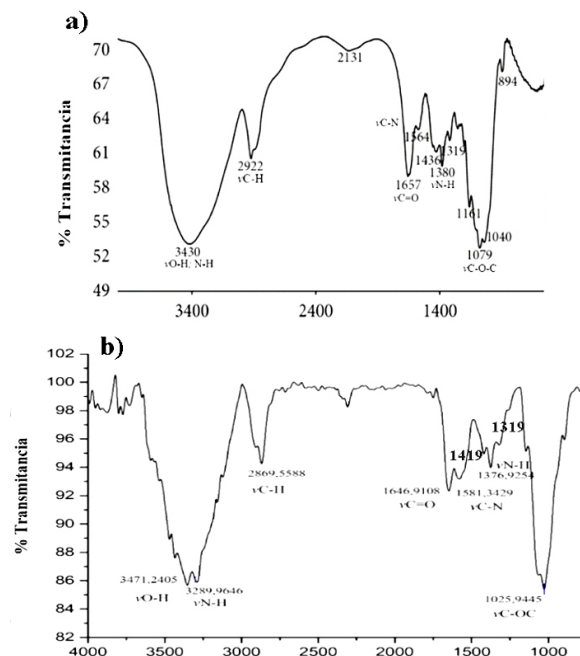


Figura 2. Espectro FT-IR de a) quitina b) quitosano, extraídos a partir del exoesqueleto del camarón a un rango de longitud de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

Por lo tanto, las bandas más representativas del quitosano son las que corresponden al estiramiento $\nu\text{N-H}$ para la amida I que está a 3289 cm^{-1} y la banda ancha de vibración de tensión que indica $\nu\text{O-H}$ a 3471 cm^{-1} . Se observa una banda cercana a 1646 cm^{-1} que representa el estiramiento $\nu\text{C=O}$ de la amida I y la banda que se observa a 1581 cm^{-1} indica la vibración de estiramiento $\nu\text{C-N}$ de los grupos unidos a la unión $\nu\text{C=O}$. Se destacan también las bandas de absorción del grupo $-\text{CH}_2-$ que prevalece a los 2922 cm^{-1} en el espectro de la quitina en comparación al espectro del quitosano cuya banda es menos prominente a los 2869 cm^{-1} , causado por la pérdida del grupo acetilo durante la desacetilación en medio básico.

Determinación del porcentaje de desacetilación (%DD)

En la figura 2b se destacan las bandas de absorción a 1319 cm^{-1} y 1419 cm^{-1} cuyas longitudes corresponden a la amina I y al grupo hidroxilo, respectivamente; bandas usadas para determinar el % DD a partir de los valores de transmitancia ($T_{1319\text{ cm}^{-1}} = 0.0197266$, $T_{1419\text{ cm}^{-1}} = 0.0224853$), dando como resultado 84.20 % de desacetilación en el quitosano obtenido a partir

del exoesqueleto del camarón, mediante la ecuación (1).

Síntesis y caracterización 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 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.

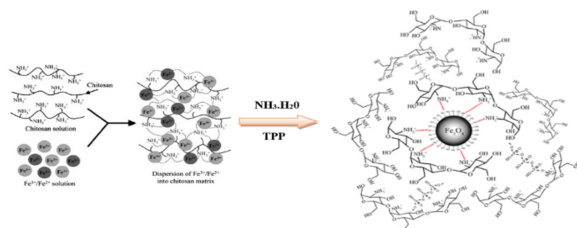


Figura 3. Formación de $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$ de manera *In situ* por coprecipitación química.

Luego, las nanopartículas fueron caracterizadas mediante espectroscopía FT-IR; la figura 4 describe los espectros tanto de las nanopartículas de magnetita sin recubrir (NPsFe_3O_4) como las nanopartículas recubiertas de quitosano ($\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$) y el quitosano (CS) solo, a un rango de longitud de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . La banda que se encuentra ubicada a los 543 cm^{-1} en el espectro (a) NPsFe_3O_4 y la banda a los 532 cm^{-1} en el espectro (b) $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$, representan la vibración $\nu\text{Fe-O}$ de tensión, y verifican la formación de la magnetita, (25).

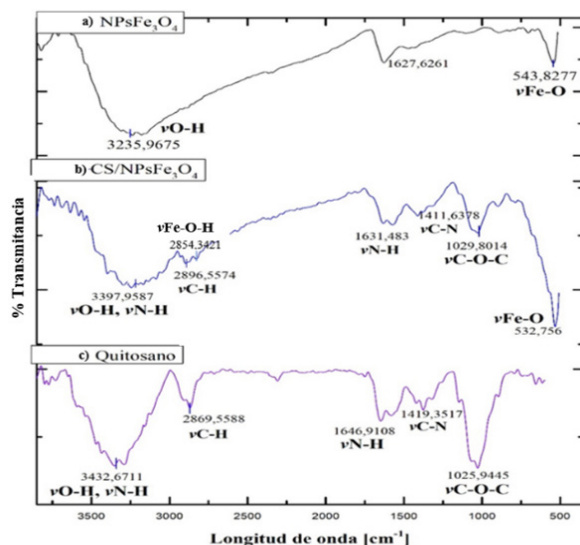


Figura 4. Espectros FT-IR de las NPs sintetizadas: a) NPsFe_3O_4 sin recubrir, b) $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$ y c) quitosano (CS); a un rango de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}

En el espectro (b) $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$, se observan bandas características del quitosano ubicadas a 3397 cm^{-1} que representa el estiramiento del grupo $\nu\text{N-H}$ y la $\nu\text{O-H}$ correspondiente a los enlaces entre hidrógenos del quitosano, Además se presentan dos bandas a 1631 cm^{-1} y 1411 cm^{-1} que se les atribuye a la $\nu\text{N-H}$ y $\nu\text{C-N}$, las cuales son bandas características del quitosano, y la banda de absorbancia a 2854 cm^{-1} que representa la formación de los puentes de hidrógeno de los grupos $\nu\text{Fe-O-H}$ con el grupo NH_2 del quitosano corroborando el recubrimiento de las nanopartículas.

El tamaño y morfología de las nanopartículas se determinaron mediante MEB. Los resultados se observan en la figura 5, donde se muestran las micrografías a una resolución de $\times 60.000$ aumentos. En el inciso a) se observan NPs a 100 nm y en el inciso b) a 50 nm . A partir de las cuales se puede observar agregaciones de NPs de forma esféricas y de morfología irregular característica. Además, se distinguen dos contrastes; las áreas oscuras corresponden a la Fe_3O_4 , mientras que las áreas claras representan el recubrimiento con quitosano, evidenciando la formación del nanocompuesto $\text{CS/NpsFe}_3\text{O}_4$, con un diámetro promedio de $31,85\text{ nm}$ de diámetro, y excelentes propiedades superparamagnéticas.

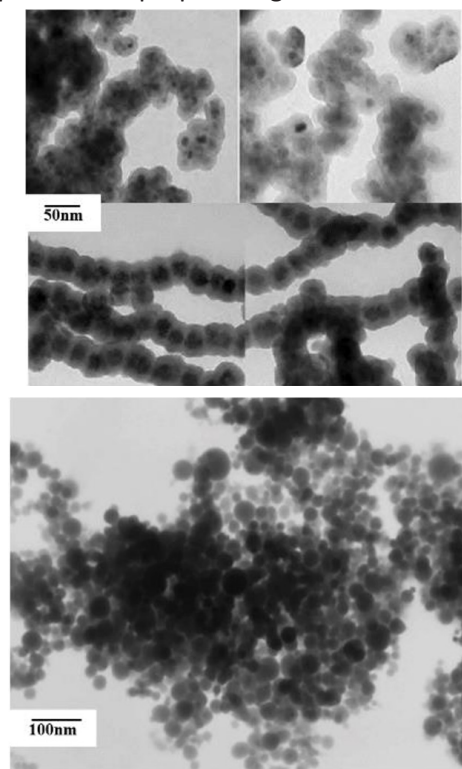


Figura 5. Micrografías MEB de las $\text{CS/NPsFe}_3\text{O}_4$ a una resolución de $\times 60.000$. a) Nps a 100 nm y b) Nps a una distribución de tamaño de 50 nm .

Experimentos de adsorción

a) Influencia del pH:

El mayor % de adsorción se obtuvo a valores de pH 3 con 81,17 % de adsorción de Cr (VI). Lo cual coincide con los resultados obtenidos por Omidinasab et al. (25), quien plantea que las NPs magnéticas de quitosano tienen mayor capacidad de adsorción a pH ácido de 2 a 4, característica que se relaciona con la especie adsorbida.

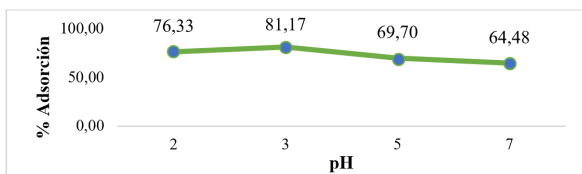


Figura 7. Resultados del porcentaje de adsorción de Cr (VI) utilizando CS/NPsFe₃O₄ a un rango de pH de 2 a 7 en 20 mg/L de Cr (VI) inicial.

b) Influencia de la concentración del adsorbente:

Los resultados se observan en la figura 8, 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 0.1 g, con porcentajes de adsorción de 89,90 % y 90,52 %, respectivamente.

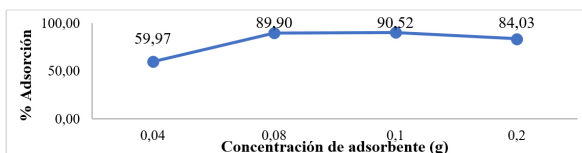


Figura 8. Resultados de la influencia de la concentración del adsorbente vs % Adsorción de Cr (VI) con CS/NPsFe₃O₄.

c) Influencia del tiempo de contacto y temperatura:

En la figura 9 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, De manera que el porcentaje máximo de adsorción es del 99,70 %, a temperatura de 60 °C y 60 minutos de tiempo de contacto. Sin embargo, al aumentar el tiempo de contacto a 120 minutos y temperatura de 60 °C, existe disminución en el % de adsorción, por lo tanto, 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.

c) Influencia del tiempo de contacto y temperatura:

En la figura 9 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, De manera que el porcentaje máximo de adsorción es del 99,70 %, a temperatura de 60 °C y 60 minutos de tiempo de contacto. Sin embargo, al aumentar el tiempo de contacto a 120 minutos y temperatura de 60 °C, existe disminución en el % de adsorción, por lo tanto, 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.

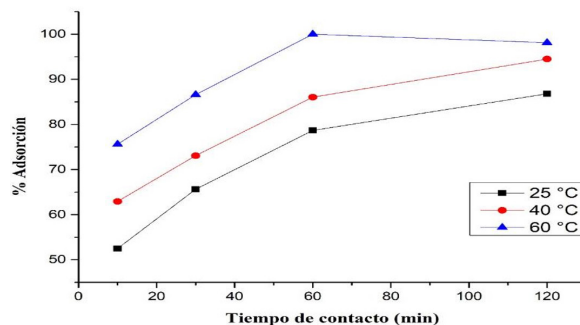


Figura 9. Relación de la temperatura y tiempo de contacto vs % de Adsorción de Cr (VI) con CS/NPsFe₃O₄.

d) Efecto de la concentración inicial del adsorbente:

Existe mayor capacidad de adsorción de Cr (VI) cuando el adsorbato se encuentra a concentraciones bajas (figura 10). 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.

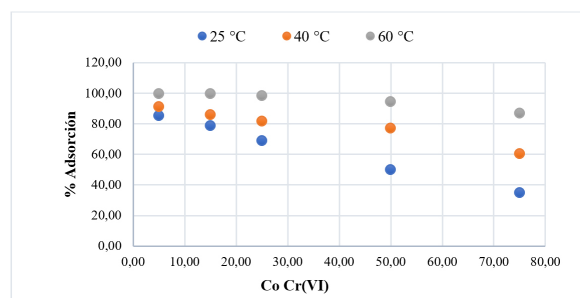


Figura 10. Efecto de la concentración inicial del Cr (VI) con relación al % de adsorción utilizando CS/NPsFe₃O₄ como agente adsorbente y 60 min de tiempo de contacto.



e) Estudio cinético:

Los datos obtenidos a partir del diseño experimental se ajustaron al modelo cinético de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, y a partir de los cuales se obtuvieron las constantes de velocidad según el modelo cinético descrito en la tabla 1.

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 obtenidos con el modelo de pseudo primer orden y el valor de q_e para el modelo de pseudo segundo orden es aproximado al obtenido experimentalmente.

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

Tabla 1. Ajuste para los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para la adsorción de Cr (VI) mediante CS/NPsFe₃O₄.

f) Isoterma de adsorción:

La isoterma de Langmuir es la que mejor se ajusta al proceso de adsorción de Cr (VI) como se muestra en la figura 12, tanto para las NPs desnudas como funcionalizadas; dado que los valores R^2 , obtenidos de la linealidad de Langmuir son mayores a los obtenidos de la linealidad de Freundlich. A partir de la constante de Langmuir (K_L) descrita en la tabla 2 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, verificando que el proceso es favorable para dicha isoterma. Adicionalmente, a partir de la inversa de la pendiente en la ecuación 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, gracias al recubrimiento de quitosano sobre las NPs, que aumenta la capacidad de

adsorción.

Así mismo, 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 , la adsorción es favorable cuando los valores de n están entre 1 y 10. Según los datos obtenidos en la tabla 2 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 $n < 1$.

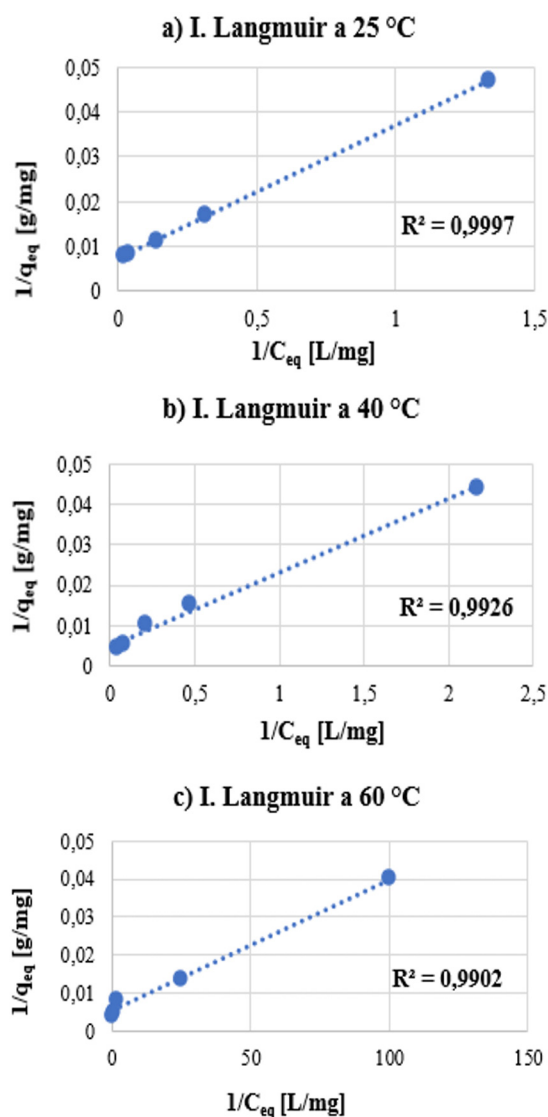


Figura 11. Isotermas de Langmuir para los experimentos de adsorción de cromo (VI) con CS/NPsFe₃O₄ a 25 °C, 40 °C y 60 °C.

Modelo	Parámetros	NPsFe ₃ O ₄		CS/NPsFe ₃ O ₄		
		Temp.	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	$1/n$		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

Tabla 2. Parámetros determinados a partir de la linealidad de Langmuir y Freundlich a diferentes temperaturas para la adsorción de Cr (VI) mediante CS/NPsFe₃O₄.

Diseño experimental

A partir del diseño experimental de tipo factorial a*b*c se verificaron los datos obtenidos experimentalmente; donde la variable dependiente % de adsorción de Cr (VI) si depende de los factores en estudio: concentración inicial de Cr (VI), tiempo de contacto y temperatura, luego de un análisis de varianza ANOVA con un valor-P menor a 0,05 rechazando la Ho a favor de la H1. Lo cual indica que los factores a, b, c y sus interacciones son estadísticamente significativos frente a la variable de respuestas.

Fuente	Suma de Cuadrados	gl	CM	Razón-F	Valor-P
A: C ₀ 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			

Tabla 3. ANOVA para % adsorción de Cr (VI).

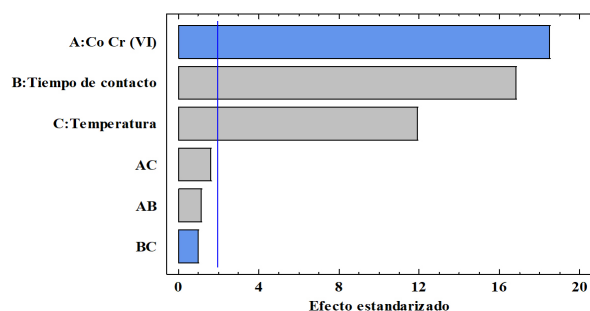


Figura 14. Diagrama de Pareto de los efecto positivos y negativos sobre la variable % adsorción Cr (VI).

A partir del diagrama de Pareto (figura 14) se observa que el efecto A que corresponde a la concentración inicial de Cr (VI) tiene un efecto negativo con relación al % de adsorción, verificando lo antes mencionado en la figura

10, a menor concentración de contaminante (5 mg/L) se obtiene mayor porcentaje de adsorción; mientras que 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 positivo es decir, el mayor % de adsorción de Cr (VI) se dio al aumentar tanto el tiempo como la temperatura verificando los resultados descritos en la figura 9.

IV. DISCUSIÓN

Las nanopartículas de magnetita fueron sintetizadas por coprecipitación química y recubiertas con quitosano obtenido a partir del exoesqueleto del camarón con un %DD = 84.20%, mayor al 75% siendo adecuado como agente de



recubrimiento. En medio ácido, los grupos amino del quitosano son capaces de interactuar con las cargas negativas del grupo hidroxilo de la superficie de las NPsFe_3O_4 y el TPP es un anión polivalente con tres grupos de carga negativa, que pueden interactuar con las moléculas de quitosano y servir como agente entrecruzante (figura 3) (26).

Gracias al recubrimiento de quitosano, las CS/ NPsFe_3O_4 presentan mayor capacidad de adsorción de Cr (VI) utilizando pequeñas concentraciones de adsorbente (0,08 g a 0,1 g), en comparación con un estudio realizado por Rivera et al. (27), quien menciona que el mayor % de adsorción de Cr (VI) (70 %) con NPsFe_3O_4 sin recubrir se dio a concentración de 2 a 3 g de Nps; sin embargo, Noguera U., et al (28) sintetizó NPsFe_3O_4 soportadas en cascarillas de café obteniendo mayor capacidad de adsorción de Cr (VI) a concentraciones menores a 1 g de adsorbente; corroborando que la modificación de la superficie de las NPs proporciona más sitios activos para una eficiente interacción con el analito y mayor relación superficie/volumen del adsorbente.

Muchos estudios demuestran que el mayor % adsorción de Cr (VI) se obtiene a pH de 2 a 4, tal como menciona Omidinasab et al. (25); información que se ha verificado en esta investigación, donde se obtuvo un mayor % adsorción a pH 3 (figura 7). 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 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). El cromato ácido (HCrO_4^-) 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 (29). 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/ NPsFe_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.

El fenómeno de superficie que involucra el proceso de adsorción de Cr (VI) con CS/ NPsFe_3O_4 es favorable para la linealidad de Langmuir (figura 12), de manera que únicamente se forma una sola capa en la superficie de las NPs en cada tiempo y temperatura estudiada. A partir de la isoterma de Langmuir se determinó la q_{max} de Cr (VI) la cual

fue mayor para las CS/ NPsFe_3O_4 , como se observa en la tabla 2, en comparación a las NPsFe_3O_4 sin recubrimiento (figura 13). También, la q_{max} para CS/ NPsFe_3O_4 fue mayor, a la vez que aumentó la temperatura a 60 °C ($q_{max} = 275,48$ mg/g). Temperatura en la cual existe mayor interacción entre el adsorbato y el adsorbente, tal como demuestra la constante de separación K_L de 4.86 L/mg (tabla 2).

Por otro lado, el proceso de adsorción de Cr (VI) con CS@ NPsFe_3O_4 , sigue un modelo de pseudo segundo orden, de manera 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 (27). Estos resultados concuerdan con los descritos por Castro et al. (30) y Dima (31), quienes señalan que el proceso de adsorción de Cr (VI) sigue el mecanismo de pseudo segundo orden.

V. CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanopartículas de magnetita por coprecipitación química y recubiertas con quitosano obtenido del exoesqueleto del camarón de manera In-situ. Las CS/ NPsFe_3O_4 fueron de apariencia esférica y morfología irregular característica, con un diámetro promedio igual a 31.85 nm con excelentes propiedades superparamagnéticas. El mayor porcentaje de adsorción fue del 99.70 % a valores de pH 3, 0.1 g de concentración del adsorbente, 5 mg/L de contaminante, 60 minutos de tiempo de contacto y 60 °C de temperatura. El proceso de adsorción siguió un modelo cinético de pseudo segundo orden y la isoterma que mejor se ajustó a los datos experimentales fue de Langmuir, a partir de la misma se obtuvo una q_{max} de Cr (VI) con NPs de 294,12 mg/g a 60 °C.

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.

VI. Agradecimientos

Un agradecimiento especial a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, y al Grupo de Investigación en Materiales Avanzados GIMA, por facilitar que este trabajo se haya cumplido con excelentes resultados.

V. REFERENCIAS

1. Portilla A. Analisis tecnico ambiental del proceso de la curtiduria serrano de la ciudad ambato y diseño de la planta de tratamiento de las aguas residuales [tesis de grado]. Quito: Universidad Central del Ecuador; 2013. Disponible en: <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/1564>
2. ATSDR. Resumen de Salud Pública. Cromo. Agencia para Sustancias toxicas y registro de enfermedades [Internet]. 2012. [citado 15 agosto 2022]; 1:1-8. Disponible en: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs7.pdf
3. Ministerio de Ambiente del Ecuador. Revisión y Actualización de la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua. Regist Of No 387 [Internet]. 2015; [citado 15 agosto 2022]; 97: 1–40. Disponible en: <http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/ecu155128.pdf>
4. Çimen A. Removal of chromium from wastewater by reverse osmosis. Russ J Phys Chem A [Internet]. 2015 [citado 18 agosto 2022]; 89(7): 1238–43. Disponible en: <https://doi.org/10.1134/S0036024415070055>
5. Mousavi Rad SA, Mirbagheri SA, Mohammadi T. Using reverse osmosis membrane for chromium removal from aqueous solution. World Acad Sci Eng Technol [Internet]. 2009 [citado 18 agosto 2022]; 57(Vi): 348–52. Disponible en: <https://doi.org/10.5281/zenodo.1331495>
6. Naghdali Z, Sahebi S, Ghanbari R, Mousazadeh M, Jamali HA. Chromium removal and water recycling from electroplating wastewater through direct osmosis: Modeling and optimization by response surface methodology. Environ Heal Eng Manag [Internet]. 2019 [citado 19 agosto 2022]; 6(2): 113–20. Disponible en: <http://ehemj.com/article-1-496-en.html>
7. Pérez-Candela M, Martín-Martínez J, Torregrosa-Maciá R. Chromium(VI) removal with activated carbons. Water Res [Internet]. 1995 [citado 22 agosto 2022]; 29(9): 2174–80. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004313549500035J>
8. Sivakami MS, Gomathi T, Venkatesan J, Jeong HS, Kim SK, Sudha PN. Preparation and characterization of nano chitosan for treatment wastewaters. Int J Biol Macromol [Internet]. 2013 [citado 22 agosto 2022]; 57: 204–212. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.03.005>
9. Marín Hernández JJ. Técnicas de microextracción con nanomateriales aplicadas ala determinación de especies inorgánicas con espectrometría de absorción atómica [tesis doctoral]. Murcia: Universidad de Murcia; 2019. Disponible en: <https://digitum.um.es/digitum/handle/10201/74266>
10. Arévalo-Cid P. Preparación y estudio de nanocomposites magnéticos con diferente potencial de empleo [tesis doctoral]. Madrid: Universidad Complutense de Madrid; 2016. Disponible en: <https://eprints.ucm.es/id/eprint/49090/>
11. Falla JDF. Síntesis verde de nanoparticulas de hierro cero valente para la remoción de cadmio, cromo y arsénico en solución [tesis de master]. Bogotá: Universidad de los Andes; 2020. Disponible en: <http://hdl.handle.net/1992/50941>
12. Palacios J. Optimización Del Recubrimiento De Nanopartículas Magnéticas Con Polielectrolitos Para Su Uso Como Transportadores Moleculares [tesis de grado]. Elche: Universidad Miguel Hernández; 2014. Disponible en: <http://dspace.umh.es/handle/11000/3478>
13. Divya K, Jisha MS. Chitosan nanoparticles preparation and applications. Environ Chem Lett [Internet]. 2018 [citado 22 agosto 2022]; 16(1): 101–12. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-017-0670-y>
14. Escobar Sierra D, Ossa Orozco C, Alexander Ospina W. Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos. Sci Tech [Internet]. 2013 [citado 22 agosto 2022]; 18(1):260–6. Disponible en: <https://doi.org/10.22517/23447214.7555>
15. Salas Ovilla R, Rosas Quijano R, Galvez Lopez D. La quitina: lo mejor de los desechos marinos. Rev Cienc UANL [Internet]. 2017 [citado 26 agosto 2022]. 84 (2007–1175): 7–10. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/326904237_LA_QUITINA_LO_MEJOR_DELOS_DESECHOS_MARINOS



16. Chang YC, Chang SW, Chen DH. Magnetic chitosan nanoparticles: Studies on chitosan binding and adsorption of Co(II) ions. *React Funct Polym* [Internet]. 2006 [citado 26 agosto 2022]; 66(3): 335–41. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.08.006>
17. Menchaca-Nal S. Síntesis y Caracterización de nanocomposites poliméricos con propiedades magnéticas [tesis doctoral]. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires; 2018. Disponible en: <http://hdl.handle.net/11336/83390>
18. Yuwei C, Jianlong W. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal. *Chem Eng J* [Internet]. 2011 [citado 26 agosto 2022]; 168(1): 286–92. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.006>
19. Brugnerotto J, Lizardi J, Goycoolea FM, Argüelles-Monal W, Desbrières J, Rinaudo M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer (Guildf)* [Internet]. 2001 [citado 28 agosto 2022]; 42(8): 3569–80. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386100007138>
20. Kavaz D, Odabaš S, Güven E, Demirbilek M, Denkbaš EB. Bleomycin loaded magnetic chitosan nanoparticles as multifunctional nanocarriers. *J Bioact Compat Polym* [Internet]. 2010 [citado 28 agosto 2022]; 25(3): 305–18. Disponible en: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0883911509360735>
21. Ranjbar S, Hadjmohammadi MR. 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. *Anal Chim Acta* [Internet]. 2019 [citado 28 agosto 2022]; 1078:90–100. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.06.026>
22. Norma Técnica Ecuatoriana. NTE INEN 983: Agua potable - Determinación de cromo hexavalente. INEN [Internet]. 1998 [citado 19 agosto 2022]; 3:1–6. Disponible en: <https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/983.pdf>
23. Cárdenas Soriano OE. Caracterización de los productos de la desacetilación selectiva de quitina [tesis de grado]. San Salvador: Universidad de El Salvador; 2010. Disponible en: <http://ri.ues.edu.sv/id/eprint/8790/>
24. Parada LG, Katime Amashta IA, Crespín GD, Miranda R. Caracterización de quitosano por viscosimetría capilar y valoración potenciométrica. *Rev Iberoam Polímeros*, ISSN-e 0121-6651, 2004 [Internet]. 2004 [citado 30 agosto 2022]; 5(1): 1. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1048855&info=resumen&idioma=SPA>
25. Omidinasab M, Rahbar N, Ahmadi M, Kakavandi B, Ghanbari F, Kyzas GZ, et al. Removal of vanadium and palladium ions by adsorption onto magnetic chitosan nanoparticles. *Environ Sci Pollut Res* [Internet]. 2018 [citado 30 agosto 2022]; 25(34): 34262–76. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3137-1>
26. Kyzas GZ, Deliyanni EA. Mercury(II) removal with modified magnetic chitosan adsorbents. *Molecules*. [Internet] 2013 [citado 28 agosto 2022]; 18(6): 6193–214. Disponible en: <https://www.mdpi.com/1420-3049/18/6/6193>
27. Fernanda Lyzeth Rivera Saldívar. Síntesis de Nanopartículas Magnéticas para el Desarrollo de Proces Catalíticos y de Adsorción en Aguas Contaminadas [Tesis doctoral]. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid; 2021. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10486/697059>
28. Noguera U. nanopartículas de hierro soportadas en cascarilla de café [tesis de master]. Medellín: Universidad Nacional de Colombia; 2021. Disponible en: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/80093>
29. Pájaro Y, Díaz F. Remoción de cromo hexavalente de aguas contaminadas usando quitosano obtenido de exoesqueleto de camarón. *Rev Colomb Química* [Internet]. 2012 [citado 30 agosto 2022]; 41(2): 243–62. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309028756008>
30. Castro S, Cerda R, Betanco N, Canelo F, López X, García A, 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 Rev Científica*. [Internet] 2014 [citado 28 agosto 2022]; 26(2): 56–68. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4914557>

30. Castro S, Cerda R, Betanco N, Canelo F, López X, García A, 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 Rev Científica*. [Internet] 2014 [citado 28 agosto 2022]; 26(2): 56–68. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4914557>
31. Dima JB. Efectividad de las micro/nano partículas de quitosano obtenidas de residuos pesqueros en la adsorción de cromo hexavalente. *ISEBE Adv 2016* [Internet]. 2016 [citado 30 agosto 2022]; (Vi):10. Disponible en: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/98992/Documento_completo.pdf-PDFA.pdf?sequence=1&isAllowed=y