

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA SALESIANA

SEDE CUENCA

**CARRERA DE INGENIERÍA EN BIOTECNOLOGÍA DE LOS
RECURSOS NATURALES**



**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE INGENIERO EN BIOTECNOLOGÍA DE LOS
RECURSOS NATURALES**

TRABAJO EXPERIMENTAL:

**“DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE BIOADSORCIÓN
DE PLOMO APROVECHANDO LAS PROPIEDADES DEL
EXOESQUELETO DEL CAMARÓN”**

Autor:

JORGE OSWALDO QUEVEDO CUENCA

Tutor:

DR. PABLO ARÉVALO MOSCOSO

CUENCA-ECUADOR

2017

**“DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE
BIOADSORCIÓN DE PLOMO APROVECHANDO LAS
PROPIEDADES DEL EXOESQUELETO DEL CAMARÓN”**

CESIÓN DE DERECHOS DE AUTOR

Yo Jorge Oswaldo Quevedo Cuenca, con cedula de identidad, número 0301693610, manifiesto mi voluntad y cedo a la Universidad Politécnica Salesiana la titularidad sobre los derechos patrimoniales en virtud de que soy autor del trabajo de grado titulado “DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE BIOADSORCIÓN DE PLOMO APROVECHANDO LAS PROPIEDADES DEL EXOESQUELETO DEL CAMARÓN”, mismo que he desarrollado previo a la obtención del título de Ingeniero Biotecnología de los Recursos Naturales, en la Universidad Politécnica Salesiana, quedando la Universidad facultada para ejercer plenamente los derechos cedidos anteriormente.

En aplicación a lo determinado en la Ley de Propiedad Intelectual, en mi condición de autor me reservo los derechos morales de la obra antes citada. En concordancia, suscribo este documento en el momento que hago entrega del trabajo final en formato impreso y digital a la Biblioteca de la Universidad Politécnica Salesiana.

Cuenca, 22 de Mayo del 2017



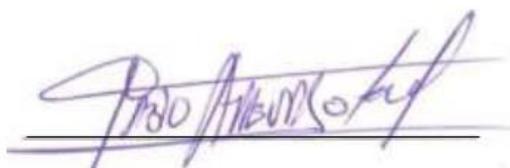
Jorge Oswaldo Quevedo Cuenca

0301693610

CERTIFICACIÓN

Yo, Pablo Wilson Arévalo Moscoso, declaro que bajo mi tutoría fue desarrollado el trabajo de titulación “DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE BIOADSORCIÓN DE PLOMO APROVECHANDO LAS PROPIEDADES DEL EXOESQUELETO DEL CAMARON” realizado por el autor Jorge Oswaldo Quevedo Cuenca, obteniendo el trabajo experimental que cumple con todos los requisitos estipulados por la Universidad Politécnica Salesiana para ser considerados como trabajo final de titulación.

Cuenca, 22 de Mayo del 2017

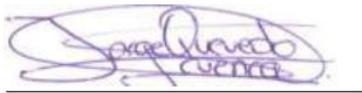


Pablo Arévalo Moscoso PhD.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD

Yo, Jorge Oswaldo Quevedo Cuenca, con cédula de identidad número 0301693610 autor de la tesis “DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE BIOADSORCIÓN DE PLOMO APROVECHANDO LAS PROPIEDADES DEL EXOESQUELETO DEL CAMARÓN” certifico que el total contenido de este trabajo experimental es de mi exclusiva responsabilidad y autoría.

Cuenca, 22 de Mayo del 2017



Jorge Oswaldo Quevedo Cuenca

0301693610

DEDICATORIA

A Dios por permitirme saber que, a pesar de las adversidades, siempre se puede confiar en él para salir de ellas.

A mi madre por el cariño, confianza, apoyo que me supo dar siempre y que jamás me abandono aun cuando lo merecía.

A mi padre por su ayuda incondicional en todo momento y que supo guiarme en los transcurso más duros de mi vida.

A mi hija, a mi orgullo, quien es la persona por la que sigo adelante es mi fortaleza, mis ganas de salir adelante y logro cumplir mis metas para el mejor porvenir de ella.

A mi abuelito que, aunque ya no este conmigo, el siempre confió en mí, me supo brindar apoyo, fortaleza y confianza día tras día en mis estudios, además inculcándome que con esfuerzo, constancia y trabajo duro se puede conseguir los sueños que queremos alcanzar, no me queda más que agradecerle por todo lo que hizo por mí, por su amor incondicional e infinito y gracias por ser mi abuelo, el orgullo más grande que puedo tener.

A mi abuela por su amor y comprensión en todos los momentos de mi vida y por acompañarme en cada uno de los pasos que he dado.

AGRADECIMIENTOS

Primero agradecer a Dios por permitirme alcanzar esta meta.

A mis padres y hermano quienes me permitieron seguir adelante en mis estudios, que gracias a ellos pude llegar a esta instancia.

A mi hija quien es mi fortaleza de vida y es quien me inspira en los momentos más duros para luchar y seguir adelante.

A mi director de tesis, PhD Pablo Arévalo, por brindarme su experiencia en el desarrollo de esta investigación.

A la Doctora Inés Malo, por sus valiosos aportes académicos, por su ayuda en todo momento durante mi etapa de estudiante y por compartir desinteresadamente sus conocimientos con el fin de mi aprendizaje.

.

RESUMEN

Se realizó un estudio a nivel de laboratorio sobre el exoesqueleto de camarón el cual fue desechado de restaurantes de comida marina, este exoesqueleto en la industria alimenticia no es utilizado para ningún medio, más bien es tratado como un residuo causando de esta manera una contaminación ambiental debido a que por su gran consumo esta industria arroja toneladas de desechos sin ningún control, pudiendo más bien ser este en realidad aprovechado como adsorbente de metales pesados en agua, debido a que posee propiedades de bioadsorción. Se preparó una solución acuosa a partir de una muestra de agua contaminada con plomo a una concentración de 3mg/L, evaluándose la biosorción del exoesqueleto de camarón en función del tiempo de residencia: 10, 30, 60, 90 y 120 min. Obteniéndose así una remoción del 78.96 %, el pH óptimo encontrado en este estudio es de 3.0. Para la obtención de las isotermas, se mantuvo constante la cantidad de biosorbente en cada una de sus muestras, siendo estas estudiadas mediante Langmuir y Freundlich, ajustándose este exoesqueleto al modelo de Langmuir ya que aquí obtenemos una (Q_{max}) de 55,24 mg Pb/g y un comportamiento isotérmico del R_L 0,36, por otro lado la isoterma de Freundlich tuvo un valor de k 0,18 y n 0,56. Pudiendo entonces determinarse al exoesqueleto como un bioadsorbente de metales pesados, ya que nos permite realizar una bioadsorción de manera efectiva y económica para el tratamiento de metales pesados debido a que son de fácil implementación y su capacidad es relativamente buena.

ABSTRACT

A study was created through a laboratory about the exoskeleton of a shrimp which was thrown out by seafood restaurants, this exoskeleton in the food industry is not used by any medium, on the contrary it is treated as a residue causing in this way an environmental contamination due to its great consumption this industry throws out tons of waste without any sort of control, when it could be in this reality be used as an absorbent of heavy metals in water, as it poses properties of Bioadsorción. A watery solution was prepared from a water sample with a concentration of 3mg/L of lead, evaluating the absorption of the exoskeleton of the shrimp in function of the time residency: 10, 30, 60, 90 and 120 minutes. This way obtaining a removal of 78.96%, the optimal pH found in this study is of 3.0. In order to obtain the isotherm, the amount of biosorbent was maintained constant in every sample, these being studied by Langmuir and Freundlich, adjusting this exoskeleton like Langmuir's model as this way we can obtain a ($Q_{\text{máx}}$) of 55,24 mg Pb/g and a behaviour isothermal of R_L 0,36, on the other hand the isotherm of Freundlich had a value of k 0,18 and n 0,56. Being able to determine the exoskeleton like a bioadsorbent of heavy metals, as it lets us realize a bioadsorción in an effective and economic for the treatment of heavy metals as they are easily implemented and its quality is relatively good.

INDICE GENERAL

1.	INTRODUCCIÓN	17
1.1	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	20
1.2	ANTECEDENTES	21
1.3	JUSTIFICACION.....	22
1.4	OBJETIVOS	24
1.4.1	OBJETIVO GENERAL.....	24
1.4.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	24
1.5	HIPÓTESIS	24
1.6	MARCO DE REFERENCIA.....	25
1.6.1	BIOADSORCIÓN	25
	PRIMERAS INFLUENCIAS DE LA BIOADSORCIÓN	25
	MECANISMOS DE LA BIOADSORCIÓN	26
	FACTORES FÍSICO-QUÍMICOS DE LA BIOADSORCIÓN.....	26
	EXTRACCIÓN DE METALES POR BIOADSORCIÓN	27
	CLASES DE BIOADSORCIÓN	27
	FACTORES QUE PUEDEN AFECTAR LA BIOADSORCIÓN.....	27
	Influencia del bioadsorbente	28
	Efecto del tamaño de partícula	28
	Efecto de la temperatura	29
	Efecto del pH	29
	Presencia de otros iones	29
	VENTAJAS DE LA BIOADSORCIÓN.....	30
	TIPOS DE BIOADSORBENTES	30
	EFICIENCIA DE LA BIOADSORCIÓN	31
	ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS BIOADSORBENTES.....	31
	DIFERENCIAS ENTRE BIOSORBENTES Y BIOADSORCIÓN	32
1.6.2	CALCULO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN	32
1.6.2.1	ISOTERMA DE LANGMIUR	33
	LA LINEACIÓN DE ESTA ECUACIÓN ES LA SIGUIENTE:.....	33
1.6.2.2	ISOTERMA DE FREUNDLICH	34
	LA LINEACIÓN DE ESTA ECUACIÓN ES LA SIGUIENTE.....	35

	11
1.6.3	CAMARÓN 35
	MORFOLOGÍA DEL CAMARÓN..... 36
1.6.4	QUITINA..... 36
	ESTRUCTURA DE LA QUITINA 37
	APLICACIÓN DE LA QUITINA..... 37
1.6.5	QUITOSANO..... 38
	ESTRUCTURA QUÍMICA DEL QUITOSANO 38
	APLICACIONES DEL QUITOSANO 38
1.6.6	RESIDUOS 39
	CLASIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS..... 39
1.6.7	AGUAS RESIDUALES..... 40
1.6.8	PLOMO 41
	FUENTES DEL PLOMO 41
	ABSORCIÓN DEL PLOMO 42
	EFFECTOS DEL PLOMO 42
	PLOMO EN LOS NIÑOS 43
1.6.9	ESTUDIOS REALIZADOS DE BIOADSORCIÓN 43
2	MATERIALES Y MÉTODOS..... 47
2.1	OBTENCIÓN Y TRATAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA 47
2.2	EQUIPOS..... 48
	ESTUFA MARCA MEMMERT 48
	ANALIZADOR DE HUMEDAD..... 48
	LICUADORA INDUSTRIAL <i>HEAVY DUTY BLENDER</i> 49
	GRANULOMETRÍA..... 49
2.3	ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DEL PRODUCTO..... 50
	DENSIDADES..... 50
	DENSIDAD APARENTE..... 50
	DENSIDAD REAL..... 51
	POROSIDAD 52
	INTERCAMBIO CATIÓNICO 52
	pH-METRO..... 53
	ACIDEZ 54
	CENIZAS 55

		12
	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)	57
	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	58
2.4	DETERMINAR SI EL pH INFLUYE EN LA CAPACIDAD DE BIOADSORCIÓN.....	59
	EXPERIMENTO	61
	2.4.1 PREPARACION DE SOLUCIONES	61
	2.4.2 AJUSTAR EL pH DE SOLUCIONES	61
	2.4.3 ANÁLISIS PREVIO A LA ABSORCIÓN ATÓMICA	62
	2.4.4 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN A TRAVÉS DE ABSORCIÓN ATÓMICA	63
2.5	ESTABLECIMIENTO DE LA CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN	64
	EXPERIMENTO	65
	2.5.1 PREPARAR LA SOLUCIÓN	65
	2.5.2 ANÁLISIS PREVIO A LA ABSORCIÓN ATÓMICA	66
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	66
3.1	CARACTERIZACIÓN DEL BIOADSORBENTE	66
	GRANULOMETRÍA.....	66
	HUMEDAD	69
	DENSIDAD APARENTE Y DENSIDAD REAL.....	70
	POROSIDAD	71
	INTERCAMBIO CATIONICO (CIC).....	71
	ACIDEZ	72
	CENIZAS TOTALES	73
	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO	74
	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR).....	75
	DETERMINACIÓN DEL pH ÓPTIMO.....	77
	ISOTERMAS DE BIOSORCIÓN.....	80
	PROCESO DE LINEALIZACIÓN	80
	ISOTERMA DE LANGMUIR	81
	ISOTERMA DE FREUNDLICH	83
4	CONCLUSIONES	86
5	RECOMENDACIONES	87
6	ANEXOS	88
	Anexo (A) Materia prima.....	88
	Anexo (B) Materiales.....	90

Anexo (C) Equipos	92
Anexo (D) Reactivos	98
7 BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA.....	100

INDICE DE GRÁFICAS

Grafica 1: Granulométrica.....	68
Grafica 2: MEB 500.....	74
Grafica 3: MEB 1000	75
Grafica 4: IR.....	76
Grafica 5: Modelo Matemático.....	78
Grafica 6: Verificación del Supuesto del Modelo.....	79
Grafica 7: Comportamiento de las muestras	80
Grafica 8: Isoterma de Langmuir	82
Grafica 9: Isoterma de Freundlich.....	83

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Secado del exoesqueleto	47
Figura 2: Estufa Memmert	48
Figura 3: Detector de Humedad.....	49
Figura 4: Licuadora heavy Duty Blender.....	49
Figura 5: Tamaños de partícula.....	50
Figura 6: Práctica de granulometría.....	50
Figura 7: pH-Metro.....	54
Figura 8: Acidez	55
Figura 9: Mufla Thermo SCIENTIFIC	56
Figura 10: Desecador CSN SIMAX	56
Figura 11: Tescan Mira 3.....	58
Figura 12: Spectrum BX	59
Figura 13: Filtrado de la muestra	62
Figura 14: Refrigeración de las muestras.....	63
Figura 15: Muestras envasadas.....	66

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Valores de R_L	34
Tabla 2: Cálculos granulométricos	66
Tabla 3: Humedad	69
Tabla 4: Densidades	70
Tabla 5: Porosidad	71
Tabla 6: Intercambio Catiónico	71
Tabla 7: Acidez	72
Tabla 8: Cenizas	73
Tabla 9: Grupos funcionales	76
Tabla 10: pH	77
Tabla 11: Diseño Completamente al azar	79
Tabla 12: Linealización de isoterma de Langmuir y Freundlich	81
Tabla 13: Proceso de linealización isoterma de Langmuir	82
Tabla 14: Resultado de bioadsorción isoterma de Langmuir	82
Tabla 15: Proceso de linealización isoterma de Freundlich	83
Tabla 16: Comparación de las capacidades máximas de bioadsorción del plomo.	84

1. INTRODUCCIÓN

A medida que la tecnología del mundo avanza, más aún aumentan las necesidades de los seres humanos, a su vez necesitamos que la ciencia y la tecnología encuentren nuevos recursos que satisfagan estas necesidades, aunque esto trae como consecuencia una gran cantidad de residuos ya sean sólidos, líquidos o gaseosos, los cuales causan un desequilibrio ecológico a condición de que no son tratados a tiempo y de una manera adecuada.

Conociendo como “desequilibrio ecológico alteración total del ecosistema que puede verse provocado por causas naturales y artificiales. Causas naturales: cambio climático, el calentamiento global, el oscurecimiento global. Causas artificiales: tala de bosques, la contaminación ambiental, la caza indiscriminada entre otros”. (Lopez, 2016)

Desde tiempos inmemorables se han desechado estos residuos en vertederos, ríos, mares o cualquier lugar cercano. En las ciudades la industrialización y desarrollo ha generado una gran variedad de residuos y cuyas cantidades conforme avanza el tiempo aumentan cada vez más. Sin embargo, los desechos provenientes de residuos orgánicos que pueden ser provenientes por ejemplo de industrias lácticas y cárnicas, camaroneras, etc., producen otro tipo de contaminación, conocida como biodegradación de la materia orgánica, en cuanto a este tipo de contaminación tiene características que permiten su biodegradación o transformación, hay que mencionar además que se pueden obtener otros compuestos que son útiles tanto para el hombre como para el medio ambiente.

La biodegradación de materia orgánica “Es la disolución química de los materiales por bacterias u otros medios biológicos. El término se utiliza a menudo en relación con la ecología, la gestión de residuos, la biomedicina y el medio ambiente y es ahora comúnmente

asociados con los productos respetuosos del medio ambiente que son capaces de descomponerse nuevamente dentro de los elementos naturales.” (Agustin, 2011)

“El material orgánico se puede degradar aeróbicamente con el oxígeno, o anaeróbicamente, sin oxígeno. La materia biodegradable tal como la materia vegetal, animal y otras sustancias procedentes de organismos vivos o materiales artificiales que son bastante similares a la materia vegetal y animal es bioasimilada por microorganismos que tienen un origen natural gracias a la diversidad microbiana catabólicas para degradar, transformar o acumular una gran variedad de compuestos incluidos los hidrocarburos, Bifenilos Policlorados, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, Radionucleidos y metales.” (Agustin, 2011)

El siguiente punto trata de la cría y comercialización de camarón que constituye una actividad económica importante en el mundo puesto que el camarón es uno de los alimentos que más se consumen por el hombre. A su vez la generación de residuos perecederos del exoesqueleto constituye una problemática entendiéndose que, al descomponerse, sus propiedades causan una contaminación ambiental a gran escala.

El objetivo general de esta investigación es plantear una solución a esta problemática basada en el aprovechamiento del exoesqueleto del camarón con proyección a que se transforme en un descontaminante de metales pesados, debido a que éste posee propiedades tales como: biocompatibilidad, biodegradabilidad y biosorción.

La biocompatibilidad es la “Capacidad de un material para no interferir ni degradar el entorno biológico, es decir la capacidad del material para interactuar con los tejidos vivos, sin causar daño” (Torres, 2014)

“Se entiende por biodegradación la descomposición aeróbica o anaeróbica de un material por acción enzimática de microorganismos tales como bacterias, hongos y algas bajo condiciones normales del medio ambiente.” (Manser & Kelling, 1996)

“Los microorganismos son una alternativa potencial sobre los procesos convencionales para la recuperación de metales de soluciones industriales, este fenómeno es conocido como biosorción y se refiere a las interacciones fisicoquímicas entre la biomasa microbiana y el metal pesado.” (Rivas, Gutiérrez, & Merino, 2004)

Esta investigación plantea su propósito en realizar un procedimiento rápido y sencillo mediante el aprovechamiento de los desechos industriales del camarón con proyección que se convierta en una nueva opción de tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados conociendo que en nuestro país son pocos o nulos los esfuerzos que se hacen para alcanzar un beneficio con este exoesqueleto.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

“La industria camaronera es una de las actividades más importantes del sector productivo del Ecuador, en términos de ingreso de divisas por exportaciones ocupa el segundo lugar después del petróleo y es la mayor fuente de ingresos del exterior para el sector privado. Tomando como referencia el contexto mundial, el Ecuador es el cuarto productor (después de China, Tailandia e Indonesia) y el primero en el Hemisferio Occidental.” (Velázquez, 2017)

Según cifras (Fedacua, 2014) y (Agrocadenas, 2017) “se desperdicia aproximadamente el 30% del porcentaje total del camarón, teniendo así una pérdida considerable de un producto que tiene usos potenciales dentro de otro tipo de industrias diferentes a las del sector alimenticio. Se puede entonces concluir que los problemas generados por no saber tratar estos elementos desechados son de grandes dimensiones.”

Sobre el grado de impacto ambiental que ocasiona la acuicultura de camarón, esta constituye un problema de contaminación ambiental y está directamente relacionada con el sistema de producción implementado. “Entre las actividades identificadas en el proceso productivo del camarón tenemos; el uso de alimento natural, número de recambios periódicos de agua, el porcentaje de camarón que no es utilizado.” (Flores, 2007)

Una fuente de contaminación del agua es también la industria camaronera, puesto que sus desechos no son gestionados de forma adecuada, una manera de disminuir este tipo de contaminación sería gestionando de una mejor manera estos residuos o usándolos, como puede ser en la obtención del quitosano, aprovechándolo como bioadsorbente de metales pesados, etc.

1.2 ANTECEDENTES

“El cultivo de camarón se inició a finales de la década de los años 60 con cultivos fundamentalmente extensivos. La producción promedio anual fue 12,000 toneladas métricas en 1979 y se incrementó rápidamente hasta alcanzar 110,000 toneladas métricas en 1991. Este aumento de producción está relacionado directamente con el aumento de las áreas cultivadas que creció de 439 hectáreas en cultivo en 1976 a 131,808 hectáreas en 1991.” (Velázquez, 2017)

“El valor de las exportaciones de camarón alcanzo los US\$ 491 millones en 1991. La cantidad invertida durante la última década en esta actividad es de casi US\$ 15,000 millones y se estima que aproximadamente 120,000 personas trabajan, a tiempo completo o parcial, en actividades relacionadas directamente con esta industria.” (Velázquez, 2017)

“En América Latina la tasa anual de crecimiento de los camarones cultivados creció un 6,8% entre 1999 y 2000, sin embargo, el incremento mundial ha mostrado niveles más modestos en la última década (5% como promedio).” (Fonseca Moreno E. , 2010)

“La camaronicultura ha crecido de manera importante en las últimas dos décadas, aportando volúmenes considerables a la producción pesquera total a nivel mundial, pero asimismo ha influido en la organización de la trama social y en la economía de ciertas regiones.” (Alday, Diagnóstico y prevención de la enfermedad del Punto Blanco, 1999) (Valenzuela, Suárez, Sánchez, & Rosas, 2002)

1.3 JUSTIFICACION

“La cría y comercialización del camarón constituyen una actividad económicamente importante. Sin embargo, los residuos perecederos del exoesqueleto del camarón generados por esta industria amenazan fuertemente su productividad, debido a que la industria de camarón en el mundo arroja toneladas de desechos sin ningún tipo de control esto un desequilibrio ecológico y provocando contaminación ambiental.” (Jimenez, Zurita, & Lara, 2009)

“Los residuos del camarón se encuentran tanto en las piscinas donde se crían, así como en los restaurantes en los que posteriormente se comercializan, estos residuos causan una contaminación al ambiente, no siendo estos residuos (basura), ya que se pueden utilizar como un método de extracción de iones de metales pesados, bioadsorbente, etc., Lo que ayudaría a una descontaminación de las aguas en las cuales se encuentran presentes estos iones antes mencionados.” (H. Hernandez Cocolletzi, 2009)

Para que no exista este tipo de contaminación se deben gestionar de una mejor manera estos residuos, dándoles un valor agregado, por ejemplo, considerándolo como materia prima para la industria de polímeros naturales que son muy requeridos en los últimos años, también utilizándolo como materia prima para el tratamiento de aguas residuales aprovechando su capacidad de bioadsorción.

“En la actualidad se están reemplazando los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales (precipitación, oxidación, intercambio iónico, filtración) por sistemas que contienen biopolímeros adsorbentes” (Parada, Crespín, & Katime, 2014)

En el medio ambiente existe un sin número de organismos que presentan biopolímeros en su estructura como es el caso del exoesqueleto de camarón, el cual fue utilizado en la presente investigación considerando una de las características de este exoesqueleto que podría ser utilizado como una fuente de material biológico pudiendo este captar o extraer ciertas sustancias que están contaminando el agua como son los metales pesados, considerando que Ecuador es el principal exportador en Sudamérica, tendría una gran fuente de materia prima para aprovechar los exoesqueletos con este fin y dando de esta manera un nuevo uso a este recurso para su correcta gestión.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la capacidad de adsorción de metales pesados utilizando el exoesqueleto de residuos del camarón para disminuir la concentración de estos metales en agua contaminada.

1.4.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Caracterizar el exoesqueleto del camarón mediante métodos físicos y químicos para que alcancen las propiedades de bioadsorción.
- Determinar si el pH afecta la capacidad de bioadsorción a través de un proceso de Batch para alcanzar los mejores rendimientos de adsorción.
- Establecer la cinética de bioadsorción determinando el comportamiento de este residuo mediante modelos existentes de bioadsorción.

1.5 HIPÓTESIS

Si el exoesqueleto tiene la capacidad de bioadsorción entonces puede ser utilizado como bioadsorbente para tratamiento de aguas contaminadas

1.6 MARCO DE REFERENCIA

1.6.1 BIOADSORCIÓN

“Bioadsorción es un proceso que permite la captación activa o pasiva de iones metálicos, debido a la propiedad que diversas biomasas vivas o muertas poseen para enlazar y acumular este tipo de contaminantes por diferentes mecanismos.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

“La bioadsorción es la técnica de eliminación de compuestos en disolución utilizando diferentes tipos de biomasa que actúa mediante procesos no metabólicos. Este método está basado en un tipo de adsorción en el uso de una fase sólida, el adsorbente que puede ser cualquier tipo de biomaterial o biomasa.” (Chojnacka, 2010)

PRIMERAS INFLUENCIAS DE LA BIOADSORCIÓN

“La bioadsorción es un proceso que se empezó a implementar a principios de los años noventa con el fin de remover sustancias contaminantes de las aguas residuales provenientes del sector industrial; a lo largo de esos años, las investigaciones se han centrado principalmente en la utilización de la biomasa viva y/o muerta. Se muestra como mejor alternativa por sus ventajas tanto económicas como de mantenimiento, se destaca que el uso de las biomasas muertas evita el suplemento de nutrientes y elimina el problema de la toxicidad, además, el proceso de adsorción no se ve interrumpido por la muerte de los biomasa debido a las altas concentraciones de los contaminantes en el interior de las mismas.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

MECANISMOS DE LA BIOADSORCIÓN

“El fenómeno de bioadsorción de iones metálicos, usando materiales biológicos como adsorbentes, se puede realizar mediante diversos mecanismos fisicoquímicos en los cuales, el proceso de captación de los metales pesados puede diferir.” (R. K. Gautam, 2014)

- “Bioacumulación: adsorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación al interior de las células de biomasa vivas.” (E. D. Reyes, 2006)
- “Bioadsorción: adsorción de los iones en la superficie de la célula. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación o atracción electrostática.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

“El proceso de bioacumulación implica una primera etapa que es la bioadsorción, luego le siguen otras etapas las cuales permiten el transporte de los contaminantes a través de un sistema de transporte activo que permite el consumo de energía al interior de la célula.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

FACTORES FÍSICO-QUÍMICOS DE LA BIOADSORCIÓN

“La bioadsorción es un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción y absorción de moléculas e iones. Este método busca la remoción de metales pesados en aguas residuales, usando como sorbente diferentes materiales de origen biológico, tales como: algas, hongos, bacterias, cascara de frutas, productos agrícolas y algunos tipos de biopolímeros. Estos productos son de bajo costo y se encuentran en gran abundancia en la naturaleza.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

EXTRACCIÓN DE METALES POR BIOADSORCIÓN

“En general, la extracción de metales mediante biomasa residual se atribuye a sus proteínas, carbohidratos y componentes fenolíticos que contienen grupos carboxilo, hidróxido, sulfatos, fosfatos y aluminio, los cuales presentan gran afinidad por los iones metálicos.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

CLASES DE BIOADSORCIÓN

“Cabe distinguir tres clases de adsorción según el tipo de atracción que se dé entre el soluto y el adsorbente:

- Si la adsorción se da por el intercambio iónico en el cual, los iones de una sustancia de interés se concentran en una superficie del material adsorbente como resultado de la atracción electrostática entre ambos, se dice que la adsorción es de tipo eléctrico.
- Si la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interface, se dice que la adsorción es debido a las fuerzas de Van Waals o también llamada fisisorción.
- Si el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente, se puede decir que la adsorción tiene naturaleza química” (Appelo & Postma, 2005) y (Tuñón, 2009)

FACTORES QUE PUEDEN AFECTAR LA BIOADSORCIÓN

“El fenómeno de adsorción se puede ver afectado de manera positiva o negativa, por ciertas variables como la temperatura, pH, el tamaño de partícula o simplemente por la

presencia de otros iones. Estos pueden aumentar o disminuir la captación de los iones metálicos.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

Influencia del bioadsorbente

“El adsorbato posee ciertas propiedades para unirse a iones metálicos se debe tener en cuenta la naturaleza con respecto a su dureza, iones duros tienen predilección por ligandos o grupos funcionales que contengan oxígeno para dar lugar a interacciones de tipo electrostático, y los iones blandos se unen con grupos que contienen nitrógeno o sulfuro a través de interacciones covalentes.” (Raize, Argaman, & Yannai, 2004)

Efecto del tamaño de partícula

“El tamaño de partícula tiene una influencia directa en la capacidad de adsorción, al tener un tamaño de partícula menor existe un mayor número de centros activos disponibles para que se dé la reacción y una mayor afinidad para que el adsorbato acceda a ellos teniendo menor limitación a la difusión en el interior de los poros.” (Malkoc & Nuhoglu, 2006)

“La adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros en puntos específicos. La cantidad de adsorbato que se puede adsorber es directamente proporcional al área de la superficie interna por su cantidad de poros por unidad de masa.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

Efecto de la temperatura

“Un aumento elevado de la temperatura puede causar un cambio en la textura del sorbente y un deterioro del material que desembocan en una pérdida de capacidad de sorción.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

Efecto del pH

“El pH de la solución acuosa es un importante parámetro que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes, debido al hecho, de que los iones hidrógeno se constituyen en un adsorbato fuertemente competitivo. La adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie adsorbente como de la distribución de las especies químicas del metal en la solución acuosa. El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4.” (Kuyucak & Volesky, 1989) y (Garcés Jaraba & Coavas Romero, 2012)

Presencia de otros iones

“La presencia de iones en la disolución hace que estos puedan competir con el metal en el interés de las zonas de sorción.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

VENTAJAS DE LA BIOADSORCIÓN

“La bioadsorción es una de las alternativas de tratamiento de aguas residual más eficientes, debido a los bajos costos de implementación y mantenimiento en relación a los tratamientos tradicionales de recuperación de metales pesados en efluentes acuosos.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

“Entre las ventajas que presenta la bioadsorción, en comparación con las técnicas convencionales se tiene:

- Bajo costo
- Alta eficiencia
- Minimización de productos químicos y lodos biológico
- No se requieren nutrientes adicionales
- Regeneración de los biosorbentes
- Posibilidad de recuperación de metales.” (Das, 2010)

TIPOS DE BIOADSORBENTES

“Diferentes investigaciones para la remoción de metales pesados en medios acuosos. Aunque se han realizado un sin número de investigaciones donde diversos materiales orgánicos e inorgánicos han sido estudiados, con el fin de evaluar su potencial de adsorción de metales pesados en efluentes industriales:

- Las biomasas microbianas
- Los residuos agroindustriales

Constituyen el conjunto más estudiado hasta el momento.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

EFICIENCIA DE LA BIOADSORCIÓN

“Se puede establecer que la bioadsorción se puede considerar como la mejor alternativa para la eliminación de iones presentes en aguas residuales, debido a que no usa organismos vivos como biosorbentes, ya que estos pueden verse afectados por las altas concentraciones de dichos contaminantes, interrumpiendo el proceso de adsorción por la muerte de los mismos. Por consiguiente, al usar biomasa muerta, se puede evitar el rápido deterioro del material biosorbente, e inclusive, se puede ajustar ciertas variables para aumentar la eficiencia del proceso.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS BIOADSORBENTES

“Se observa que todos estos biomateriales presentan ciertas características en su estructura y composición química que permiten la formación de fuertes enlaces con los iones metálicos, además, determinan las posibles modificaciones químicas o físicas que se llevarían a cabo para aumentar el potencial de adsorción del biomaterial.” (Cazón, 2012) y (Lavado Meza, Sun Kou, & Recuay Arana, 2012)

DIFERENCIAS ENTRE BIOSORBENTES Y BIOADSORCIÓN

“El proceso de bioadsorción realizado con biomاسas vivas puede presentar una variedad más amplia de mecanismos de acumulación de metales.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

“Los biosorbentes pueden verse afectados por las altas concentraciones de dichos contaminantes, interrumpiendo el proceso de adsorción por la muerte de la biomasa.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

“Por consiguiente, el uso de biomasa no viva, se ha convertido en el principal tema de investigación para los científicos, siendo estas de fácil acceso, bajo costo y con gran capacidad de adsorción. Además, sus propiedades físicas y químicas pueden ser modificadas, incrementando los sitios activos de sorción.” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)

1.6.2 CALCULO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN

Esta capacidad se mide por el siguiente cálculo

Ecuación N°1: Capacidad de bioadsorción

$$q = \frac{(C_i - C_e) \times V}{X_o}$$

Fuente: La Granja

Donde:

“q=Biosorción de Plomo (mg/g de plomo)

C_i=Concentración inicial de plomo (mg/l)

C_e =Concentración final de plomo (mg/l)

X_o =Cantidad biosorbente agregada (g)

V =Volumen solución” (Urea F. L., 2010)

1.6.2.1 ISOTERMA DE LANGMIUR

La ecuación de Langmuir es:

Ecuación N°2: Isoterma Langmuir

$$q = \frac{q(\max)bC_e}{1 + bC_e}$$

Fuente: (Lilian S. T., 2008)

Donde:

“ q = Capacidad de adsorción (mg/g)

C_e = Concentración de equilibrio (mg/l)

q_{\max} = Capacidad máxima adsorción (mg/l)

b = Parámetro de ecuación” (Lilian S. T., 2008)

LA LINEACIÓN DE ESTA ECUACIÓN ES LA SIGUIENTE:

En esta isoterma de Langmuir se graficó $1/q$ vs $1/C_e$

Ecuación N°3: Lineación de Langmuir

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b \times q_{\max} \times C_e}$$

Fuente: La Granja

La isoterma de Langmuir se evalua a partir del factor R_L

Ecuación N°4: Factor R_L de Langmuir

$$R_L = \frac{I}{I + b \times C_i}$$

Fuente: La Granja

Los valores de R_L son:

Tabla 1: Valores de R_L

$R_L=0$	Sistema isotermico irreversible
$0 < R_L < 1$	Sistema isotermico favorable
$R_L=1$	Lineal
$R_L= 1$	Sistema isotermico desfavorable

Fuente: (Urea F. L., 2010)

1.6.2.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

La ecuación de Freundlich es:

Ecuación N°5: Isotherma Freundlich

$$q = K \times C_e^{1/n}$$

Fuente: (Lilian S. T., 2008)

Donde:

“q= Capacidad de adsorción (mg/g)

C_e = Concentración de equilibrio (mg/g)

K= Parámetro de la ecuación (L/mg) relacionado con la afinidad por los iones metálicos

n= Parámetro de la ecuación congruente con la intensidad de la adsorción” (Lilian S. T., 2008)

LA LINEACIÓN DE ESTA ECUACIÓN ES LA SIGUIENTE

Ecuación N°6: Lineación Freundlich

$$\log q = \frac{I}{n} \log Ce + \log K$$

Fuente: (Lilian S. T., 2008)

Donde

“n= Constante relacionada con la intensidad de sorción en función de su grado de heterogeneidad.

K= Constante de Freundlich relacionada a la capacidad del biosorbente” (Lilian S. T., 2008)

1.6.3 CAMARÓN

“El término camarón se aplica a varias especies de crustáceos emparentados con los cangrejos y las langostas. La palabra a veces se toma como sinónimo de “gamba” ya que no es un término formal o científico, pero en algunos países se les diferencia por ciertos aspectos. La anatomía de los camarones es muy parecida a la de las langostas. Tienen un cuerpo dividido en 3 partes: cefalotórax, abdomen y telson; esta última es una cola en forma de aleta que les sirve para nadar y no tiene apéndices, pero muy cerca se encuentran unas estructuras parecidas a palas llamadas urópodos, con los que pueden escapar rápidamente hacia atrás. La forma de su cuerpo semitransparente es estrecha y aplanada lateralmente. Poseen dos pares

de antenas sensoriales y fuertes maxilas en el cefalotórax. Las antenas suelen ser largas, y pueden superar la longitud del cuerpo.” (<http://www.bioenciclopedia.com/camaron/>, 2017)

MORFOLOGÍA DEL CAMARÓN

“Todos los camarones cuentan con un caparazón articulado de quitina, una especie de cáscara gruesa que protege las branquias a través de las cuales obtienen oxígeno. Su exoesqueleto relativamente duro y resistente protege su suave carne. Como todos los decápodos, cuentan con 10 patas especializadas en la realización de diferentes funciones. Los apéndices del cefalotórax son 8 pares, de los cuales 5 son los pereiópodos necesarios para alimentarse y caminar. Los pleópodos o primeros 5 pares de apéndices abdominales son usados para la natación, aunque los dos primeros están adaptados para la reproducción.” (<http://www.bioenciclopedia.com/camaron/>, 2017)

1.6.4 QUITINA

“La quitina es el segundo compuesto orgánico más abundante en la naturaleza, después de la celulosa. Tanto la quitina como el quitosano, producto de su desacetilación, son polisacáridos notables debido a que poseen propiedades fisicoquímicas excepcionales. Las fuentes comerciales potenciales de quitina son los caparzones de jaiba, camarón, langosta, Krill, almejas y calamar.” (Zurita, Jimenez, Burbano, & Jara, 2017)

ESTRUCTURA DE LA QUITINA

“La quitosana es un polisacárido que se obtiene de la quitina parcialmente desacetilada y es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza, es un copolímero lineal formado por unidades de glucosamina y en menor medida de N-acetil D-glucosamina unidos por enlaces B 1-4, cuya denominación química, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), es 2 amino 2 desoxi – D-glucopiranososa (D-glucosamina GlcN) y 2 acetamida- 2 desoxi- D glucopiranososa N-acetil glucosamina.” (Zato, Mizutan, & Tsuge, 1998)

APLICACIÓN DE LA QUITINA

La quitina tiene un gran número de utilidades en las industrias alimenticias, cosmética, farmacéutica y de empaquetamiento.

- “Tratamiento de aguas.
- Industria alimenticia; como aditivo en alimentos, envoltura y recubrimiento protector de alimentos, en procesos industriales.
- Medicina: Propiedades antimicrobianas, control del colesterol sanguíneo, otros campos y acciones.
- Biotecnología; inmovilización de enzimas, Biosensores, recubrimientos celulares.
- Agricultura: recubrimiento de semillas.
- Cosmetología: tiene propiedades humectantes, abrasivas y no alergenicidad
- Tecnología de membranas.
- Industria textil.” (Bonilla, 2010)

1.6.5 QUITOSANO

“Es un polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de hongos, su principal producción es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino. El quitosano fue descubierto por Rouget en 1859, quien encontró que al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos. Más tarde, en 1894, Hopper-Seyler la denominó (quitosano)” (Velásquez, 2003)

ESTRUCTURA QUÍMICA DEL QUITOSANO

“Posee una estructura lineal de alto peso molecular constituida por unidades de N-acetil-D-glucosamina unidas por enlaces β -D (1,4). Altamente insoluble y baja reactividad.” (Marmol, Paez, Rincon, & Araujo, 2011)

APLICACIONES DEL QUITOSANO

Las aplicaciones más importantes del quitosano en la industria son:

- En la agricultura: “El uso del quitosano en frutas u hortalizas reduce el desarrollo de pudriciones durante el almacenamiento. Al formar una película semipermeable, el quitosano ocasiona cambios físico-químicos favorables en el metabolismo, la síntesis de CO₂, etileno y la pérdida de agua se reduce. El quitosano al ser un producto biodegradable y no tóxico ayudaría a las necesidades de alcanzar una agricultura sustentable.” (Bautista-Baños, Hernández-Lauzardo, Velázquez del Valle, Bosquez-Molina, & Sánchez-Domínguez, 2005)
- “Tratamientos de aguas: floculante coagulante, agentes de desmetalización, atrapamiento de colorantes, pesticidas, etc.

- Medicina: producción de glucosamina, cremas cicatrizantes, terapia génica, etc.
- Cosméticos: adelgazantes, agente hidratante, aditivo bactericida en jabones, shampoos
- Biosensores: agentes patógenos en alimentos, para especies tóxicas en aguas residuales.” (Velásquez, Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro, 2006)

1.6.6 RESIDUOS

“Residuo es todo aquello que resulta de la descomposición o destrucción de algo.”
(Castro, 2017)

“Los organismos públicos y las autoridades reguladoras tienen entre sus competencias el control de los residuos de contaminantes orgánicos en los alimentos y en las aguas de consumo público, debido a su posible recuperación en la salud humana. Hay grupos de contaminantes sobre los que existe un interés emergente, y que no han sido estudiados de forma sistemática. Entre ellos se cuentan los policlorobifenilos (PBC), los trihalometanos (THM) y los herbicidas.” (P. Fraile, 2005)

CLASIFICACIÓN DE LOS RESIDUOS

Se puede clasificar en residuo por el estado y por el origen.

Por el estado: “Es definido de acuerdo al estado físico en el que se encuentra, por lo que tenemos los siguientes grupos; sólidos, líquidos y gaseosos. Muchas veces en la categoría líquidos se incluyen únicamente acuosos diluidos y no otros como los aceites usados, solventes orgánicos, ácidos o álcalis, los cuales se unen dentro de residuos sólidos. Esto

responde a un tema de gestión, ya que los residuos acuosos diluidos generalmente serán tratados en una planta de tratamiento de efluentes líquidos, mientras que el resto tendrá un tratamiento particular. Algo similar ocurre con la categoría gaseosos, la cual corresponde únicamente a las emisiones gaseosas, mientras que los gases contenidos en recipientes son gestionados como residuos sólidos.” (Castro, 2017)

Por el origen: “Se refiere a una clasificación sectorial y no existe un límite en cuanto a la cantidad de categoría o agrupaciones que se pueden realizar. A continuación, se mencionan algunas categorías:

- Domiciliarios
- Urbanos
- Municipales
- Industriales
- Agrícolas ganaderos
- Forestales
- Mineros
- Hospitalarios
- Portuarios
- Radioactivos” (Castro, 2017)

1.6.7 AGUAS RESIDUALES

“Las aguas residuales se definen como agua de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios agrícolas,

pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general, de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas.” (C., 2006)

1.6.8 PLOMO

“El plomo es un metal que se ha usado extensamente desde la antigüedad, por lo que se le puede demostrar en la mayoría de las personas. Este metal afecta sistemas, órganos y tejidos y su efecto puede ser proporcional a la cantidad presente en el organismo. Pero los umbrales de sus efectos tóxicos varían en diferentes individuos.” (Poma, 2008)

“Este metal existe en forma inorgánica y orgánica. La forma inorgánica puede encontrarse en las pinturas, tierra, polvo y otros productos de manufactura. Los gases de la combustión de la gasolina, a la que se le ha agregado plomo, contiene la forma orgánica del metal (plomo tetra etilo); nuestro cuerpo absorbe esta forma más fácilmente, por lo que resulta más tóxica que la forma inorgánica.” (Registry., Lead toxicity, 2007)

FUENTES DEL PLOMO

“En EEUU, la contaminación con plomo está asociada con la presencia de pintura que contiene plomo en construcciones viejas, con lugares de trabajo que usan plomo (fábrica de baterías), con agua potable, comidas y bebidas contaminadas, con juguetes, medicinas tradicionales.” (PA, 1984), “cosméticos y con la tierra, polvo, agua, aire de las cercanías de minas y fundiciones”. (Registry., Lead toxicity, 2007)

ABSORCIÓN DEL PLOMO

“Depende del estado de salud, nutrición y edad de las personas. Los adultos generalmente absorben 20% del plomo que ingieren y casi todo ese plomo es inhalado. La mayor parte del plomo que ingresa al cuerpo es excretada por la orina o a través de la bilis por las heces. La forma más común del plomo, la inorgánica, no es metabolizada en el hígado; mientras tanto, el plomo orgánico ingerido (presente en aditivos de la gasolina) se absorbe casi en su totalidad y es metabolizado en el hígado. La ingestión de polvo contaminado o de alimentos, agua o alcohol contaminados es la forma más común de ingreso del plomo en el organismo.” (Poma, 2008)

EFECTOS DEL PLOMO

“El plomo afecta a todos los órganos y sistemas. Actúa como agonista y antagonista de las acciones del calcio y se relaciona con proteínas que poseen los grupos sulfhídricos, amina, fosfatos, carboxilos efectos neurológicos.” (Registry., Lead toxicity, 2007)

- “Efectos neurológicos
- Efectos renales
- Anemia efectos cardiovasculares
- Sistema reproductor” (Poma, 2008)

PLOMO EN LOS NIÑOS

“Los niños absorben una mayor proporción del plomo y con un efecto más severo que los adultos, porque están en un proceso activo de desarrollo y por ciertas características fisiológicas, patológicas y de conducta.” (Poma, 2008)

“La intoxicación es más seria en los niños menores de 6 años.” (Poma, 2008). Los niveles en sangre deben estar debajo de 10 ug/Dl.

1.6.9 ESTUDIOS REALIZADOS DE BIOADSORCIÓN

En el presente trabajo investigativo se analizará la capacidad de biosorción del plomo a través del exoesqueleto del camarón, realizando de esta manera una revisión del estado del arte encontramos investigaciones sobre la bioadsorción de metales pesados en aguas contaminadas utilizando diferente biomasa como:

La Industria del camarón Fonseca Moreno, E. (2010). Desechos de cangrejo A. Araya, L. M. (2010). Remoción de plomo II por Vidrio volvanico Blanca Flores, A., & Ortega Hernandez, L. (2014). Biomasa penetrada de naranja, limón y palmeta de nopal C, V. (2007). Cascara de la naranja Pérez A et al, (2009). Capacidad de adsorción de la naranja Garces Jaraba, L. (2012). Biosorción de plomo de naranja Muñoz, J., & Huanambal, N. (2007). Bioadsorción de plomo por *Saccharomyces cerevlceae* Roque, J. J., & Yucra, M. C. (2009). Adsorción de metales usando materiales de origen biológico Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, A., & Garces-Jaraba, L. (2014).

Ademas se ha realizado estudios de la adsorción de metales mediante procesos como es la Obtención del quitosano para remoción del cobre Delgado, E., Andrade, A., & Ramirez,

C. (2013). Extracción, identificación y caracterización de quitosano del micelio de *Aspergillus niger* Balante, D., & Grande, C. D. (2010). Bioadsorción del cromo utilizando quitosano obtenido del exoesqueleto del camarón Colorado, J. (2009). Obtención de quitosano en el laboratorio para la remoción de cobre Delgado, E., Andrade, A., & Ramirez, C. (2013). Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos Diaz, E., Villarán , M., Río, F., Ramírez, C., & Lorenzo, L. (2007).

En cuanto a la bioadsorción, esta sirve para diversos metales como en la Remoción de plomo $2+$ Altamirano Pavon, M. (2015). Absorción de plomo Valladares, P. B. (2011). Biosorción de cromo y níquel. Carvajal , G., & Builtron, D. (2015). Remoción de arsénico Montero Alvares , J., Paredes Bautista, M., & Rivera Morales, M. (2010). Eliminación de metales pesados Sala, L. F., Garcia, S., & Gonzales, J. (2010). Adsorción de metales pesados Tejada, C., & Villabona, A. (2014). Biosorción de cromo y níquel Carvajal , G., & Builtron, D. (2015). Bioadsorción del cromo en aguas residuales Colorado, J. (2009). Biosorción de cromo y níquel Diana, B. (2015). Utilización de adsorbentes Diaz, E., Villarán , M., Río, F., Ramírez, C., & Lorenzo, L. (2007). Remoción del cromo Duarte, E., Olivero, J., & Jaramillo, B. (2009).

Con respecto a Carvajal, G., & Builtron, D. (2015) en el tema de Biosorción de cromo y níquel en aguas contaminadas usando quitosano, pudieron observar que mediante la utilización de quitosano extraído del exoesqueleto del camarón se puede realizar la extracción de los metales presentes en agua, ya que el exoesqueleto del camarón posee propiedades de un bioadsorbente, por este motivo ambos metales se expusieron a condiciones similares para lograr la extracción, pudiéndose determinar que la extracción fue más efectiva en la remoción

de níquel que en la de cromo hexavalente, entendiéndose de esta manera que la clase de metal es un factor indispensable dentro de este tipo de prácticas.

En relación con Diaz, E., Villarán , M., Río, F., Ramírez, C., & Lorenzo, L. (2007). En su estudio de utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos, nos dicen que pueden existir adsorbentes de metales de distinta naturaleza y además que dependiendo del metal que se desee adsorber la metodología implementada puede variar, es así que se realizó un estudio con quitosano, para determinar su capacidad de adsorción de diferentes iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} , que pueden estar presentes en efluentes acuosos. Se ha determinado cuál es el adsorbente más adecuado para cada uno de los iones metálicos estudiados y se llegó a la conclusión de que para los cationes Pb^{2+} y Co^{2+} , el adsorbente que mejores resultados ha proporcionado está basado en quitosano, siendo mucho más efectivo para el Pb^{2+} .

Sobre la investigación de remoción de cromo hexavalente de aguas contaminadas usando quitosano obtenido de exoesqueleto de camarón realizado por Pajaro, Y., & Diaz , F. (2012). Estos científicos identifican que el exoesqueleto de camarón desechado por la industria alimentaria, es un recurso que puede ser aprovechado para la obtención de quitosano siendo este un biopolímero que tiene diversos usos, como la remoción de metales pesados que se pueden encontrar por ejemplo en aguas residuales.

En cuanto a Sala, L. F., Garcia, S., & Gonzales, J. (2010). En su tema sobre la biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho, definen la biosorción como método de eliminación de metales, que se pueden realizar mediante materiales no vivos, de metales pesados en agua. Se identifica que este es un proceso barato ya que utiliza materiales de desechos de la agricultura (cáscara de naranja, limón, salvado de soja, etc.).

Utilizando el bioadsorbente presente en estos residuos como un constituye para la remoción de metales pesados. Pero es necesaria más información sobre la bioadsorción para determinar la mejor combinación entre metal, tipo de biomasa y condiciones ambientales

En relacion con Tejada, C., & Villabona, A. (2014) En su módulo sobre la adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico, hablan de la capacidad de bioadsorción como un proceso que permite la captación de iones metálicos, debido a su capacidad de enlazar y acumular contaminantes por diferentes mecanismos, es incluso estudiada para la remoción de contaminantes, tales como los metales pesados. Entre los metales de mayor impacto al ambiente por su alta toxicidad se encuentran el cromo, níquel, cadmio, plomo y mercurio. Pero se puede concluir que el uso de la adsorción en la remoción de contaminantes mediante el uso de biomasa residual es aplicable a procesos de descontaminación y generando un uso alternativo a materiales considerados como desechos tales como el exoesqueleto del camarón.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

En la presente tesis investigativa se realizaron dos prácticas para la determinación del aprovechamiento del exoesqueleto de camarón como un bioadsorbente de plomo. Primero se determinó la capacidad de adsorción de esta biomasa y segundo se determinaron los factores que más influyen en el bioadsorbente.

2.1 OBTENCIÓN Y TRATAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA

- 1) Se procedió a obtener 5 kilogramos de exoesqueleto de camarón en la ciudad de Azogues, provenientes de una distribuidora de alimento de camarón.
- 2) Los residuos del camarón fueron separados de sus caparazones, retirando de esta manera la materia orgánica que aún se encontraba presente, como patas y cabezas.
- 3) Una vez retirado toda la materia orgánica, el peso neto obtenido fue de 2kg.
- 4) A continuación, se procedió con el lavado del exoesqueleto, el cual se realizó con abundante agua destilada para evitar formas de residuos minerales presentes en el exoesqueleto.
- 5) Para que logre alcanzar las propiedades estándar deseadas se deja secar el exoesqueleto a temperatura ambiente durante 60 horas.



Figura 1: Secado del exoesqueleto

Fuente: Autor

2.2 EQUIPOS

ESTUFA MARCA MEMMERT

Se realiza una configuración del equipo a condición de que, con la ayuda de este, poder reducir la humedad actual que es del 20%, mientras tanto se colocan los restos de exoesqueleto en platos de aluminio durante 5 horas a 70 grados centígrados.



Figura 2: Estufa Memmert

Fuente: Autor

ANALIZADOR DE HUMEDAD

Para este tipo de materia orgánica se selecciona el parámetro de “gelatina comestible”, a continuación, se pesa el plato de aluminio vacío y luego se pesa con la muestra (no debe exceder de 3 gramos), se procede a la determinación de la humedad.



Figura 3: Detector de Humedad

Fuente: Autor

LICUADORA INDUSTRIAL *HEAVY DUTY BLENDER*

Se debe triturar el exoesqueleto a una velocidad baja para no dañar el material y obtener así una especie de harina o polvo de exoesqueleto, posteriormente se pesa la muestra.



Figura 4: Licuadora heavy Duty Blender

Fuente: Autor

GRANULOMETRÍA

Se realizó la prueba granulométrica con el equipo *Advantech DuraTap™*.

Para realizar este experimento se debe pesar 200 gramos de la muestra y hacerla descender a través de los diferentes tamices seleccionados 20, 30, 40,50, 60 y vasija. De esta manera se logra obtener el tamaño de partícula óptima, siendo estas las partículas que quepan en la vasija.



Figura 5: Tamaños de partícula
Fuente: Autor



Figura 6: Práctica de granulometría

Advantech DuraTap™ Tamaño partícula menor a 1 mm
Fuente: Autor

2.3 ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DEL PRODUCTO

DENSIDADES

Se identificaron 2 tipos de densidades como son la aparente y la real.

DENSIDAD APARENTE

Materiales:

- Probeta de 10 mililitros.
- Balanza analítica.
- Embudo.

Procedimiento:

- Se pesa la probeta vacía; 40,62 gramos.
- Se coloca 1 mililitro de la muestra de exoesqueleto sobre la probeta y se pesa (41,00 gramos).
- Se conoce el volumen de la probeta (1 mililitro).
- Con estos datos se procede a calcular la densidad aparente.

Ecuación N° 7: Densidad Aparente

$$D. \text{ ap.} = \frac{\text{Masa de la probeta-probeta vacia}}{\text{Volumen}}$$

DENSIDAD REAL

Materiales:

- Picnómetro 25 mililitros.
- Agua destilada.
- Balanza analítica.

Procedimiento:

- Se pesa el picnómetro vacío; 17,73 gramos.
- Se coloca 0,5 gramos de muestra de exoesqueleto sobre el picnómetro, se adiciona agua destilada hasta llenado y se pesa; 42,51 gramos.
- Se conoce el volumen del picnómetro; 25 mililitros.
- Con estos datos se procede a calcular la densidad real

Ecuación N° 8: Densidad Real

$$D. \text{ ap.} = \frac{\text{Volumen del picnometro lleno} - \text{picnometro vacio}}{\text{Volumen}}$$

POROSIDAD

Se realiza un cálculo matemático, aplicando los datos obtenidos anteriormente.

Ecuación N° 9: Porosidad

$$E = \text{Densidad Real} - \text{Densidad aparente}$$

INTERCAMBIO CATIONICO

Este proceso se realizó según el proceso de McConell y Col. (1974).

Materiales:

- Centrifugadora
- Papel filtro
- Balón de aforo de 100 mililitros

Reactivos:

- Ácido clorhídrico 2N
- Cloruro de sodio saturado
- Fenolftaleína
- Hidróxido de sodio 0,1 M (NaOH)

Procedimiento:

- Se pesa 2 gramos de muestra y se sumerge en ácido clorhídrico por 24 horas.
- Estos 3 gramos se centrifuga por 5 minutos, se filtra y se lava con 80 mililitros de cloruro de sodio saturado.
- Se añade 4 gotas de fenolftaleína.
- Se titula con hidróxido de sodio 0,1 M.

Ecuación N° 10: Intercambio catiónico

$$CIC\left(\frac{Meq}{100gr}\right) = \frac{(mlm - mlb) * N * (100 + Pw)}{Pw}$$

Donde:

- mlm: ml de NaOH gastados en la titulación de la muestra.
- mlb: ml de NaOH gastados de la titulación del blanco.
- N: normalidad del NaOH.
- Pw: humedad de la muestra.
- Pm: peso de la muestra.

pH-METRO

Este análisis se realiza mezclando 90 mililitros de agua destilada con 10 gramos de exoesqueleto de camarón. Para este proceso se utilizó un pH-metro, debido a que el material a estudiar es un compuesto orgánico se espera que el resultado sea básico.



Figura 7: pH-Metro

Fuente: Autor

ACIDEZ

Para realizar el análisis de acidez se parte del protocolo de técnica de prevención (NTP)

Materiales:

- Agua destilada.
- Balanza analítica.
- Papel filtro.
- Agitador magnético.
- Embudo vaso precipitación 100 mililitros.
- Erlenmeyer.
- Gotero.

Reactivos:

- Fenolftaleína.
- Hidróxido de sodio 0,1 N.

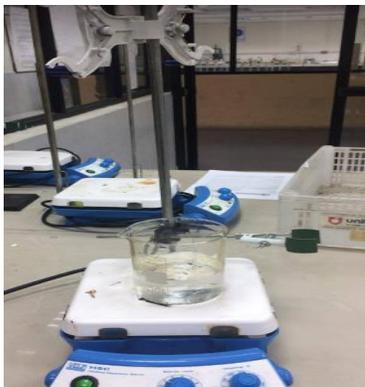


Figura 8: Acidez
Fuente: Autor

Procedimiento:

- Pesar 9 gramos de la muestra y disolver en 10 mililitros de agua destilada con agitación constante, en revolución de 4 rpm.
- La muestra obtenida se filtra y se le adiciona 5 gotas de fenolftaleína.
- Se realiza la titulación con hidróxido de sodio.

CENIZAS

Materiales:

- Crisol.
- Balanza analítica.
- Hornilla eléctrica.
- Pinzas.

Equipos:

- Cámara de extracción.
- Mufla Thermo Scientific.
- Desecador Csn Simax.

Procedimiento:

- Pesar el crisol vacío con tapa; 54,97 gramos.
- Pesar el crisol más la adición de 2 gramos de la muestra; 56,97 gramos.
- Carbonizar la muestra en una hornilla eléctrica hasta que no salga humo y pesar; 55,67 gramos.
- La muestra obtenida se debe colocar en la mufla, durante 4 horas a una temperatura de 550° C.



Figura 9: Mufla Thermo SCIENTIFIC

Fuente: Autor

- La muestra es colocada sobre un desecador CSN SIMAX y se espera hasta que el bioadsorbente, este sin agua.



Figura 10: Desecador CSN SIMAX

Fuente: Autor

- El resultado se pesa hasta obtener una constante con variación menor al 1%; 55,67 gramos.

Ecuación N° 11: Cenizas

$$\% \text{ Cenizas totales} = \frac{(M_2 - M_0)}{(M_1 - M_0)} \times 100$$

Donde:

M 1; Masa de la cápsula + muestra

M 2; Masa de la cápsula + cenizas

M 0; Masa de la cápsula vacía

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)

Equipos:

- Microscopio electrónico de barrido Tescan Mira.
- Evaporizador de oro sputter coating Quorum Q105R.
- Liofilizador.

Materiales:

- Soporte de aluminio puro.

Reactivo:

- Oro.

Procedimiento:

- Liofilización de la muestra durante 5 horas.
- Se acopla la muestra para que pueda ser observada por el microscopio.
- Las muestras se cubren con un material conductor utilizando evaporizador de oro sputter coating Quorum Q105R en condiciones de 15 mA y 80 mTorr durante 1 minuto para producir un espesor de 20 nanómetros.
- La muestra se inserta en el microscopio electrónico de barrido Tescan Mira 3.
- Se observa la muestra con un voltaje 7 KV y se observan las microfotografías con una magnificación de 500x y 1000x.



Figura 11: Tescan Mira 3

Fuente: Autor

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Materiales:

- Mortero.
- Cápsulas.
- Discos.

Reactivos:

- Bromuro de potasio (KBr).
- Hierro.

Equipo:

- IR.

Procedimiento:

- Se preparan las muestras con bromuro potásico (kBr), mezclando 4 mg del bioadsorbente con 196 mg de bromuro potásico.
- Se tritura esta mezcla hasta obtener un tamaño de partícula óptima (muy fino).
- La muestra es encapsulada en discos y se analiza por el FTIR.
- Las frecuencias de la muestra oscilan entre 515 y 4400 cm^{-1} .



Figura 12: Spectrum BX

Fuente: Autor

2.4 DETERMINAR SI EL pH INFLUYE EN LA CAPACIDAD DE BIOADSORCIÓN

Materiales:

- Balón de aforo de 500 mililitros.
- Agua destilada.
- Balanza analítica.

- 3 vasos de 250 mililitros.
- Agitador magnético.
- Papel filtro.
- Mezclador.
- Envases.
- Pipetas.
- pH-metro.
- Crisol.
- Hornilla.
- Pera.
- Varilla de agitación.
- Balón de aforo de 100 mililitros.
- Tubos herméticos.
- Refrigeradora.
- Balón de 10 mililitros.
- Micro-pipetas.
- Cronometro.
- Espectrofotómetro de absorción atómica.

Reactivos:

- Nitrato de plomo.
- Ácido clorhídrico 0,1 N.
- Hidróxido de sodio 0,1 N.
- Ácido nítrico 4%.

- Ácido nítrico concentrado.

Equipo:

- Espectrofotómetro de absorción atómica.

EXPERIMENTO

El experimento consistió de cuatro fases las cuales son:

2.4.1 PREPARACION DE SOLUCIONES

Se realizó un experimento discontinuo para la identificación del efecto de pH mediante un proceso de Batch, este método fue realizado mediante tripletas.

Para este experimento se trabajó con 3 partes por millón (ppm) de una solución de 100 partes por millón de nitrato de plomo.

Fue empleado 1 tiempo de retención, el cual es:

- 120 minutos

2.4.2 AJUSTAR EL pH DE SOLUCIONES

La solución contaminante fue expuesta a diferentes tipos de pH; los cuales según bibliografía citada podían ser los que mayor retención obtendrían:

- pH 3.
- pH 4.
- pH 5.
- pH 6.

Procedimiento:

- Se realiza un cálculo para determinar la cantidad de volumen a ocupar para la solución de 3 ppm; $V_1 = 15$ mililitros.
- Estos 15 mililitros de solución del nitrato de plomo se aforan con agua destilada.
- En vasos de 250 mililitros se colocan 50 mililitros de la solución de nitrato de plomo y se adiciona 0,1 gramos de la muestra de exoesqueleto.
- Se regula el pH con disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio en 0,1 molar.
- Se procede a la agitación de las muestras durante 2 horas a temperatura ambiente.
- Una vez acabada la agitación se filtran cada una de las muestras y se rotula los envases en los cuales se van a depositar.



Figura 13: Filtrado de la muestra
Fuente: Autor

2.4.3 ANÁLISIS PREVIO A LA ABSORCIÓN ATÓMICA

Procedimiento:

- Se extrae la muestra del exoesqueleto y es colocada sobre el crisol.
- Es calentada la muestra hasta el punto de evaporación.

- Se adiciona 3 mililitros de ácido nítrico al 4% y se agita la muestra hasta homogeneidad.
- El resultado obtenido se conserva con tubos herméticos en refrigeración.



Figura 14: Refrigeración de las muestras

Fuente: Autor

2.4.4 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN A TRAVÉS DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Para realizar este proceso primero se debe preparar la solución del plomo o estándar, la curva de calibración y posteriormente realizar la corrida de las muestras en la cámara de absorción atómica.

Estándar o Solución del patrón plomo

- Para realizar esta solución se parte del protocolo de la Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN) el cual nos indica que el número máximo de plomo permitido en el agua potable es del 0,05 miligramo sobre litro.

Curva de calibración

- Se calibra el equipo de espectrofotetría de absorción atómica
- Se debe obtener una curva de calibración superior al 90%

Corrida de las muestras

- Las muestras son ingresadas a la cámara de absorción atómica, para la obtención de los resultados.

2.5 ESTABLECIMIENTO DE LA CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN

Para las isotermas de bioadsorción se siguió el proceso de Larenas, Andrango, e Inga, 2008; con ciertas modificaciones.

Materiales:

- Balón de aforo 250 mililitros.
- Agitador magnético.
- Embudo.
- Papel filtro.
- Envases.
- pH-metro.
- Varilla.
- Hornilla.
- Pera.
- Refrigeradora.
- Crisol.
- Cronometro.
- Balón aforo 10 mililitros.

Reactivos:

- Solución de plomo.

- Ácido clorhídrico 0,1M.
- Hidróxido de sodio 0,1M.

Equipo:

- Espectrofotómetro de absorción atómica.

EXPERIMENTO

Luego de encontrar el pH óptimo (pH 3) de bioadsorción del plomo mediante el exoesqueleto de camarón, se realizan pruebas para encontrar el tiempo y la concentración idónea para alcanzar el máximo de su capacidad. Estas pruebas de la cinética de bioadsorción se realizan en dos pasos los cuales son:

2.5.1 PREPARAR LA SOLUCIÓN

Procedimiento:

- Se traza un tiempo y concentración basándose en el pH óptimo (pH 3).
- Se pesa 0,1 gramo de exoesqueleto de camarón, se agrega 50 mililitros de la solución de plomo.
- Se fijan el pH deseado con disoluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio en 0,1 molar.
- Una vez acabada la agitación se filtran cada una de las muestras y se rotula los envases en los cuales se van a depositar.
- Las pruebas fueron realizadas por duplicado a una temperatura ambiente.
- El proceso antes descrito se realiza con las 4 concentraciones, con 5 tiempos de retención y a una temperatura ambiente.

2.5.2 ANÁLISIS PREVIO A LA ABSORCIÓN ATÓMICA

Procedimiento:

- Se extrae la muestra del exoesqueleto y es colocada sobre el crisol.
- Es calentada la muestra hasta el punto de evaporación.
- Se adiciona 3 mililitros de ácido nítrico al 4% y se agita la muestra hasta homogeneidad.
- El resultado obtenido se conserva con tubos herméticos en refrigeración.



Figura 15: Muestras envasadas
Fuente: Autor

- Estas muestras son ingresadas a la cámara de absorción atómica, para la obtención de los resultados.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL BIOADSORBENTE

GRANULOMETRÍA

Tabla 2: Cálculos granulométricos

Malla	Abertura	Material Retenido 1	Material Retenido 2	Material Retenido 3	Promedio Material Retenido	Varianza	Desviación Estándar
20	0,60	14.46	16.31	17.01	15.93	1.147	1.071

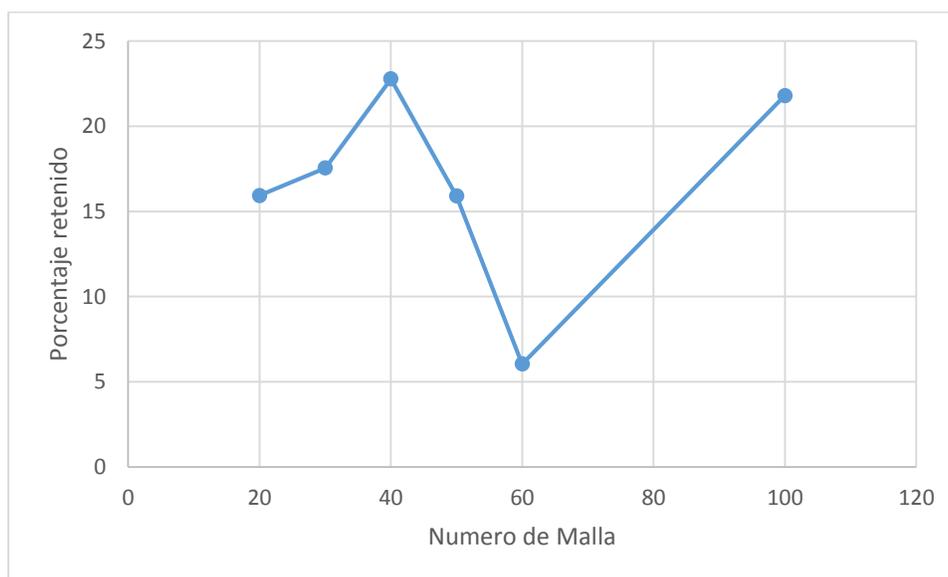
30	0,475	16.91	17,82	24.62	17.55	2.173	1.474
40	0,425	21.50	22.38	15.13	22.78	6.0897	2.467
50	0,30	16.28	16.30	5.57	15.91	1.166	1.080
60	0,25	6.32	6.21	19.77	6.04	0.697	0.834
Vasija		24.64	20.95	23.73	21.80		

Fuente: Maquina Advantech DuraTap™

Realizado: Autor

Al observar la tabla N° 3 la granulometría se analizó por triplicado obteniéndose de esta manera, una varianza que oscila entre 0.69 a 6.08 y desviación estándar con variación de 0.82 a 2.46, siendo estos valores moderadamente altos, además se puede observar que los tamices con mayor retención de masa son los de mayor apertura, esto se puede apreciar de una mejor manera en la gráfica N° 1.

Se puede decir que según las bibliografías citadas de “Eliminación de iones Ni (II) de soluciones acuosas utilizando residuos de fábrica de té” (Malkoc & Nuhoglu, 2006) y “Adsorción de metales pesados en aguas residuales utilizando materiales biológicos” (Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015) que el tamaño de partícula es un factor influyente en el proceso de bioadsorción al mismo tiempo nos indican que la granulometría más eficiente para la bioadsorción son los tamices más finos.

Grafica 1: Granulométrica

Fuente: Máquina Advantech DuraTap™
Realizado: Autor

Observando la gráfica N° 1 nos podemos dar cuenta que el tamiz con mayor retención es la malla 40 micrómetros, puesto que aquí se obtiene un mayor porcentaje de retención con un 22,78%. Hay que mencionar además que el método empleado para reducción del tamaño de partícula de la presente tesis no fue eficiente, concluyendo que se obtiene una cantidad grande de desperdicio

Según otras investigaciones una manera de obtener mayor cantidad de partículas finas (harina) es “mediante el uso de un molino de aspas, obteniendo así partículas de un tamaño aproximado de 250 micras.”(Calvache, 2014), de esta manera ya no existiría desperdicio del bioadsorbente y se obtiene mayor cantidad de partículas finas.

HUMEDAD

La humedad es el contenido de agua presente en una muestra, la cual se encuentra en función de la materia prima a utilizar como del proceso del pre tratamiento que se realiza en el bioadsorbente, además este es un factor que no incide en el proceso de bioadsorción.

Tabla 3: Humedad

Humedad	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Varianza	Desviación estándar
Porcentaje	4,50	5,00	4,54	4,77	0.053	0.231

Realizado: Autor

Como se ve en la tabla N° 2, la humedad fue analizada por triplicado obteniéndose así una varianza de 0.053 % y una desviación estándar de 0.231 %, ambos son valores bajos, a la vez que se obtuvo el porcentaje de humedad luego de un pretratamiento de la muestra con un 4,77%, este porcentaje puede variar dependiendo del origen de la materia prima, tamaño del mismo, tipo de biomasa, tipo de secado, etc.

Para una mejor comprensión se puede decir que existen estudios como el “Quitosano obtenido del exoesqueleto de camarón y el Quitosano comercial, que obtuvieron un porcentaje de humedad del 10.48% y 11.69% respectivamente” (Hernández Cocolletzi, Águila Almanza, Flores Agustin, Viveros Nava, & Ramos Cassellis, 2009). De donde se infiere que el contenido de humedad no es un factor que influye en el proceso de bioadsorción.

DENSIDAD APARENTE Y DENSIDAD REAL

Tabla 4: Densidades

Densidades <i>kg/m³</i>	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Varianza	Desviación Estándar
Densidad aparente	378	379	383	380	4.666	2.160
Densidad real	9998	9993	9986	9992	24.25	4.924

Realizado: Autor

Como se puede observar en la tabla N° 4, la densidad aparente y la densidad real fueron analizadas por triplicado obteniéndose de esta manera una varianza y desviación estándar moderada para ambos casos. Se obtuvo una densidad aparente de 380 kg/m^3 y una densidad real del 9992 kg/m^3 . Con los resultados obtenidos se puede concluir que la densidad depende de la naturaleza de la materia prima, tipo de producto, proceso utilizado para la bioadsorción.

Para una mejor comprensión se revisaron investigaciones como “Determinación de la capacidad de remoción de cadmio, plomo y níquel por hongos de la podredumbre blanca inmovilizados” nos indican que tanto la densidad aparente como la densidad real no son factores que afectan la bioadsorción, de donde se infiere que no existen parámetros en función de las densidades.

POROSIDAD

Tabla 5: Porosidad

Porosidad %	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Varianza	Desviación Estándar
Porcentaje	41	43	39	41	4	2

Realizado: Autor

Como se puede observar en la tabla N° 5 la porosidad fue analizada por triplicado obteniéndose una varianza de 4, una desviación estándar de 2 que son valores altos y un porcentaje de porosidad del 41%.

Se puede decir que la porosidad es un factor influyente en el proceso de bioadsorción, hay que mencionar además que en estos poros se van a almacenar los iones metálicos absorbidos.

Considerando que el estudio del quitosano comercial presenta un “78%” (Hernandez C. J., 2007), siendo este un buen bioadsorbente, se puede concluir que nuestro estudio tiene una capacidad de bioadsorción media.

INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)

Tabla 6: Intercambio Catiónico

C.I.C (meq/100g)	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Varianza	Desviación Estándar
Porcentaje	90.89	90.95	90.84	90.89	0.002	0.045

Realizado: Autor

En la tabla N° 6 se puede observar que las pruebas del intercambio catiónico se realizaron por triplicado teniendo como resultado una varianza del 0.002% y una desviación estándar del 0.045% que son valores bajos, también se obtuvo la media del CIC con un 90.89 (meq/100g).

Con respecto al intercambio catiónico se conoce que es una medida de la suma total de cationes intercambiables que tiene un material adsorbente, según la bibliografía citada (Hernández Cocolletzi, Águila Almanza, Flores Agustin, Viveros Nava, & Ramos Cassellis, 2009) nos dice que este es un factor importante de bioadsorción.

Según investigaciones realizadas sobre el quitosano comercial se puede decir que tiene un CIC de “91.30 (meq/100g)” (Yina Pájaro1, 2012), Concluyendo que los valores tanto de la presente investigación como la del quitosano comercial son casi idénticos, de ahí que la capacidad de bioadsorción debería ser similar para ambos casos, siendo ligeramente inferior la del exoesqueleto del camarón

ACIDEZ

Tabla 7: Acidez

Acidez %	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Varianza	Desviación Estándar
Porcentaje	0.064	0.063	0.067	0.065	2.916	0.001

Realizado: Autor

En la tabla N° 8 se obtuvieron los datos de la desviación estándar con un 0.001 que es un valor bajo, la varianza con un 2.916 que es un valor moderado y el porcentaje de acidez con un 0.065% que representa un pH básico. Se puede concluir que el porcentaje de acidez de la presente investigación es prácticamente nula, puesto que el valor obtenido es muy bajo.

En estudios realizados anteriormente como “Determinación de la capacidad de remoción de cadmio, plomo y níquel por hongos de la podredumbre blanca inmovilizados” nos indica que la acidez no es un factor influyente en el proceso de bioadsorción, por consiguiente, bioadsorbente con pH ácidos o básicos pueden realizar bioadsorción.

Comparando nuestra investigación en relación con el quitosano obtenido del cangrejo que presenta una acidez del “0.28%” (A. Araya, 2010), ambos tienen una acidez prácticamente nula.

CENIZAS TOTALES

Tabla 8: Cenizas

Cenizas Totales %	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio	Varianza	Desviación Estándar
Porcentaje	35	34	35	35	0.25	0.5

Realizado: Autor

En la tabla N° 9 se realizaron pruebas por triplicado, obteniendo una desviación estándar de 0.5% y una varianza de 0.25% siendo estos valores relativamente bajos, además se obtuvo el porcentaje de cenizas que es del 35%.

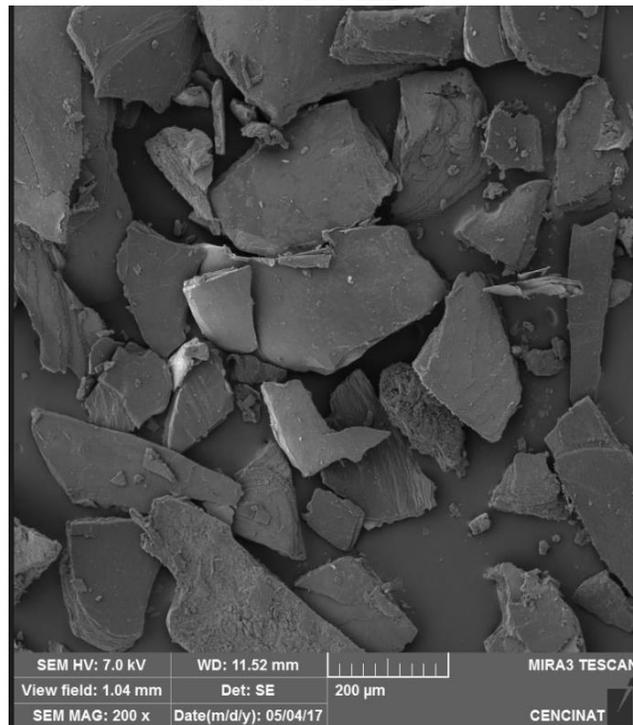
El porcentaje de cenizas existentes en una muestra nos indica el contenido de minerales presentes, pudiendo entonces decir que el exoesqueleto de camarón tiene una presencia alta de minerales. Por consiguiente se puede concluir que el porcentaje de cenizas no es un factor influyente en el proceso de bioadsorción.

En estudios realizados como el quitosano obtenido de exoesqueleto de camarón y el quitosano comercial se obtuvieron valores de ceniza del “1.40% y 0.48%” (Hernández Cocoltzi, Águila Almanza, Flores Agustín, Viveros Nava, & Ramos Cassellis, 2009) respectivamente. Comparando estos resultados con los de la presente tesis se puede decir que tiene un porcentaje alto de cenizas.

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

A continuación se pueden observar las fotografías de la superficie del exoesqueleto de camarón con un aumento de 200x y 1000x respectivamente.

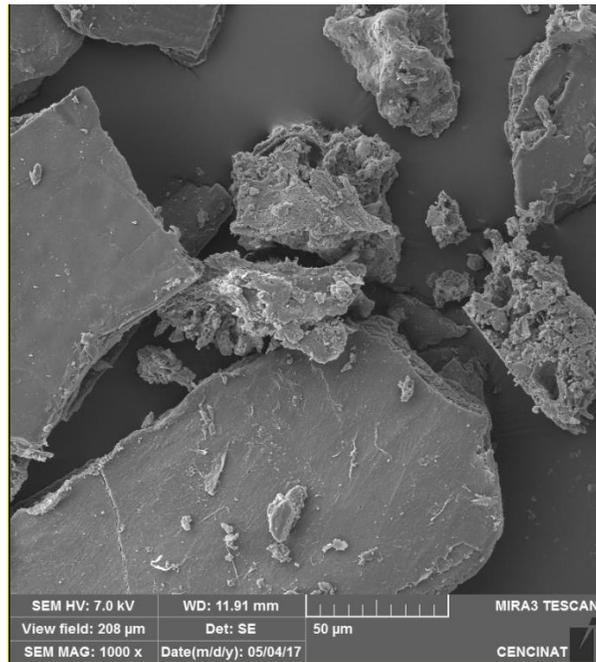
Grafica 2: MEB 500



Fuente: Tescan Mira

Realizado: Autor

En la gráfica N° 2 se puede apreciar que las partículas presentan una estructura laminar, son muy irregulares, las superficies son planas y se encuentran sobrepuestas, en esta fotografía no se pueden observar la presencia de poros, esto puede deberse a que la resolución de esta fotografía es muy baja.

Grafica 3: MEB 1000

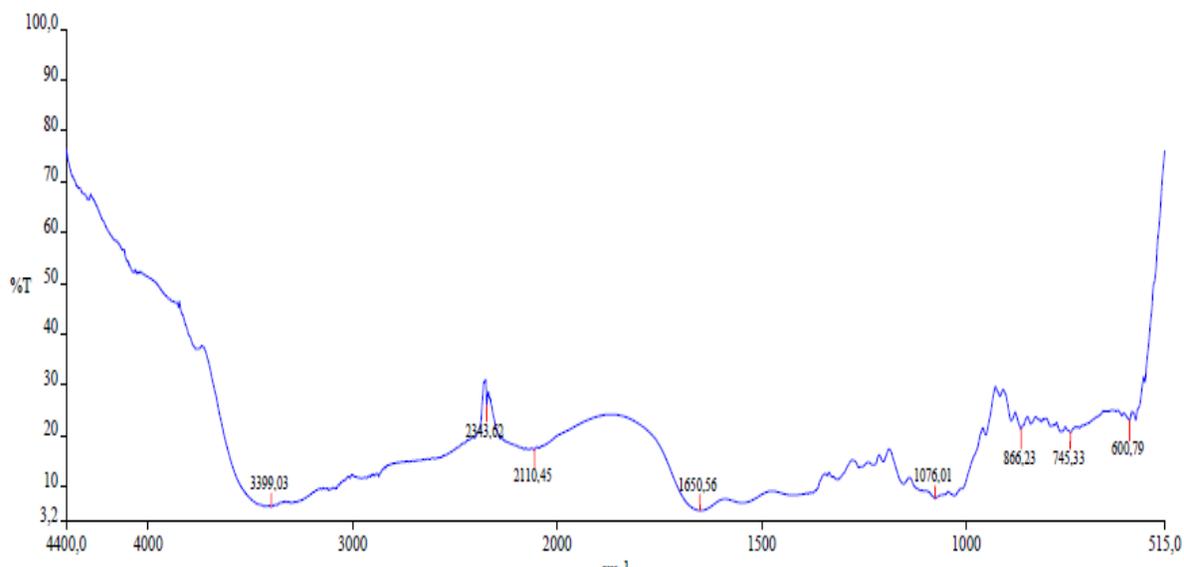
Fuente: Tescan Mira
Realizado: Autor

En la gráfica N° 3, la imagen se encuentra en una magnificación de 1000x, aquí se pueden observar zonas que presentan ligera porosidad y otras zonas que carecen de porosidades, esto puede deberse a que estas regiones se encuentran en capas superiores o porque presentan irregularidades.

Por último las capas que se pueden observar en las fotografías, se deben a que la muestra poseía un grosor de >3mm, lo que permite una variación de su estructura.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)

Para identificar los grupos funcionales que existen en el exoesqueleto de camarón y conocer cuáles de estos intervienen en la bioadsorción, se realizó un análisis IR, permitiéndonos conocer la estructura química del bioadsorbente. El rango del análisis fue de 3399.03 cm^{-1} a 600.79 cm^{-1}

Grafica 4: IR

Fuente: Spectrum BX

Realizado: Autor

Tabla 9: Grupos funcionales

Grupo Funcional	Longitud de onda cm^{-1}
Alquinos	2110.45
Haluros de Alquilo	600.79
Alcoholes	3399.03
Aromáticos	745.33
	866.23
Amidas	1650.56
Aminas	1076.01
Bióxido de carbono	2343.62

Realizado: Autor

El exoesqueleto de camarón tiene una longitud de onda perteneciente a la quitina debido a la presencia de picos representativos de enlaces C-O-C, enlace C=O y grupo amida, lo que indica que esta etapa se tiene quitina, estos picos están presentes debido a vibraciones de estiramiento de la muestra.

Entre los valores de 1650.56 cm^{-1} y 866.23 cm^{-1} , se encuentran los picos más representativos ya que se encuentran los grupos amidas, aminos y aromáticos, lo que representa la presencia de quitina en la estructura. En 1650.56 cm^{-1} las amidas son importantes en la composición de la quitina, además 1076.01 cm^{-1} las aminos están asociadas en la estructura de la quitina formando un grupo piranosico, al igual que los alcoholes, anhídridos y éteres de la misma estructura y finalmente cerca de 866.23 cm^{-1} encontramos doblamientos de grupos aromáticos que representan el esqueleto de la quitina.

En 3399.03 cm^{-1} se puede observar una mejor definición en las bandas de los grupos OH, respecto al espectro de la quitina.

DETERMINACIÓN DEL pH ÓPTIMO

Tabla 10: pH

Ph	Absorbancia 1 %	Absorbancia 2 %	Absorbancia 3 %	Absorbancia Promedio %	Varianza	Desviación estándar
pH 3	48.66	76.09	98.65	74,38	0.380	0.615
pH 4	82.33	93.36	31.20	68,93	0.656	0.810
pH 5	96.8	42.70	70.80	70,12	0.440	0.664
pH 6	49.57	77. 68	50.01	50,01	0.165	0.406

Fuente: Espectrofotómetro de absorción atómica

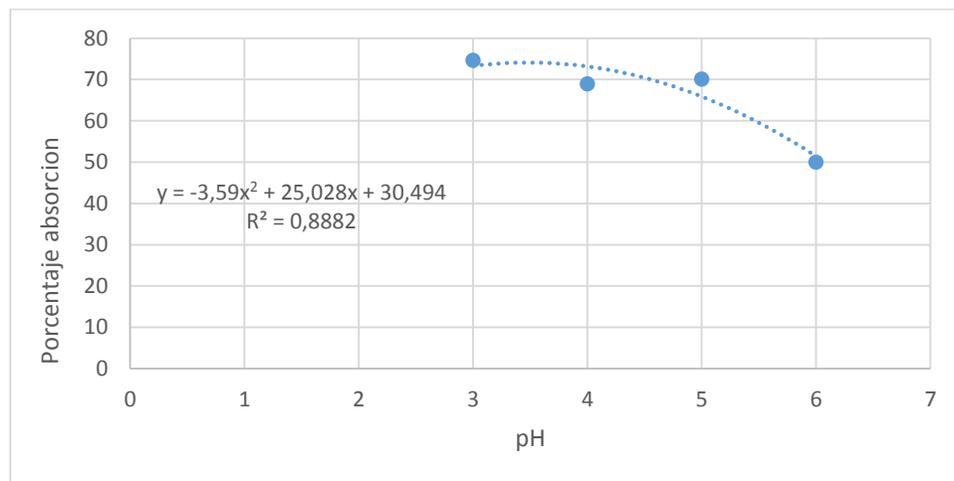
Realizado: Autor

En la tabla N° 11 se puede observar que se presentan resultados del diseño experimental completamente al azar, en el que se considera tres variables de entrada y una variable de salida, obteniéndose así las varianzas y desviaciones estándar bajas para cada uno

de los niveles obtenidos, además se identifica que el pH 3 alcanza mayor bioadsorción con una capacidad de casi el 75%.

Para validar los resultados, se realizó una regresión lineal polinómica de segundo orden con los datos obtenidos anteriormente.

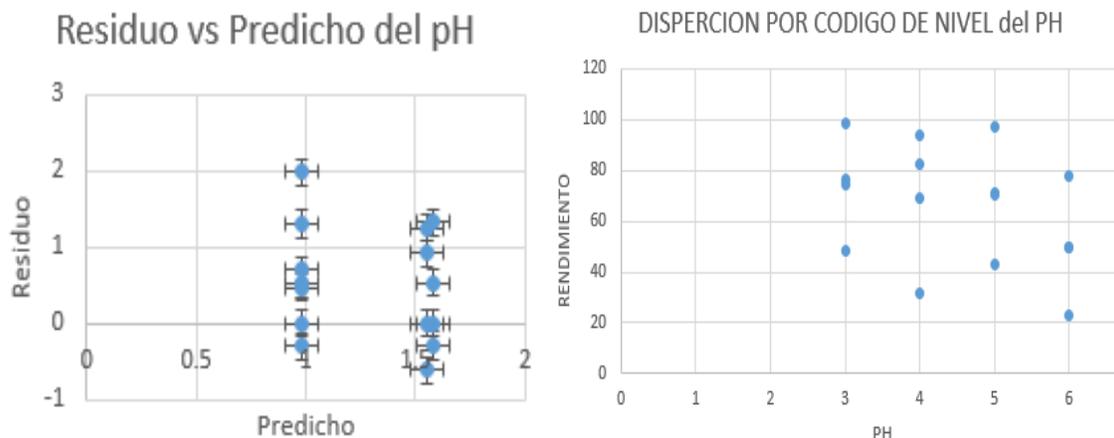
Grafica 5: Modelo Matemático



Realizado: Autor

Como se observa en la gráfica N° 5 se puede decir que el pH óptimo es el 3 (realizado en la presente tesis), también se puede concluir que el segundo mayor absorción es el pH 3.4, puesto que alcanza un porcentaje de adsorción del 74,38% y un valor de R^2 0.888.

A continuación se realizan gráficas de verificación de supuestos del modelo, este es un proceso que sirve para corroborar el análisis ANOVA, mediante supuestos de normalidad y varianza del modelo esperando que estos se cumplan con cierta normalidad.

Grafica 6: Verificación del Supuesto del Modelo**Realizado:** Autor

Según la gráfica N° 8 se puede observar que los residuos vs predicho, cumplen el supuesto de varianza y la dispersión por código de nivel tiene un comportamiento normal.

Tabla 11: Diseño Completamente al azar

FV	SC	GL	CM	Fo	P-Value
Tratamiento	1.910	3	0.637	1.044	0.0424
Error	4.876	8	0.610		
Total	6.786	11			

Realizado: Autor

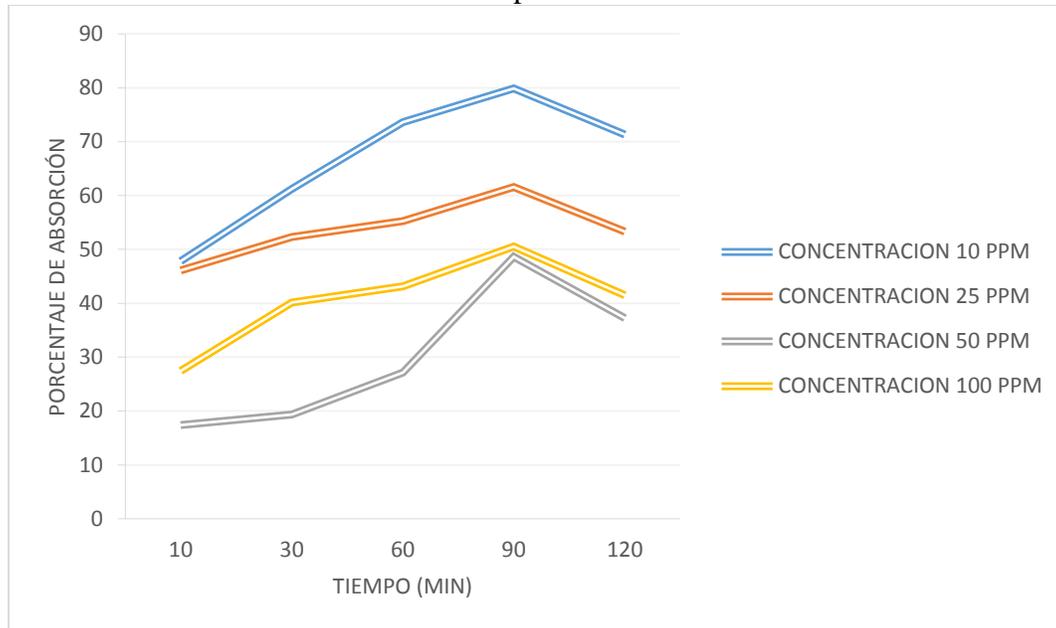
En la tabla N° 12 se observan los datos del ANOVA, obteniéndose de esta manera un valor de P-Value del 0.0424, pudiéndose decir que los datos obtenidos son altamente significantes, es decir no se cumple la hipótesis nula, sino se cumple la hipótesis alternativa puesto que todos los valores son diferentes.

En investigaciones realizadas se ha demostrado que el pH óptimo tiende a variar dependiendo de bioadsorbente, es así que el “Quitosano del micelio de *aspergillus niger* presenta el pH óptimo en 4.0 con una adsorción del 84.26%” (Balante & Grande, 2010), “El quitosano obtenido de exoesqueleto de camarón también tiene el pH óptimo de 4.0 con un

porcentaje de adsorción del 51.94%” (Hernández Cocolletzi, Águila Almanza, Flores Agustin, Viveros Nava, & Ramos Cassellis, 2009). Se puede concluir entonces que el pH va a depender del tipo de bioadsorbente utilizado.

ISOTERMAS DE BIOSORCIÓN

Grafica 7: Comportamiento de las muestras



Fuente: Aurora
Realizado: Autor

Como se observa en la gráfica N° 10 el tiempo y la concentración con un mayor rendimiento de bioadsorción del plomo son en 90 minutos y 10 ppm, obteniendo un 79,90% de retención del metal, siendo la concentración que menos adsorbe la de 50 ppm con un 48,66% evidenciando una disminución progresiva.

PROCESO DE LINEALIZACIÓN

Luego de realizada la linealización se obtuvieron estos resultados:

Tabla 12: Linealización de isoterma de Langmuir y Freundlich

MASA (g)	Ci (mg/l)	Ce (mg/l)	q (mg/g)	LANGMUIR		FREUNDLICH	
				1/q	1/Ce	Log q	Log Ce
0,1	10	2,01	3,995	0.250312	0.497512	0,601516	0,303196
0,1	25	9,61	7,695	0.129954	0.204058	0,886208	0,982723
0,1	50	25,6	12,16	0.083333	0.038971	1,085254	1,409256
0,1	100	49,5	25,24	0.400000	0.020193	1,400862	1,694780

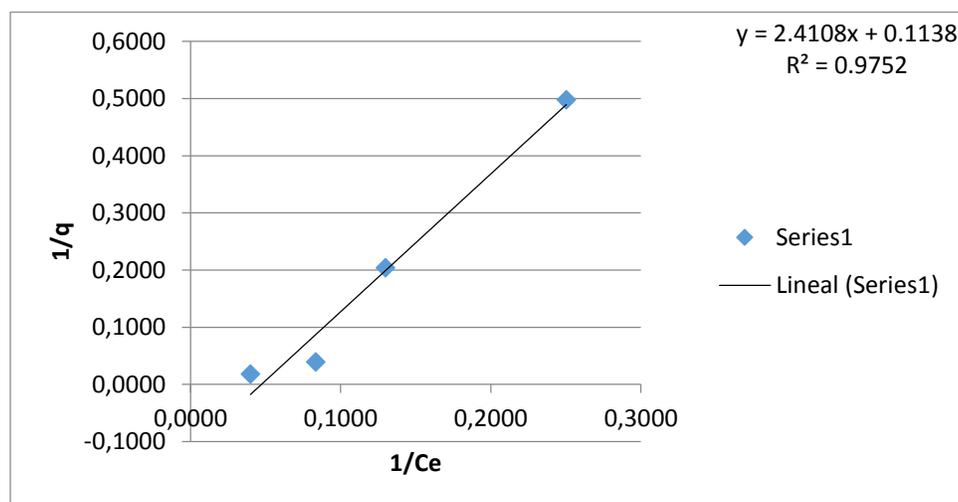
Realizado: Autor

Basándonos en los resultados obtenidos en la tabla N° 16 se puede concluir que la isoterma que más concuerda fue la de Langmuir, ya que su correlación es de $R^2 0,9741$ y la isoterma de Freundlich $R^2 0,9507$. Se puede decir una vez acabado este proceso que el modelo de las dos isotermas tuvieron un buen porcentaje

ISOTERMA DE LANGMUIR

Con los resultados de Langmuir mostrados anteriormente nos permiten interpretar la ordenada y la pendiente, de esta manera se logra obtener $q(\text{máx.})$ la cual es 55,24 miligramos de plomo/gramo de bioadsorbente.

Mediante la ecuación de R_L se observa un modelo isotérmico favorable, con un valor. $R_L 0,3697$.

Grafica 8: Isoterma de Langmuir

Realizado: Autor

Tabla 13: Proceso de linealización isoterma de Langmuir

Masa (g)	C_i (mg/l)	C_e (mg/l)	Q (mg/g)	R_L
0,1	10	2,01	5.606	0,3697
0,1	25	9,61	19.37	0,3697
0,1	50	25,66	32.620	0,3697
0,1	100	49,52	40.537	0,3697

Realizado: Autor

Se puede observar en la tabla N° 17 que el mayor rendimiento se encuentra en las 100 partes por millón con una Q (mg/g) de 40.53.

Tabla 14: Resultado de bioadsorción isoterma de Langmuir

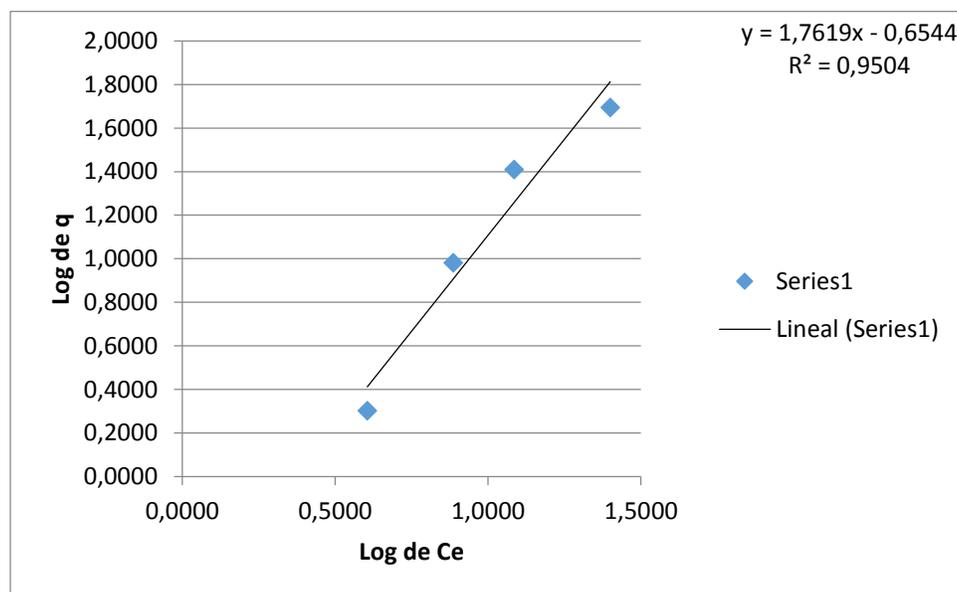
Ecuación de la Isoterma	$y = 2.4108x - 0.1138$
R^2	0.9752
Ordenada ($1/q_{m\acute{a}x}$)	0.0184
Pendiente	2.4108
Q ($M_{ax.}$) ($1/b \times q_{m\acute{a}x.}$)	55.24
B	0,0472

Realizado: Autor

ISOTERMA DE FREUNDLICH

Luego de realizar la linealización se obtiene el valor K y $1/n$, K representa la capacidad de absorción de sorbente y n intensidad de la adsorción, obteniendo como resultado K ; 1,18 y n : 0.56.

Grafica 9: Isoterma de Freundlich



Realizado: Autor

Tabla 15: Proceso de linealización isoterma de Freundlich

Ecuación de la Isoterma	$\text{Log } q \ 1.7619; \text{Log } C_e - 0,6544$
R^2	0.9034
Ordenada Log (K)	-0.6544
Pendiente $1/n$	1.7619
K	0,18
N	0,56

Realizado: Autor

A continuación se muestra la capacidad máxima de biosorción del plomo de diferentes biosorbentes, además se puede observar que el biosorbente estudiado en la presente

tesis sobrepasa la q (máx.) de muchos biosorbentes como; pulpa de papel, melocanna baccifera, bacteria aislada de un jal minero, marlo de maíz y vidrio volcánico.

Tabla 16: Comparación de las capacidades máximas de bioadsorción del plomo.

Biomasa	q (máx.)	Referencias
Quitosano	143,7 mg/kg	(Valladares, 2011)
Rosa bourbonia	72,04 mg/g	(Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)
Pulpa de papel	38,02mg/g	(Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)
Euphorbia rígida modificada con carbón activado	265,68 mg/g	(Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)
Melocanna baccifera	9,36mg/g	(Tejada Tovar, Villabona Ortiz, & Garces Jaraba, 2015)
Bacteria Aislada de un Jal minero	44.8 mg/g	(Bautista Linares, 2007)
<i>Saccharomyces cerevlceae</i>	230 mg/g	(Roque & Yucra, 2009)
Residuos Vegetales	182 mg/g	(Larenas Urea Cristian & Inga Pablo, 2016)
Cáscara de Naranja	141mg/gramo	(Muñoz Carpio, 2007)
Marlo de Maíz	7,9 mg/gramo	(Jimenez & Lavado Meza, 2015)
Vidrio Volcánico	0,67 mol/gramo	(Blanca Flores & Ortega Fernanda, 2015)
EXOESQUELETO DE CAMARÓN	55,24 MG/G	PRESENTE INVESTIGACIÓN

Realizado: Autor

Como resultado de esta investigación se puede concluir que el exoesqueleto de camarón presenta una capacidad media de bioadsorción del metal plomo, permitiéndonos de esta manera alcanzar los objetivos de la presente tesis, con respecto a la problemática planteada hay que mencionar además que gracias al rendimiento de nuestro bioadsorbente es posible darle un valor añadido a este residuo, asimismo se podría utilizar este bioadsorbente en procesos de descontaminación de aguas contaminadas con plomo, es necesario recalcar que a la vez disminuiría la contaminación causada por los desperdicios del exoesqueleto de camarón existentes tanto de la industria camaronera como en las marisquerías de todo el país.

4 CONCLUSIONES

- Según los resultados obtenidos con la biosorción, el exoesqueleto de camarón tiene una capacidad máxima de remoción de plomo del 74,38% para un pH de 3.0. Siendo la concentración más óptima para la biosorción la de 10 partes por millón a los 90 minutos y con una granulometría de >3 mm.
- Los modelos empleados en la presente tesis se ajustaron de una manera positiva al sistema con un (R^2 0,9741 y 0,9507) respectivamente. Presentando mayor linealidad el modelo de Langmuir, se obtuvo un valor (Q_{max}) de 55,24 mg Pb/g, que es superior a otros biosorbente de plomo.
- Gracias al modelo estadístico empleado se permitió identificar que el factor más influyente es el pH ya que afecta la variabilidad del rendimiento.
- El uso del exoesqueleto de camarón como biosorbente de plomo, se presenta como una alternativa práctica, efectiva y económica frente a las técnicas ya existentes, ya que su implementación es muy sencilla debido que el exoesqueleto es utilizado como residuo en todas las partes del mundo, solo una minina parte es usada como alimento de aves, además en nuestro medio existe en abundancia ya que somos un país exportador de camarón, siendo este material de fácil transporte y preservación.
- Estos resultados pueden servir para estimular la búsqueda de nuevos biosorbente que de la misma manera del exoesqueleto del camarón puedan pasar de ser un residuo a un método de descontaminación del agua.

5 RECOMENDACIONES

- Se recomienda que durante el lavado de la materia prima la manipulación se realice siempre con agua destilada para evitar una posible contaminación.
- Recomiendo que se realicen estudios en los diferentes tamaños de partícula para conocer su eficiencia en la biosorción.
- Realizar una investigación de pH inferiores a 3 para identificar su porcentaje de adsorción.
- Para identificar la capacidad de bioadsorción, se recomienda variaciones de las concentraciones a la vez que se modifica la masa.
- Tener cuidado con las posibles reacciones químicas térmicas que pueden ocurrir durante el desarrollo de esta investigación.

6 ANEXOS

Anexo (A) Materia prima

Fotografía 1: Exoesqueleto de camarón



Fuente: Autor

Fotografía 2: Molido del exoesqueleto de camarón



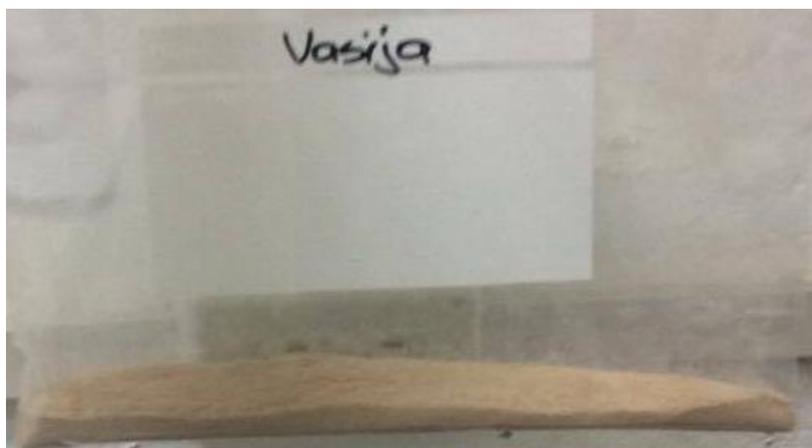
Fuente: Autor

Fotografía 3: Muestras del exoesqueleto de camarón



Fuente: Autor

Fotografía 4: Muestra a ocupar durante la investigación



Fuente: Autor

Anexo (B) Materiales**Fotografía 5: Micro-pipetas****Fuente:** Autor**Fotografía 6: Refrigeradora con muestras de agua contaminada con plomo****Fuente:** Autor

Fotografía 7: Agitador



Fuente: Autor

Fotografía 8: Envases con solución de plomo



Fuente: Autor

Anexo (C) Equipos

Fotografía 1: Espectrofotómetro de absorción atómica



Fuente: Autor

Fotografía 9: Estufa Memmert



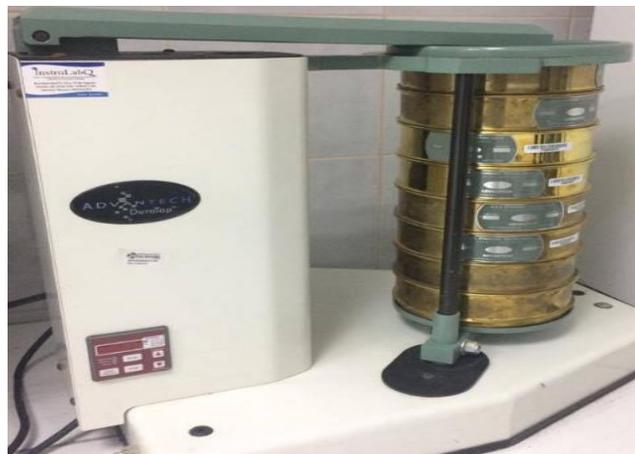
Fuente: Autor

Fotografía 10: Cámara de extracción aire



Fuente: Autor

Fotografía 11: Equipo granulométrico



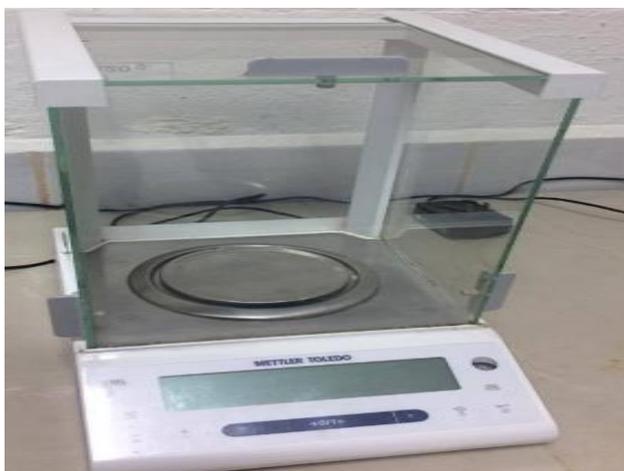
Fuente: Autor

Fotografía 12: Mufla Thermo Scientific



Fuente: Autor

Fotografía 13: Balanza analítica



Fuente: Autor

Fotografía 14: Desecador



Fuente: Autor

Fotografía 15: Detector de humedad



Fuente: Autor

Fotografía 16: pH-metro



Fuente: Autor

Fotografía 17: Pfeifer



Fuente: Autor

Figura 18: Spectrum BX



Fuente: Autor

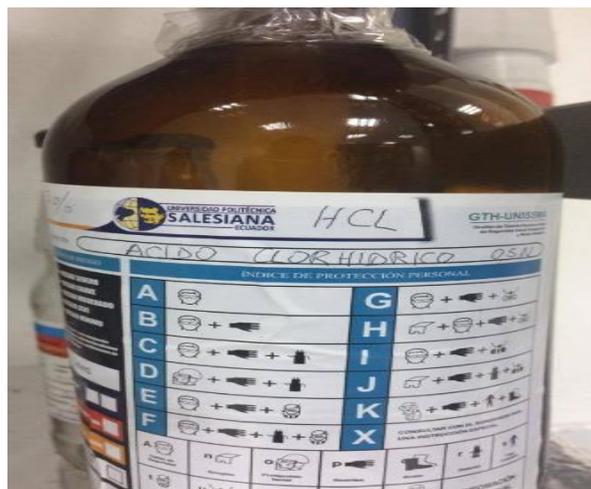
Figura 19: Equipo de liofilización



Fuente: Autor

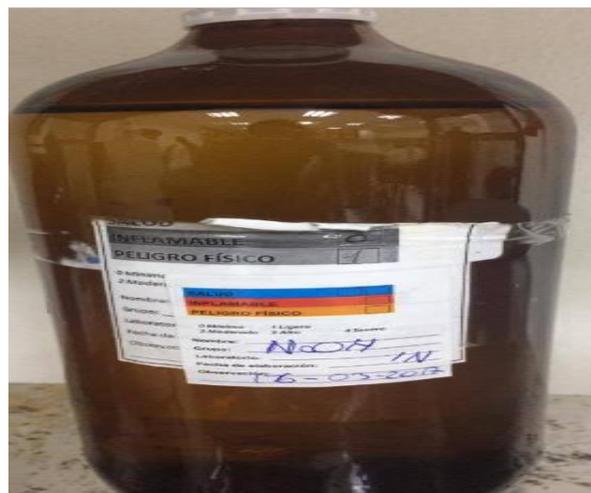
Anexo (D) Reactivos

Fotografía 17: Ácido clorhídrico 0,1 M



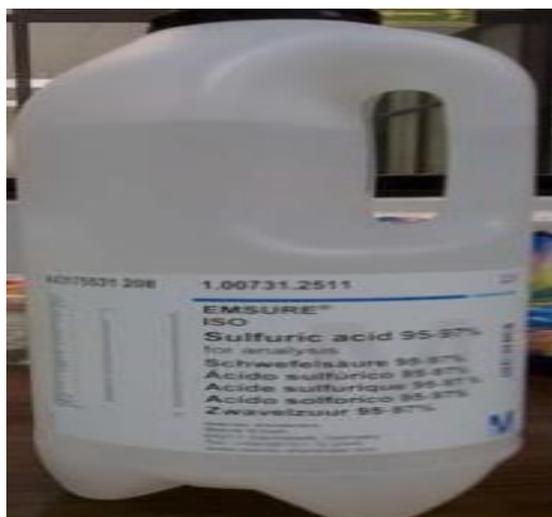
Fuente: Autor

Fotografía 18: Hidróxido de sodio 0,1 M



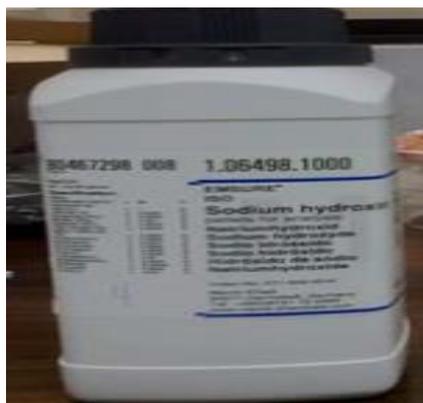
Fuente: Autor

Fotografía 19: Plomo en solución



Fuente: Autor

Fotografía 20: Plomo en grano



Fuente: Autor

7 BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

1. Florentin, L., Trigueros, D., Módenes, A., Espinoza-Quiñones, F., Pereira, N., Barros, S., & Santos, O. (2010). Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. *Chem. Eng. J.*, vol. 163, no. 1-2, 68-77.
2. Mao, J., Won, S., Vijayaraghavan, K., & Yun, Y.-S. (2009). Surface modification of *Corynebacterium glutamicum* for enhanced Reactive Red 4 biosorption. *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 3.
3. A. Araya, L. M. (2010). Influencia de Algunos Ácidos Orgánicos Sobre las Propiedades Físico-Químicas de Películas de Quitosano Obtenidas a Partir de Desechos de cangrejo. *Tecnologica ESPOL-RTE*, Vol. 23, 3-4.
4. AGUSTIN. (2011). Biodegradacion. *ECOLOGIAHOY*.
5. Alday, V. (1999). Diagnóstico y prevención de la enfermedad del Punto Blanco. *El Mundo Acuícola*, 5:3-7.
6. Altamirano Pavon, M. (2015). REMOCIÓN DE Pb²⁺ POR MEDIO DE ADSORCIÓN DE QUITOSANO. *Coatzacoalcos*.
7. Appelo, C., & Postma, D. (2005). Geochemistry, groundwater and pollution. *Second Edi. CRC Press*, 683.
8. Arellano, E., Leslie, M., Mock, C., Boeing, P., & Maugle, P. (1989). El Papel de los Laboratorios en la Industria del Cultivo del Camarón en Piscina. *Technical Report Series*.
9. Balante, D., & Grande, C. D. (2010). EXTRACCIÓN, IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE QUITOSANO DEL MICELIO DE ASPERGILLUS NIGER Y SUS APLICACIONES COMO MATERIAL BIOADSORBENTE EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS. *Iberoamericana de polimeros Vol 11*, 297-316.
10. BAUTISTA, D. A., & LINARES, L. F. (s.f.). BIOADSORCIÓN DE ZN Y PLOMO POR UNA BACTERIA AISLADA DE UN JAL INERO. *Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería*.
11. Bautista-Baños, S., Hernández-Lauzardo, A., Velázquez del Valle, M., Bosquez-Molina, E., & Sánchez-Domínguez, D. (2005). QUITOSANO: UNA ALTERNATIVA NATURAL PARA REDUCIR MICROORGANISMOS POSTCOSECHA Y MANTENER LA VIDA DE ANAQUEL DE PRODUCTOS HORTOFRUTÍCOLAS. *Redalyc*.
12. BLANCA. (2015). QUE ES BIODEGRADABLE. *EL BLOG VERDE*.
13. BLANCO FLORES, A., & ORTEGA HERNANDEZ, L. (2014). Remocion de plomo II en vidrio volcanico y propuesta de adsorcion por etapas. *Scielo*.
14. Bonilla, E. P. (2010). Importancia Industrial de la Quitina. *blogspot*.
15. C, L. (2006). Quitosano: Material de pasado para el presente y futuro. 15-21.

16. C, V. (2007). Biosorción de cobre²⁺ por biomasa penetrada de cascara de naranja, limón y palmeta de nopal. *Universidad Nacional Mayor de San Marcos*.
17. C., R.–M. J. (2006). Remoción de nitrógeno en un sistema de tratamiento de aguas residuales usando humedales artificiales de flujo vertical a escala de banco. *Tecnol. Ciencia Ed. 21*, 25-33.
18. Cáceres, W. R. (2012). *DETECCION DE METABOLITOS DE BIODEGRADACIÓN DE HAPs EN SUELOS CONTAMINADOS*. España.
19. Camaron. (2016). *BioEnciclopedia*.
20. Carlos, E. (2009). CONTAMINACION POR METALES PESADOS . *ENTREVISTAS*, 45-46.
21. Carpio, J. C. (2007). Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja 'Citrus cinensis' pretratada. *Universidad Nacional Mayor de San Marcos*.
22. Carvajal , G., & Builtron, D. (2015). Biosorción de cromo y níquel en aguas contaminadas usando quitosano. *Ingeniería Química*.
23. Cazón, J. P. (2012). Remoción de metales pesados empleando algas marinas. *Universidad Nacional de la Plata*.
24. Chisolm, R. G. (1972). *Metallic Contamination and Human Health*, New York/London. *Academic Press* .
25. Chojnacka, k. (2010). Biosorption and bioaccumulation-the prospects for practical applications. *Environment International*, 299-307.
26. Cockerell, I., Francis, B., & Halliday, D. (1971). Changes in nutritive value of concentrate feedings during storage. *Tropical Products Institute, London, U.K.*
27. Colorado, J. (2009). BIOADSORCIÓN DE CROMO DE AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRES USANDO QUITOSANO OBTENIDO DEL EXOESQUELETO DEL CAMARON. *Productos Naturales*.
28. Copenhagen. (1973). *The Hazards to health of Persistent Substances in Water*. *World Health Organization*.
29. Cucalón, W. A. (2017). Programas y servicios camaron. *Instituto de pesca*. Obtenido de Programas y servicios camaron.
30. Das, N. (2010). Recovery of precious metals through biosorption - A review. *Hydrometallurgy*, vol. 103, no. 1-4, 180-189.
31. Delgado, E., Andrade, A., & Ramirez, C. (2013). Obtención de quitosana en el laboratorio y su evaluación en forma de películas para la remoción de cobre en solución acuosa. *ResearchGate*, 2995-3000.
32. Diana, B. (2015). BIOSORCIÓN DE CROMO Y NÍQUEL EN AGUAS CONTAMINADAS USANDO QUITOSANO. *Central de Quito*.

33. Díaz, E., Villarán, M., Río, F., Ramírez, C., & Lorenzo, L. (2007). UTILIZACIÓN DE ADSORBENTES BASADOS EN QUITOSANO Y ALGINATO SÓDICO PARA LA ELIMINACIÓN DE IONES METÁLICOS. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 20-37.
34. Duarte, E., Olivero, J., & Jaramillo, B. (2009). REMOCIÓN DE CROMO DE AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRES USANDO QUITOSAN OBTENIDO DE DESECHOS DE CAMARON. *Scientia et Technica*, 290-295.
35. E. D. Reyes, C. F. (2006). Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. *Ingenierías*, vol. IX, no. 31, 59-64.
36. Eróstegui Revilla, C. (2009). CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS. *SCIELO*, 45-46.
37. Escudero, C. (2009). Valorisation of industrial wastes for the removal of metals and arsenic from aqueous effluents. *Universitat de Girona*.
38. Espinosa Plascencia, A., & Bermudez Almada, M. (2012). La acuicultura y su impacto al medio ambiente. *Estudios Sociales*, 2019-2032.
39. FEDEACUA. (2014).
40. Fonseca Moreno, E. (2010). Industria del camarón: su responsabilidad en la desaparición de los manglares y la contaminación acuática. *REDVET*, 1695-7504.
41. FONSECA, D. M., & TOVAR, K. J. (s.f.). DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE REMOCION DE CADMIO, PLOMO Y NIQUEL POR HONGOS DE LA PODREDUMBRE BLANCA INMOVILIZADOS.
42. Freitas, O., Martins, C., Delerue-Matos, & Boaventura, R. (s.f.). Removal of Cd(II), Zn (II) and Pb (II) from aqueous solutions by brown marine macro algae. *Journal of Hazardous*.
43. Garcés Jaraba, L., & Coavas Romero, S. (2012). Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) modificada con quitosano para la remoción de Cr(VI) en aguas residuales. *Universidad de Cartagena*.
44. Gerba C.P., T. J.–p. (1999). Optimization of artificial wetlands design for removal of indicator microorganisms and pathogenic protozoa. *Wat. Sci. Tech.* 40, 363-368.
45. Gillett, R. (2010). Estudio mundial sobre las pesquerías del camarón. *Departamento de Pesca*.
46. GÓMEZ, J. S. (2003). *Manejo de residuos industriales*. UAA.
47. Hernández Cocolletzi, H., Águila Almanza, E., Flores Agustín, O., Viveros Nava, E., & Ramos Cassellis, E. (2009). Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. *Universidad Autónoma de Puebla*, 57-60.
48. Hernandez, C. J. (2007). Caracterización físico-química del Quitosano para su aplicación como bioadsorbente de metales. *Facultad de Ciencias de la UNI*.
49. Jimenez, F., & Lavado Meza, C. (2015). *Biosorción de plomo II de aguas residuales de mina usando el MARLO DEL MAIZ*.

50. JIMENEZ, j., Zurita, A., & Lara, P. (2 de JULIO de 2009). <http://zubiriainvestigacion.blogspot.com/2009/07/quitina-de-camaron.html>. Obtenido de <http://zubiriainvestigacion.blogspot.com/2009/07/quitina-de-camaron.html>.
51. Kuyucak , N., & Volesky, B. (1989). Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 33, no. 7.
52. Larenas Urea Cristian, & Inga Pablo. (2016). Estudio isotermico de biosorcion de plomo en aguas utilizando residuos vegetales. *La Granja*.
53. Lavado Meza, C., Sun Kou, M., & Recuay Arana, N. (2012). Remoción de cromo (VI) empleando carbones preparados por activación química a partir de las astillas de eucalipto. *Rev. la Soc. Química del Perú*, vol. 78, no. 1, 14-26.
54. Lilian, S. T. (2008). Estudio cinético e isothermas de adsorción de Ni (II) y Zn (II) utilizando biomasa de algas *Chlorella* sp. inmovilizada. *Ciencia UANL Vol 11 N° 2*.
55. M, A. (2008). Documento de trabajo sobre la economía regional de cultivo de camarones. *Centro de investigaciones economicas*, 19-38.
56. Malkoc, E., & Nuhoglu, Y. (2006). Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory; Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 328-336.
57. Manser, A., & Kelling, A. (1996). Practical handbook of processing and recycling municipal waste. *Boca Raton*, 557.
58. Manuel, H. N. (2017). UTILIZACIÓN DE RESIDUOS DE CÁSCARA DE CAMARÓN PARA LA OBTENCIÓN DE QUITINA BLANQUEADA: PROPUESTA DE UNA METODOLOGÍA A BASE DE TRATAMIENTOS ALCALINO-ÁCIDO Y OZONO . *Cucba*, 1-8.
59. Mariana ROMERO-AGUILAR, .. A.-C.-S.-H. (2009). Tratamiento de aguas residuales por un sistema piloto de humedales artificiales: evaluación de la remoción de la carga orgánica. *SCIELO*.
60. Marmol, Z., Paez, G., Rincon, M., & Araujo, K. (2011). Quitina y Quitosano polimeros amigables. *ResearchGate*.
61. Marsilli, A. (2005). *Tratamiento de aguas residuales*. *tierramor*.
62. Martha. (2007). Toxicidad del plomo. *Al-Quimicos*.
63. Montero Alvares , J., Paredes Bautista, M., & Rivera Morales, M. (2010). Utilización de quitosana para la remocion del arsenico del agua. *Superficies y Vacio*, 136-139.
64. Muñoz Carpio, J. (2007). Biosorcion de plomo II por casacara de naranja "Citrus cinensis" pretratada. *Universidad Nacional Mayor de San Marcos*.
65. P. Fraile, J. A. (2005). Residuos de contaminantes orgánicos de diferentes orígenes en Navarra. *SCIELO*.
66. PA, P. (1984). A dangerous folk therapy. *J Natl Med Assoc*.

67. Pajaro, Y., & Diaz, F. (2012). REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE DE AGUAS CONTAMINADAS USANDO QUITOSANO OBTENIDO DE EXOESQUELETO DE CAMARÓN. *REVISTA COLOMBIANA DE QUÍMICA*, 283-298.
68. Parada, L., Crespin, G., & Katime, I. (2014). Caracterización de quitosano por viscosimetría capilar. *Theroam Polim*, 1-16.
69. PAVÓN, M. A. (20 Noviembre 2015). REMOCIÓN DE Pb²⁺ POR MEDIO DE ADSORCIÓN EN QUITOSANO. *ResearchGate*.
70. Plascencia, A. E., & Almada, M. d. (2012). La acuicultura y su impacto al medio ambiente. *Estudios Sociales*.
71. Poma, P. A. (2008). Intoxicación por plomo en humanos. *SCIELO*.
72. Porta M, K. M.-F. (2002). Concentraciones de compuestos tóxicos persistentes en la población española: el rompecabezas sin piezas y la protección de la salud pública. *Gac Sanit*.
73. *Pro Ecuador*. (30 de Junio de 2015). Obtenido de Pro Ecuador: <http://www.proecuador.gob.ec/pubs/cria-de-camarones-en-indiana-usa/>
74. R. K. Gautam, A. M. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, 239-259.
75. Raize, O., Argaman, Y., & Yannai, S. (2004). Mechanism of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae. *Biotechnology and Bioengineering*, 451-458.
76. Ramírez Franco, J., Martínez Ávila, O., & Fernández Ospina, L. (2013). Remoción de contaminantes en aguas residuales industriales empleando carbón activado de pino pátula. *Av. Investig. en Ing.*, vol. 10, no. 1, 42-49.
77. Registry, A. o. (s.f.). Case studies in environmental medicine. Lead toxicity. US Department of Health and Human Services, Public Health Service. *Atlanta, GA: The Agency*, 2007.
78. Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Polymer Science*, 603-632.
79. Rivas, B., Gutiérrez, S., & Merino, F. (2004). Biorremoción de metales pesados en solución por *Pseudomonas fluorescens* M1A-4S aisladas de ambientes mineros. *Asociación Chotana de Ciencias. Perú*.
80. Road, B. (2013). Residuos orgánicos. *clean up the world*, 1-2.
81. ROMERO-AGUILAR, M., OLÍN-CRUZ, A., SÁNCHEZ-SALINAS, E., & ORTIZ-HERNÁNDEZ, M. (2009). Tratamiento de aguas residuales por un sistema piloto de humedales artificiales: evaluación de la remoción de la carga orgánica. *SCIELO*.
82. Roque, J. J., & Yucra, M. C. (2009). Estudios de bioadsorción de plomo por *Saccharomyces cerevisiae* en soluciones acuosas. *bdigital*.

83. *Salvar al planeta plan b ecologia*. (17 de 1 de 2017). Obtenido de Salvar al planeta plan b ecologia.
84. Sandoval, G. M. (2006). Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos. *Revista CES Medicina Veterinaria y Zootecnia*, vol. 1, núm. 1, 77-99.
85. SATO, H., MIZUTAN, S., & TSUGE, S. (1998). Determination of the degree of acetylation of chitin/chitosan by pyrolysis-Gas chromatography in the presence of oxalic acid. *Analytical Chemistry*.
86. Solo V, F., Abaya V, A., & Guerrero, C. (2016). Clasificación e identificación de residuos. *redalyc*.
87. Sorgeloos, P., Lavens, P., Léger, P., Tackaert, W., & Versichele, D. (1986). Manual for the culture and use of Brine Shrimp *Artemia* in Aquaculture. *Faculty of Agriculture, Ghent, Belgium*, 319.
88. Tafur, L., & Quevedo, R. (2014). Alternativa para el tratamiento de aguas residuales cromadas con Quitosano extraído del exoesqueleto de camarón. *Universidad del Tolima*.
89. TEJADA-TOVAR, C., VILLABONA-ORTIZ, A., & GARCÉS-JARABA, L. (2015). Adsorption of heavy metals in waste water using biological materials. *Tecno. Lógicas*, 109-123.
90. Urea, F. L. (2010). Estudio isotermico de biosorción del plomo en aguas utilizando residuos vegetales. *La Granja*, 4-5.
91. Valenzuela, M., Suárez, J., Sánchez, A., & Rosas, C. (2002). Cultivo de camarón blanco (*Litopenaeus setiferus*) en estanques de manto freático. *Universidad Nacional Autónoma de México*.
92. Valle, U. J. (14 de 10 de 2010). *Materiales usados en construcción*. Obtenido de Materiales usados en construcción.
93. Vazquez, C. L. (2003). ALGUNOS USOS DEL QUITOSANO EN SISTEMAS ACUOSOS. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 1-19.
94. Velásquez, C. L. (2006). Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Redalyc*.
95. Velázquez, J. C. (10 de Mayo de 2017). *DEPOSITO DE DOCUMENTOS DE LA FAO*. Obtenido de DEPOSITO DE DOCUMENTOS DE LA FAO: <http://www.fao.org/docrep/field/003/AB487S/AB487S08.htm>
96. Velazquez, J. C. (s.f.). La nutrición y alimentación en la acuicultura de América Latina y el Caribe. *FAO*.
97. ZUBIRIA, J., JIMENEZ, A., BURBANO, I., & JARA, P. (3 de Mayo de 2017). *blogspot*. Obtenido de *blogspot*: <http://zubiriainvestigacion.blogspot.com/2009/07/quitina-de-camaron.html>