

*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, 2011.*

## ***Instituto Tecnológico de Costa Rica***



### ***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano***

**INFORME DE PROYECTO FINAL PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIATURA EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

***Walter Villalobos Morún***

***Junio, 2011***

*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

# ***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, ITCR.***

**Informe presentado a la Escuela de Química del Instituto Tecnológico de Costa Rica como requisito parcial para optar al título de Licenciatura en Ingeniería Ambiental.**

**Miembros del Tribunal**

---

**Dr. Jesús Mora Molina  
Director de Tesis**

---

**Lic. Mario Araya Marchena  
Lector 1**

---

**MSc. Marysia Gómez Gallardo  
Lector 2**

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

### ***Agradecimientos***

A mi Dios en primer lugar, a mi profesor tutor, el Doctor Jesús Mora Molina, quien me involucró en el proyecto y ha estado pendiente de él, al Ms. Ricardo Starbird, a los profesores Lic. Mario Araya Marchena y Bach. Luis Chaves Barquero, al Técnico Superior Laboratorista Químico, Gilberto Brenes Navarro y a todas las personas quienes contribuyeron en este trabajo, entre ellos a los lectores por su valiosa colaboración en la revisión del trabajo final de graduación.

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

### ***Dedicatoria***

Le doy infinitas gracias a mi Dios, en él siempre he puesto mi confianza, por ello le dedico este trabajo en primer lugar, él es el único que nunca me ha fallado, ha estado en todos los momentos de mi vida, a mi bella madre quien siempre me brinda su preciado y digno apoyo en todos los ámbitos, a mi abuela que Dios la tenga en la gloria, quien me hizo creer en mí mismo. En fin les dedico, este trabajo a toda mi familia y a las personas que han contribuido en el de una u otra forma, las cuales llevare en lo más profundo de mi conciencia y corazón.

## ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE GENERAL</b> .....	4
<b>Resumen</b> .....	10
<b>Introducción</b> .....	14
<b>Objetivos</b> .....	16
<b>Objetivo General</b> .....	16
<b>Objetivos específicos</b> .....	16
<b>Hipótesis</b> .....	16
<b>Marco teórico</b> .....	17
<b>Metodología de trabajo</b> .....	20
<b>Fase I. Preparación de membranas y entrecruzamiento</b> .....	20
<b>Metodología general para preparación de membranas de quitosano al 2 %m/m</b> .....	20
<b>Preparación de Disoluciones de quitosano para membranas, al 0,75% m/m, al 0,88 %, al 1% m/m, 1,75% m/m de quitosano</b> .....	22
<b>FASE II. Definición propiedades físico- mecánicas de las membranas</b> .....	24
<b>FASE III. Efectividad de las membranas en la remoción de metales pesados de aguas residuales</b> .....	26
<b>Descripción de actividades a realizar</b> .....	27
<b>Resultados Y Discusión</b> .....	29
<b>Parte A. Preparación de membranas</b> .....	29
<b>Parte B. Entrecruzamiento de membranas de quitosano 0,75% m/m, 0,88% m/m, 1% m/m y 1,75% m/m</b> .....	35
<b>Entrecruzamiento de las membranas de quitosano al 0,75% m/m, 0,88% m/m, 1%m/m</b> .....	35
<b>Entrecruzamiento de las membranas de quitosano al 1,75 %m/m</b> .....	39
<b>Parte C. Pruebas Físico-Mecánicas membranas al 1,75 %m/m de quitosano Entrecruzadas 1/48, 0,0052 v/v y sin entrecruzar, modelos para filtración.</b> ...	41
<b>Análisis de espectroscopia infrarroja</b> .....	41
<b>Análisis de tamaño de poro membranas o microscopia SEM</b> .....	45
<b>Análisis de propiedades elásticas</b> .....	46

*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

<b>Parte D. Prueba Filtración para membranas 1,75 %m/m de quitosano Entrecruzadas 1/48 de glutaraldehido y sin entrecruzar, para aguas residuales. ....</b>	<b>48</b>
<b>Parte E. Valoración de la Eficiencia de Membranas en la eliminación de metales pesados de Disoluciones modelos. ....</b>	<b>56</b>
<b>Eficiencia en la remoción de cromo.....</b>	<b>56</b>
<b>Eficiencia en la remoción de cadmio .....</b>	<b>57</b>
<b>Eficiencia en la remoción de Cobre .....</b>	<b>58</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>60</b>
<b>Recomendaciones.....</b>	<b>61</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>62</b>
<b>Anexo 1. Árbol de Beneficiarios del Proyecto .....</b>	<b>64</b>
<b>Anexo 2. Cuadros de resultados.....</b>	<b>65</b>
<b>Anexo 3. Anexo de Figuras. ....</b>	<b>66</b>
<b>Análisis de Microscopia electrónica de Barrido.....</b>	<b>66</b>
<b>Anexo 4 Presupuesto del proyecto.....</b>	<b>71</b>
<b>Descripción del presupuesto .....</b>	<b>72</b>
<b>Anexo 5. Árbol de problemas y causas.....</b>	<b>74</b>
<b>Anexo 6 Diagrama de Actividades .....</b>	<b>75</b>
<b>Anexo 7. Riesgos y Supuestos del Proyecto .....</b>	<b>76</b>

*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

**ÍNDICE DE FIGURAS**

FIGURA 1. DESACETILACIÓN DE QUITINA, PARA OBTENCIÓN DE QUITOSANO.....	17
FIGURA 2 . EQUIPO DE FILTRACIÓN PARA PRUEBAS DE MEMBRANAS. ....	25
FIGURA 3. MEMBRANA SIN ENTRECROZAR DESPUÉS DEL SECADO, 0,88% DE QUITOSANO. .....	32
FIGURA 4. DESECADOR PARA PRODUCCIÓN DE MEMBRANAS, FORMADOR DE ATMÓSFERA DE AMONIACO. ....	33
FIGURA 5. MEMBRANA 0,88% M/M QUITOSANO, DESPUÉS 2 MINUTOS DE HINCHAMIENTO. .....	35
FIGURA 6. MEMBRANA QUITOSANO 0,88% M/M, ENTRECROZADA 1/32, 0,0078v/v GLUTARALDEHIDO. ....	36
FIGURA 7. MEMBRANA QUITOSANO 0,88% M/M, ENTRECROZADA 1/16, 0,0156 v/v GLUTARALDEHIDO. ....	36
FIGURA 8. MEMBRANA QUITOSANO 0,88% M/M, ENTRECROZADA 1/48.....	37
FIGURA 9. MEMBRANAS QUITOSANO 1% M/M, ENTRECROZADAS 1/16.....	38
FIGURA 10. MEMBRANAS AL 1% DE QUITOSANO. ....	39
FIGURA 11. MEMBRANA DE QUITOSANO 1,75% M/M, ENTRECROZADA 1/48 DE GUTARALDEHIDO.....	40
FIGURA 12. MEMBRANA DE QUITOSANO AL 1,75% M/M, ENTRECROZADA CON GLUTARALDEHIDO AL 1/48 Ó 0,0052 v/v.....	41
FIGURA 13. MEMBRANA DE QUITOSANO AL 1,75% M/M, SIN ENTRECROZAR.....	42
FIGURA 14. FRECUENCIAS CARACTERÍSTICAS DE ESPECTROS INFRARROJOS DE GRUPOS FUNCIONALES. ....	43
FIGURA 16.GRÁFICA TÍPICA DE TENSIÓN DEFORMACIÓN.....	47
FIGURA 17. PREPARACIÓN SOLUCIÓN DE CROMO, A PARTIR DE DICROMATO DE POTASIO. .....	49
FIGURA 18. EQUIPO DE LABORATORIO CON MEMBRANA DE QUITOSANO .....	50
FIGURA 19. RECOLECCIÓN DE MUESTRAS DESPUÉS DE FILTRAR.....	51
FIGURA 20. MEMBRANAS DESPUÉS DE FILTRACIÓN. ....	55
FIGURA 21. MEMBRANAS DESPUÉS DE FILTRACIÓN. ....	55
FIGURA 22. ÁRBOL DE BENEFICIARIOS DEL PROYECTO .....	64
FIGURA 23. CÓDIGO XX-25, 1,75% M/M QUITOSANO; SIN ENTRECROZAR, SIN GLICERINA. .....	66
FIGURA 24. CÓDIGO XX-23, 12-3-10 MEMBRANA ENTRECROZADA, 2% QUITOSANO 1/16 GLUTARALDEHIDO. ....	66
FIGURA 25. CÓDIGO XX-20, MEMBRANA X K-4 1% M/M QUITOSANO, CON GLICERINA ENTRECROZADA. ....	67
FIGURA 26. CÓDIGO. XX-18, 1,75% QUITOSANO, SIN GLICERINA, SIN ENTRECROZAR...	67
FIGURA 27. CÓDIGO. XX-17, 1,75% QUITOSANO, SIN GLICERINA, SIN ENTRECROZAR...	67
FIGURA 28. CÓDIGO. XX-16, 1,75% QUITOSANO, SIN GLICERINA, SIN ENTRECROZAR...	68
FIGURA 29. CÓDIGO. XX-15, 1,75% QUITOSANO, SIN GLICERINA, SIN ENTRECROZAR...	68

*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

<b>FIGURA 30. CÓDIGO. XX-13, 4-2-10; ENTRECruzADA, AL 2% DE QUITOSANO, SIN GLICERINA. ....</b>	<b>69</b>
<b>FIGURA 31. CÓDIGO. XX-12, 4-2-10; ENTRECruzADA, AL 2% DE QUITOSANO, SIN GLICERINA. ....</b>	<b>69</b>
<b>FIGURA 32. CÓDIGO. XX-9, CÓDIGO. XX-12, 4-2-10; ENTRECruzADA, AL 2% DE QUITOSANO, SIN GLICERINA.....</b>	<b>69</b>
<b>FIGURA 33. CÓDIGO. XX-5, 1,75% QUITOSANO, SIN ENTRECruzAR, SIN GLICERINA ....</b>	<b>70</b>
<b>FIGURA 34. CÓDIGO. XX-4, 1,75% QUITOSANO, SIN ENTRECruzAR, SIN GLICERINA. ...</b>	<b>70</b>
<b>FIGURA 35. ÁRBOL DE PROBLEMAS Y CAUSAS.....</b>	<b>74</b>
<b>FIGURA 36. DIAGRAMA DE ACTIVIDADES DEL PROYECTO Y VINCULACIÓN CON LOS OBJETIVOS.....</b>	<b>75</b>



*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

**ÍNDICE DE TABLAS**

<b>TABLA 1. CÓDIGOS Y MASAS DE DISOLUCIÓN 1. BEAKER A, DE QUITOSANO EN PLACAS PETRI. ....</b>	<b>29</b>
<b>TABLA 2. CÓDIGOS Y MASAS DE DISOLUCIÓN 2. BEAKER B DE QUITOSANO EN PLACAS PETRI. ....</b>	<b>29</b>
<b>TABLA 3. CÓDIGOS Y MASAS DE SOLUCIÓN 3. BEAKER C, DE QUITOSANO EN PLACAS PETRI. ....</b>	<b>31</b>
<b>TABLA 4. CÓDIGOS Y MASAS DE SOLUCIÓN QUITOSANO 0,75% M/M, SIN GLICERINA EN PLACAS PETRI. ....</b>	<b>31</b>
<b>TABLA 5. CÓDIGOS Y MASAS DE SOLUCIÓN 1% M/M DE QUITOSANO EN PLACAS PETRI. .</b>	<b>33</b>
<b>TABLA 6. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELÁSTICAS DE LAS MEMBRANAS DE QUITOSANO. ....</b>	<b>46</b>
<b>TABLA 7. CONCENTRACIONES EN PARTES POR MILLÓN (PPM) PARA TRES METALES PESADOS EN DISOLUCIÓN.....</b>	<b>49</b>
<b>TABLA 8. VOLÚMENES Y TIEMPOS EN SALIDA DEL SISTEMA DE FILTRACIÓN.....</b>	<b>50</b>
<b>TABLA 9. FILTRACIÓN DE DISOLUCIÓN MODELO DE CROMO CON MEMBRANAS DE QUITOSANO 1,75 %M/M, SIN GLICERINA, ENTRECruzADAS 1/48 DE GLUTARALDEHIDO Y SIN ENTRECruZAR. ....</b>	<b>52</b>
<b>TABLA 10. FILTRACIÓN DE DISOLUCIÓN MODELO DE CADMIO CON MEMBRANAS DE QUITOSANO 1,75 %M/M, SIN GLICERINA, ENTRECruzADAS 1/48 DE GLUTARALDEHIDO Y SIN ENTRECruZAR. ....</b>	<b>53</b>
<b>TABLA 11. FILTRACIÓN DE DISOLUCIÓN MODELO DE COBRE CON MEMBRANAS DE QUITOSANO 1,75 %M/M, SIN GLICERINA, ENTRECruzADAS 1/48 DE GLUTARALDEHIDO Y SIN ENTRECruZAR. ....</b>	<b>54</b>
<b>TABLA 12. EFICIENCIA EN LA REMOCIÓN DE CROMO CON MEMBRANAS DE QUITOSANO 1,75% M/M SIN ENTRECruZAR Y ENTRECruzADAS 1/48.....</b>	<b>56</b>
<b>TABLA 13. EFICIENCIA EN LA REMOCIÓN DE CADMIO CON MEMBRANAS DE QUITOSANO 1,75% M/M SIN ENTRECruZAR Y ENTRECruzADAS 1/48.....</b>	<b>57</b>
<b>TABLA 14. EFICIENCIA EN LA REMOCIÓN DE COBRE CON MEMBRANAS DE QUITOSANO 1,75% M/M SIN ENTRECruZAR Y ENTRECruzADAS 1/48.....</b>	<b>58</b>

*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

**ÍNDICE DE CUADROS**

<b>CUADRO 1.INDICADORES PARA DIVERSAS ACTIVIDADES Y PRODUCTOS ESPERADOS. ....</b>	<b>27</b>
<b>CUADRO 2. CÓDIGOS DE MEMBRANAS PARA PRUEBAS FISICOQUÍMICAS. ....</b>	<b>65</b>
<b>CUADRO 3. PRESUPUESTO DEL PROYECTO DE ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS DE AGUAS RESIDUALES CON MEMBRANAS DE QUITOSANO. ....</b>	<b>71</b>
<b>CUADRO 4. RIESGOS Y SUPUESTOS DEL PROYECTO DE ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS DE AGUAS RESIDUALES CON MEMBRANAS DE QUITOSANO. ....</b>	<b>76</b>

## **Resumen**

La motivación de este proyecto partió de la implementación de materiales amigables con el ambiente y biodegradables, con el fin de remover metales pesados de aguas residuales, mediante una técnica de bajo consumo energético. Por otra parte para generar una solución barata, efectiva y aplicable a problemas específicos, estandarizando una nueva especie de membranas en la tecnología de tratamiento de aguas, en beneficio a la salud pública y el ambiente, con el fin de prevenir problemas ambientales y de salud por contacto directo e indirecto a metales pesados.

Para llegar a estandarizar las membranas de quitosano se trabajó con diferentes concentraciones masa-masa (m/m) de quitosano en la producción de membranas y a la vez con variaciones en la concentración del agente entrecruzante de las membranas (Glutaraldehído) hasta encontrar el punto óptimo del mismo, el cual corresponde a la producción de membranas de quitosano óptimamente entrecruzadas. Culminada esta fase, se realizaron pruebas físico-mecánicas, pruebas de espesor de la membrana, de resistencia a la presión, pruebas de tensión de las membranas, para así lograr estandarizar las mismas. Finalmente, las membranas se utilizaron en la comprobación de la efectividad para remover iones de metales pesados de aguas residuales, primero con disoluciones estándar y/o modelos preparadas en los laboratorio de investigación (CIPA y CEQIATEC), debido a que las muestras de aguas residuales provenientes de diferentes industrias de tenerías, eléctricas y de pinturas, presentaban concentraciones de efluentes inferiores a los límites máximos del canon de vertido de aguas residuales. Dicha efectividad se comprobó realizando análisis de absorción atómica post filtración de las disoluciones modelos de cadmio, cobre y cromo preparadas en los laboratorios. Se obtuvieron resultados con una eficiencia del 23,05% para cromo, 14,10% para cadmio y 16,09% para cobre, esto para membranas entrecruzadas. Por otra parte se tomó además, membranas sin entrecruzar como control en la diferencia de retención entre una membrana entrecruzada y otra sin entrecruzar y se obtuvo un 20,52 % de eficiencia de remoción para cromo, 15,37 % para cadmio y un 13,63 % para

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

cobre. De esta forma se comprobó la efectividad de las membranas en la remoción de metales pesados de aguas residuales, dado que la efectividad de las membranas no supero el 50% y a la vez estas se deterioraron en un tiempo de vida corto, cabe destacar la comprobación de una nueva aplicación de una sustancia natural o biopolímeros, en el ámbito ambiental.

***Abstract***

The motivation for this project began in implementing environmentally friendly materials and biodegradable in order to remove heavy metals from wastewater, using a low energy consumption technique of. On the other hand to produce a inexpensive and effective solution and applicable to specific problems, standardizing a new kind of membrane technology in water treatment, the benefit to public health and the environment in order to prevent environmental problems and health by direct and indirect contact with heavy metals. To get to standardize worked Chitosan membranes with different mass-mass concentration (m/m) of Chitosan in the production of membranes and also with variations in the concentration of cross-linking agent of the membranes (glutaraldehyde) to find the optimum point thereof, which responded by producing optimally cross-linked Chitosan membranes.

With the completion of this phase, physical and mechanical tests were performed, and also some other measurements, like the membrane thickness, resistance to pressure and stress testing of the membranes in order to help standardize them. Finally, the membranes were used in testing the effectiveness to remove heavy metal ions from waste water, first with standard solutions and / or models prepared in research laboratories (CIPA and CEQIATEC), because the wastewater samples from different industries(tanneries, electrical and paint) effluent had concentrations below the limits of the wastewater discharge canon, this effect was found by atomic absorption analysis of post filtering model solutions of cadmium, copper and chromium prepared in the laboratory. Results were obtained with an efficiency of 23,05% for chromium, 14,10% for cadmium and 16,09% for copper, this for intersecting membranes.

On the other hand some membranes without crisscrossing were taken as a control sample, the difference in retention between a membrane cross-linked and one without interbreeding being as 20,52% removal efficiency for chromium, 15,37% for cadmium and 13,63% for copper. In this way it was verified the effectiveness of the membranes in removing heavy metals from wastewater, since

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

the effectiveness of the membranes did not exceed 50%, yet these have deteriorated in a short lifetime, include checking a new application of a natural substance or biopolymers in the environmental field.

## **Introducción**

El incremento de la industria de manufactura y metal-mecánica exige la extracción exhaustiva de metales pesados como materia prima, lo que conlleva una elevada presencia de metales, trayendo como consecuencia que los ambientes acuáticos presenten concentraciones de metales que exceden los criterios de calidad de agua. Los metales pesados bajo su forma iónica son vertidos a ríos y mares provenientes de industrias como curtiembres, fotográfica, pigmentos, plásticos, de baterías y metalurgia, sin el debido control ambiental (Abel, N *et al* 2008).

Los metales pesados afectan el funcionamiento de los ecosistemas debido a su biomagnificación, a su vez, son de gran importancia económica, debido a los costos elevados en los tratamientos utilizados para la eliminación de estos del medio ambiente y por los daños que ocasionan a la salud (Mallevalle J, Wiener M, 1988) Numerosos estudios han abordado esta cuestión, existiendo unanimidad entre la comunidad científica respecto al carácter tóxico de los metales pesados para los seres vivos, dado que afectan a las cadenas alimenticias, provocando un efecto de bioacumulación entre los organismos de la cadena trófica (Velásquez CL, 2006).

Las características tóxicas de los metales pesados se pueden analizar desde diferentes puntos de vista: (1) toxicidad a largo plazo; (2) transformación a formas más tóxicas bajo ciertas condiciones (como es el caso del mercurio); (3) biomagnificación a través de la cadena alimenticia, lo que puede poner en peligro la vida humana; (4) no se degradan por ningún método, incluyendo biotratamientos y finalmente: (5) la toxicidad de metales pesados ocurre, incluso a bajas concentraciones desde 1,0 a 10 mg/mL. Algunos metales tóxicos tales como Hg y Cd, son muy tóxicos, incluso en concentraciones del orden de 0,001 a 0,1 mg/mL (Norma A. Cuizano y Abel E. Navarro, 2008).

Al implementar tecnologías de tratamiento por membranas, específicamente con membranas de quitosano, se estaría reduciendo un foco muy amplio de contaminación, evitando a la vez que estas industrias o empresas descarguen

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

cantidades significativas de aguas residuales con metales pesados, las cuales ocasionan un desequilibrio en el ambiente y daños a la salud de una gran diversidad de especies, entre ellas el hombre.

Al abrir un campo a la implementación de membranas de quitosano, se estaría dando un gran paso en la investigación. Esto, debido a la aplicación de una sustancia natural o biopolímero, a un gran problema ambiental en nuestros días, como lo es el vertido de aguas residuales con metales pesados.



***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

## **Objetivos**

### ***Objetivo General***

*Estandarizar las membranas de quitosano*

### ***Objetivos específicos***

Optimizar el porcentaje de reactivo entrecruzante para las membranas de quitosano.

Establecer las propiedades físicas y mecánicas de las membranas de quitosano.

Comprobar la efectividad de las membranas de quitosano en la remoción de metales pesados de aguas residuales.

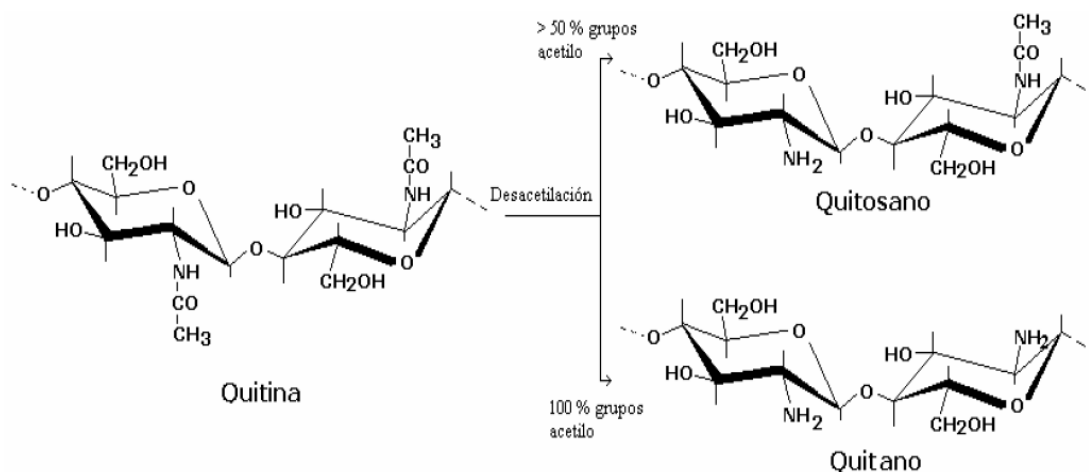
### ***Hipótesis***

Membranas de quitosano óptimas entrecruzadas, con composición físico-mecánica definida, aptas para la eliminación de metales pesados de aguas residuales por sistema filtración, con una efectividad superior al 50%.

## Marco teórico

En Costa Rica existe la necesidad de implementar medidas de mitigación en el vertido de aguas residuales con metales pesados, para ello se trabajó con dos sustancias naturales conocidas desde hace mucho tiempo, la quitina y el quitosano. Ambos biopolímeros se encuentran emparentados químicamente: la quitina, por su parte, es una poli ( $\beta$ -N-acetil-glucosamina), la cual mediante una desacetilación que elimine a menos un 50% de sus grupos acetilo, se convierte en quitosano, poli ( $\beta$ -N-acetil-glucosamina-co-  $\beta$ -glucosamina). Cuando el grado de desacetilación alcanza un 100%, se convierte en quitano (Trimukhe K, Varma, A, 2008). La quitina es el polisacárido más abundante después de la celulosa, este se encuentra presente en forma natural en el exoesqueleto (caparazón) de muchos crustáceos, alas de insectos (escarabajos, cucarachas), paredes celulares de hongos, algas, etc. Sin embargo, la producción industrial del quitosano se basa principalmente en el tratamiento de conchas de diversos tipos de crustáceos (camarones, cangrejos, langostas), el cual desde un punto de vista ambiental estaría aprovechando un desecho de la acuicultura, proveniente de las plantas procesadoras de estas especies (Trimukhe K, Varma A, 2008).

El quitosano es una poli-2-amino-2-deoxi-(1,4)-D-glucopiranososa, un derivado de la quitina, poli-2-acetamida-2-deoxi-(1,4)-D-glucopiranososa (ver figura 1).



**Figura 1. Desacetilación de quitina, para obtención de quitosano.**

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

Trimukhe, K. y Varma, A. en enero del 2008 emplearon el quitosano entrecruzado para la formación de complejos de metales pesados con buenos resultados en la eliminación de hierro, cobre y plomo (Trimukhe K, Varma, A, 2008). Song, S. *et al* en 2007 emplearon celulosa con injertos de quitosano como resina de intercambio para remover metales pesados del agua, las cuales mostraron alta selectividad a bajas concentraciones. Mientras que Aroua, M. *et al* 2007 emplearon quitosano en disolución para complejar metales con un 50% de remoción máxima (Aroua MK, Sulaiman NM, 2007). Sin embargo, Paulino, A. *et al* en 2007 empleó quitosano con diferentes grados de acetilación para absorber plomo y níquel, mostrando absorciones específicas (diferentes valores en los parámetros de las isotermas de Freundlich y Langmuir).

La capacidad de interacción del quitosano con metales pesados lo menciona Chui *et al* 1969, aduciendo que los amino-azúcares de la quitina y quitosano tienen sitios efectivos de enlace con iones metálicos, formando complejos estables de coordinación. Los electrones del nitrógeno presentes en los grupos aminos y N-acetilos pueden enlazarse con los orbitales de transición de los metales, algunos grupos hidroxilos en los biopolímeros pueden funcionar como donadores. Por ende, los grupos hidroxilos desprotonados pueden interaccionar en sistemas de coordinación con iones metálicos (Schmuhl R. KH, Keizer K, 2001).

El quitosano y sus derivados han tenido un gran auge en sus aplicaciones debido a su actividad como antitumoral, antiulcérico, anticoagulante, antimicrobial, además de sus aplicaciones farmacológicas y médicas; esto gracias a sus propiedades biodegradables, de baja toxicidad, y buena competitividad (Song S, *et al*, 2007).

Además, el quitosano se ha utilizado en el tratamiento de aguas:

- ✓ Como coagulante primario para aguas residuales de alta turbidez y alta alcalinidad.
- ✓ Como floculante para la remoción de partículas coloidales sólidas y aceites de pescado.

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

- ✓ Como en el capturado de metales pesados y pesticidas en disoluciones acuosas.
- ✓ Además, algunos copolímeros de injerto de quitosano, muestran alta efectividad para remover metales pesados (Velásquez CL, 2006).

Por otra parte, una membrana es un material capaz de separar sustancias, en función de sus propiedades físicas y químicas, mediante el empleo de una fuerza directora (Aroua MK, Sulaiman NM, 2007). La tecnología de membranas de filtración en el tratamiento de aguas residuales ha tenido un auge en los últimos años, gracias a que no requiere de aditivos químicos y por ser efectivas para retener metales. No obstante, dichas membranas aún tienen costos altos de fabricación, por lo que es importante el desarrollo de membranas con biomateriales que sean más baratos y de fácil elaboración (Velásquez CL, 2006). La utilización de membranas de quitosano en la eliminación de metales pesados, parte de la capacidad del quitosano de adsorber iones de estos metales, en disoluciones acuosas. Además, se ha demostrado la alta capacidad de los copolímeros de injerto del quitosano, los cuales muestran una excelente efectividad para remover los metales pesados, por su propiedad bioadsorbente (Trimukhe KD, Varma, A., 2008). La aplicación de una tecnología de bajo impacto energético, como lo es la filtración con membranas de quitosano, evitaría la contaminación de mantos acuíferos, aguas de consumo humano, alimentos y la bioacumulación. Todo esto reduciendo el impacto en la salud y el ambiente, con costos reducidos de inversión y mantenimiento por tecnologías limpias (Velásquez CL, 2006).

## **Metodología de trabajo**

Para la implementación de membranas de quitosano en la eliminación de metales pesados de aguas residuales, se establecen tres fases metodológicas a seguir, las cuales se describen a continuación:

### **Fase I. Preparación de membranas y entrecruzamiento**

Inicialmente se prepararan membranas de quitosano, las cuales deben poseer una estructura física homogénea, este punto se realizará bajo la metodología de preparación de membranas de quitosano empleada por el señor Ricardo Starbird, profesor guía del proyecto de Membranas de quitosano, experto en el tema. La preparación de membranas empleada por Ricardo Starbird se describe a continuación:

- ✓ **Preparación de disolución de ácido acético 1,5% (V/V) (Disolución Base):** Para preparar 250 mL de disolución se miden 3,75 mL de ácido acético glacial y se afora a 250 mL con agua destilada.
- ✓ **Preparación de disolución de quitosano 2% (m/m) (Disolución de Q):** Se toman 0,5 g y se disuelven en 20 mL de la solución base.
- ✓ **Disolución de Glutaraldehido 2.5% (V/V) (Disolución de G):** Para preparar 250 mL de disolución se toman 12,5 mL de reactivo de Glutaraldehido (disolución previamente preparada al 50 % m/v) y se completa hasta la marca de aforo con agua destilada.

### **Metodología general para preparación de membranas de quitosano al 2 %m/m**

Se agrega 0,5 g de quitosano por membrana, son disueltos en 20 mL de ácido acético al 1,5% (solución base), se agregan 1,6 mL de glicerina al 5%, la disolución se mezcla hasta tener una apariencia homogénea. Luego dicha disolución se deja reposar para eliminar burbujas formadas. La disolución de quitosano sin burbujas es trasvasada a una caja Petri, la cual será el molde de la

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

membrana, antes de trasvasar se le agrega a la caja Petri, en forma de aerosol un lubricante para que la membrana no quede adherida a la superficie de la placa Petri.

Luego la caja Petri con la disolución de quitosano es almacenada en un recipiente sellado el cual se encuentra en una atmósfera de amoniaco, la cual se logra con 15 mL de amoniaco concentrado. Seguidamente, luego de 24 horas las placas se retiran de la atmósfera de amoniaco y se lavan con 4 enjuagues de agua destilada para evitar el exceso de amoniaco en la superficie semisólida, correspondiente a la membrana, luego del lavado son colocadas en una estufa a 45°C durante 24 horas. Después de este proceso la membrana se retira y se somete a una etapa de hinchamiento durante 2 minutos con ácido acético y es enjuagada inmediatamente con agua destilada, esto se realiza dos veces, en seguida, se agregan 5 mL de glutaraldehído para un entrecruzamiento eficaz de las membranas (la concentración óptima de esta disolución fue una de las variables a resolver en el proyecto), el entrecruzamiento se realiza con el objetivo de brindarle mejores propiedades a las membranas, luego las membranas se dejan reposar durante 2 minutos y son enjuagadas 3 veces con agua destilada y se secan 24 horas en la estufa. Así, al final del secado se obtienen las membranas de quitosano preparadas.

El enjuague de las membranas después de agregar el glutaraldehído debe ser la mínima cantidad para evitar generar mayor cantidad de desecho líquido, esto porque el glutaraldehído es un compuesto tóxico y así disminuir el impacto al ambiente, reduciendo su generación y buena disposición.

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

***Preparación de Disoluciones de quitosano para membranas, al 0,75% m/m, al 0,88 %, al 1% m/m, 1,75% m/m de quitosano***

A diferencia de la metodología anterior, se tomó un porcentaje de reactivo de quitosano al 0,75% m/m, al 0,88% m/m, al 1,00% m/m y al 1,75% m/m de quitosano para la preparación de membranas, las últimas tres concentraciones se tomaron debido a situaciones presentadas en el transcurso de la investigación, y a su vez dadas por experiencia propia, ya que la concentración recomendada por Ricardo Starbird, fue la inicial, 0,75% m/m quitosano.

Estas concentraciones corresponden a 0,188 g de quitosano, 0,220 g de quitosano, 0,250 g de quitosano y 0,440 g de quitosano, respectivamente a los porcentajes en el párrafo anterior, estas masas se disolvieron en 20mL de la solución de ácido acético al 1,5% v/v cada una por separado; además se agregó 1,6 mL de glicerina, esto para producir una membrana a su respectiva concentración.

Debido a que los ensayos, se realizaron en mayores cantidades, implicó agregar mayor cantidad de reactivos, para así, producir más membranas, esto con el objetivo de intentar encontrar la concentración de quitosano adecuada, para un espesor de la membrana resistente al hinchamiento de la misma, debido a la parte 2 de la fase I del proyecto, la cual correspondió al entrecruzamiento de las membranas. En fin, el procedimiento es similar para producir membranas a diferentes concentraciones, sin embargo, la variante principal estuvo dada en la concentración en la cual la membrana fuese elástica, resistente a la presión, resistente al proceso de hinchamiento, para realizar el entrecruzamiento de la membrana, esto bajo criterio y experiencia en el trabajo con las membranas.

Se consideró para algunas de las membranas preparadas, seleccionar algunas primeramente para ser entrecruzadas a una concentración de gutaraldehído diluida 16 veces y otra diluida 32 veces para otras membranas, estas diluciones fueron preparadas de la disolución (G). Este paso básicamente consistió en tomar 1mL de la solución (G) y diluirlo en 16 mL de agua destilada o en 32 mL de agua destilada.

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

Por criterio basado en la coloración de las mismas al realizar el entrecruzado de las membranas, se decidió trabajar a disoluciones de 42 y 48 veces para algunas membranas, igualmente tomadas de la disolución (G), esto con el fin de encontrar la concentración a la cual el glutaraldehído presento una mayor eficiencia en cuanto a formación y propiedades de las membranas, elasticidad, flexibilidad y resistencia a presión, esto post entrecruzamiento.

El tercer paso para establecer la concentración de agente entrecruzante fue realizar espectroscopia infrarroja a las membranas ya preparadas, esta actividad se realizó en el laboratorio del CEQIATEC. Una vez listos los resultados de espectroscopia infrarroja y a su vez con la experiencia adquirida en el proyecto y basada en pruebas de espesor, en el cual se sometieron membranas a un flujo en el sistema de filtración, a una presión constante, se concluyó si las membranas son aptas para realizar las pruebas físicas de filtración o no.

De no ser aptas las membranas bajo las concentraciones de agente entrecruzante recomendadas, se procede a realizar otras pruebas bajo la metodología empleada en la producción de membranas, hasta encontrar la concentración de agente entrecruzante, en la cual las membranas tuvieran mejores propiedades.



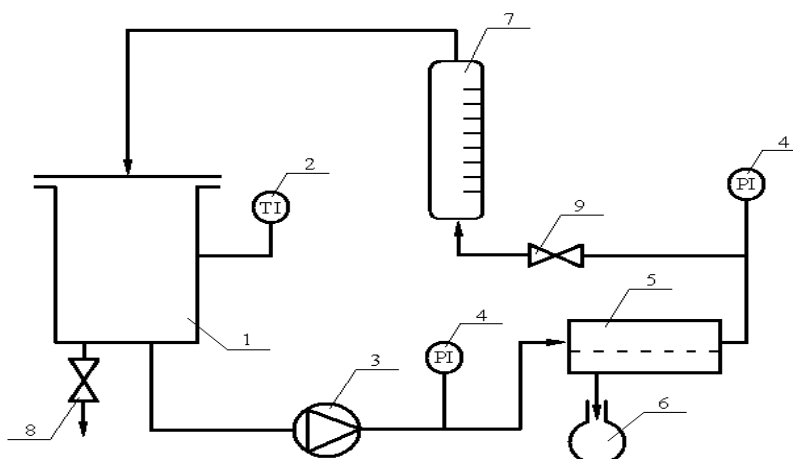
## **FASE II. Definición propiedades físico- mecánicas de las membranas**

Para definir las propiedades físico-mecánicas de las membranas de quitosano, estas se sometieron a una serie de pruebas de la misma índole. La importancia de definir las propiedades físico-mecánicas de las membranas de quitosano parte de que hoy en día el quitosano, se ha usado en diversos campos en relación a la remoción de metales pesados, pero no en forma de membranas

Estas consideraciones ya establecidas fomentan una base para la creación de membranas de quitosano y se busca definir las propiedades físico-mecánicas de las mismas, esperando membranas de quitosano con propiedades físico-mecánicas definidas en un 100% y aptas para la retención de iones metálicos.

Se seleccionaron las membranas con mejor grado de entrecruzamiento, por observación física en la coloración de la membrana y textura, corroborando con el análisis de espectroscopia infrarroja y la relación del tamaño de poro de las mismas, así como el criterio de los profesores tutores del proyecto, expertos en el tema, una vez que se estableció este punto se procedió a realizar análisis de la propiedad mecánica de tensión de las membranas, por medio de un Tensión de Shimadzu AG 1 de la unidad de materiales del Instituto Nacional de Aprendizaje, luego de definir esta propiedad se pasó a emplear microscopia electrónica de barrido para determinar el tamaño de los poros de la membrana y así estimar la relación existente del tipo de filtración empleada, el equipo que se utilizó fue un Microscopio Electrónico Jeol modelo JSM-6400F, de la escuela de materiales del Tecnológico de Costa Rica .

Seguidamente se preparó el equipo de filtración, para realizar las pruebas de flujo a las que se someterán las membranas, esto se llevó a cabo en el laboratorio experimental de aguas potables del CIPA. Se contó con todo el equipo necesario para llevar a cabo la investigación, este fue sencillo, con el objetivo de minimizar costo (Figura 2).



**Figura 2 . Equipo de filtración para pruebas de membranas.**

Descripción de equipo: Equipo de laboratorio con membrana de quitosano: (1) tanque de alimentación, (2) termómetro (3) bomba para membranas, (4) manómetro, (5) módulo de la membrana, (6) recolector del filtrado, (7) flujómetro, (8) válvula de salida, (9) válvula para regular la presión.

Las pruebas de filtración con membranas se llevaron a cabo con agua desionizada para evitar la saturación de las membranas y así poderlas utilizar en el punto correspondiente a la eliminación de metales pesados.

Por otra parte se tomó en cuenta los factores temperatura y pH, como parámetros fijos los cuales se controlaron cuando las membranas fueron utilizadas en las pruebas de eliminación de metales pesados de las aguas residuales en la fase III.

Además por observación se determinó si las membranas resisten o no la filtración, esto trabajando con la presión de la bomba en su máximo.

Se trabajaron como variables constantes, el flujo, presión, tensión, espesor de la membrana, entrecruzamiento y grado de polimerización (cantidad de quitosano) entre otras condiciones que implican el uso de membranas de filtración con el fin de enfatizar en las variables de mayor importancia a controlar, al igual, en coordinación con los profesores tutores.

*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

### **FASE III. Efectividad de las membranas en la remoción de metales pesados de aguas residuales.**

Para analizar la efectividad en la remoción de metales pesados con el uso de membranas de quitosano, se prepararon disoluciones patrón de iones cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), y cromo ( $\text{Cr}^{6+}$ ) para controlar el factor de absorción de las membranas, realizando análisis por absorción atómica una vez filtradas las disoluciones y así conocer la cantidad de iones de metales pesados que la membrana logro retener.

Una vez establecido y determinado este punto se procedió al muestreo de aguas residuales de distintas industrias de tenerías, eléctricas y pinturas, ya que es muy probable que dichas aguas contengan metales pesados. El muestreo se llevó a cabo a en aguas antes del influente, para trabajar con casos reales, se conto con equipo para la recolección de muestras y el transporte para visitar las empresas que colaboraron con la investigación.

El tercer paso fue la determinación de las cantidades de metales pesados de las aguas residuales de las diferentes industrias, se analizaron en solución previa y post filtración por medio de un equipo de Absorción atómica Perkin Elmer 3300 en el laboratorio de Servicios Químicos y Microbiológicos (CEQIATEC), siguiendo la metodología establecida en el “Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters”, 20th edición, 1999, Section 3111B and Section 3111C.

Los resultados obtenidos del análisis de absorción atómica son provenientes de un equipo certificado y además en el proceso de preparación de disoluciones estándar con metales pesados fueron supervisados por los profesores tutores del proyecto. Se esperaba que las membranas de quitosano fueran capaces de retener más de un 50% de metales pesados de aguas residuales. Las pruebas de filtración se realizaron en el Laboratorio de Aguas Potables del CIPA. Después se procedió a realizar análisis de los resultados y determinar los porcentajes de remoción de las membranas.

## Descripción de actividades a realizar

**Cuadro 1.**Indicadores para diversas actividades y productos esperados.

<b>Actividades</b>	<b>Indicadores</b>	<b>Productos esperados</b>
<p>Se prepararon membranas con concentraciones diferentes de quitosano al 0,75 % , 0,88%, 1,00% y 1,75%.</p> <p>Se prepararon disoluciones con diferente concentración de agente entrecruzante.</p> <p>Para cada grado de polimerización se agregó una concentración de agente entrecruzante (glutaraldehído).</p> <p>Se realizó espectroscopia infrarroja para determinar las membranas con mejor porcentaje de entrecruzamiento.</p>	<p>Las Proporciones en las membranas deben ser homogéneas.</p> <p>Coloración de la membrana al entrecruzarse.</p> <p>Igual al punto anterior, la coloración debe de ir acorde a un tono más oscura, a mayor concentración de agente entrecruzante.</p> <p>Presencia de glutaraldehído en los espectros de las membranas.</p>	<p>Membranas de quitosano óptimas entrecruzadas, capacidades adecuadas para la retención de iones metálicos en un tiempo adecuado de utilización según la concentración de los iones metálicos.</p>
<p>Se Midió la resistencia de las membranas a la presión.</p> <p>Se analizó la tensión de soporte de las</p>	<p>Elongación máxima de membrana.</p> <p>Tensión máxima de membrana.</p>	<p>Membranas de quitosano con propiedades físico-mecánicas bien definidas en un 100% y</p>

**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**

<p>membranas de quitosano.</p> <p>Se probó condiciones de flujo para las membranas de quitosano.</p> <p>Se analizó la resistencia al proceso de filtración.</p> <p>Análisis de la respuesta de la membrana ante a la presión.</p>	<p>Tamaño de poro de membrana.</p> <p>Las membranas soportan la filtración y no se rompen.</p> <p>Retención en función del espesor de la membrana.</p>	<p>aptas para la retención de iones metálicos.</p>
<p>Preparación de disoluciones modelos de metales pesados.</p> <p>Se realizó análisis de absorción atómica después de la filtración con las membranas de quitosano.</p> <p>Se determinó la efectividad de las membranas de quitosano en la remoción de metales Pesados.</p>	<p>Bitácora de recolección de muestras y preparación de disoluciones modelo.</p> <p>Registro de análisis de absorción atómica, digital e impreso antes de la filtración.</p> <p>Registro de análisis de absorción atómica, digital e impreso después de la filtración.</p> <p>Registro de remoción de metales pesados.</p>	<p>Membranas de quitosano capaces de retener más de un 50% de metales pesados de aguas residuales.</p>

## Resultados Y Discusión

### Parte A. Preparación de membranas

Preparación de tres disoluciones de quitosano al 0,75 % m/m, equivalente a 1,88 gramos de quitosano disuelto en 200 mL de ácido acético 1,5%V/V y 16 mL de glicerina al 5% m/m. Periodo de agitación de 4 horas para las disoluciones y 24 horas de reposo post agitación.

Disolución 1. Beaker A;

Disolución 2. Beaker B;

Disolución 3. Beaker C.

**Tabla 1.** Códigos y masas de disolución 1. Beaker A, de quitosano en placas petri.

Código Placa	Masa ( $\pm 0,01$ ) g	Código Placa	Masa ( $\pm 0,01$ ) g
MQ <sub>1</sub>	20,02	MQ <sub>6</sub>	20,09
MQ <sub>2</sub>	20,04	MQ <sub>7</sub>	20,00
MQ <sub>3</sub>	20,00	MQ <sub>8</sub>	20,01
MQ <sub>4</sub>	20,00	MQ <sub>9</sub>	20,01
MQ <sub>5</sub>	20,00	MQ <sub>10</sub>	20,02

**Fuente:** Laboratorio Experimental de aguas potables, CEQIATEC e ITCR.

**Tabla 2.** Códigos y masas de disolución 2. Beaker B de quitosano en placas petri.

Código Placa	Masa ( $\pm 0,01$ ) g	Código Placa	Masa ( $\pm 0,01$ ) g
MQ <sub>11</sub>	20,02	MQ <sub>16</sub>	20,09
MQ <sub>12</sub>	20,04	MQ <sub>17</sub>	20,00
MQ <sub>13</sub>	20,00	MQ <sub>18</sub>	20,01
MQ <sub>14</sub>	20,00	MQ <sub>19</sub>	20,01
MQ <sub>15</sub>	20,00	MQ <sub>20</sub>	20,02

**Fuente:** Laboratorio Experimental de aguas potables, CEQIATEC e ITCR.

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

*Observaciones:* Disolución de quitosano y distribución homogénea en placas petri.

Las placas petri luego del reposo en la atmósfera de amoniaco, no presentaron una composición rígida, se dio una formación de hidrogel para un 80% de las membranas, las dos membranas restantes al agregar agua destilada para enjuague de lavado se deterioran, en ambas disoluciones, Beaker A y Beaker B.

Se descartaron las membranas por su deficiencia en dureza y firmeza de textura; se descartan como desecho líquido ordinario, por su composición formada por un bio-polímero (quitosano), ácido acético 1,5 % V/V y glicerina 5% m/m, pues no representan un problema ambiental al poder ser tratado en la planta de tratamiento del Instituto Tecnológico de Costa Rica, considerando además que la cantidad vertida no es significativa, ni de riesgo para la alteración y funcionamiento del tratamiento biológico de la misma.

Debido a estos resultados, en los cuales la membrana no se formó, se prepararon únicamente 5 membranas solución 3. Beaker C, bajo una atmósfera de amoniaco creada con 15 mL de hidróxido de amonio como patrón y otras 5 membranas creadas con 6 mL de hidróxido de amonio, para comprobar si el error en la creación de las membranas se da por exceso de amoniaco o por falta en la cantidad de amoniaco agregada para formar la atmosfera, esto en relación a la concentración de quitosano, debido a razones en las cuales a concentraciones 2% m/m de quitosano o mayores, los 15 mL utilizados para crear la atmósfera de amoniaco, las membranas se formaban con propiedades rígidas. Por otra parte se creó otra hipótesis que se enfocó en la preparación de la solución de quitosano, se preparó una solución al 0,75 %m/m de quitosano sin los 16 mL de glicerina, debido a su función de solubilizar el quitosano más rápido mientras se agita y así comprobar su influencia en la preparación de las membranas.

*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

**Tabla 3.** Códigos y masas de Solución 3. Beaker C, de quitosano en placas petri.

<b>Código</b>	<b>Masa (<math>\pm 0,01</math>) g</b>
<b>MQ<sub>20-1</sub></b>	20,07
<b>MQ<sub>20-2</sub></b>	20,00
<b>MQ<sub>20-3</sub></b>	20,07
<b>MQ<sub>20-4</sub></b>	20,07
<b>MQ<sub>20-5</sub></b>	20,00

**Fuente:** Laboratorio Experimental de aguas potables, CEQIATEC e ITCR.

Para estas placas codificadas no existió diferencia alguna, las membranas no se formaron y el hidrogel permanecía, estas son descartadas con 15 mL de hidróxido de amonio.

**Tabla 4.** Códigos y masas de Solución quitosano 0,75% m/m, sin glicerina en placas petri.

<b>Código</b>	<b>Masa (<math>\pm 0,01</math>) g</b>	<b>Código</b>	<b>Masa (<math>\pm 0,01</math>) g</b>
<b>MQ<sub>S-g(1)</sub></b>	20,02	<b>MQ<sub>S-g(6)</sub></b>	20,00
<b>MQ<sub>S-g(2)</sub></b>	20,06	<b>MQ<sub>S-g(7)</sub></b>	20,03
<b>MQ<sub>S-g(3)</sub></b>	20,09	<b>MQ<sub>S-g(8)</sub></b>	20,10
<b>MQ<sub>S-g(4)</sub></b>	20,08	<b>MQ<sub>S-g(9)</sub></b>	20,01
<b>MQ<sub>S-g(5)</sub></b>	20,07	<b>MQ<sub>S-g(10)</sub></b>	20,02

**Fuente:** Laboratorio Experimental de aguas potables, CEQIATEC e ITCR.

Las placas petri se sometieron a 15 mL de hidróxido de amonio para comprobar así si el error se encuentra en la atmósfera o en la preparación de la solución de quitosano. Según los resultados las membranas no se formaron, de lo cual cabe rescatar bajo esas condiciones que estas se ven afectadas por la atmósfera de amoniaco, al tener una mayor densidad y la concentración disminuye en la solución de quitosano, estas no se forman, de tal manera que se prepararon las otras cinco membranas del Beaker C bajo una atmósfera de 6 mL, brindando resultados en los cuales las membranas se formaban rígidas y homogéneas, a la vez a la solución sin glicerina se le agregó el doble de hidróxido de amonio bajo



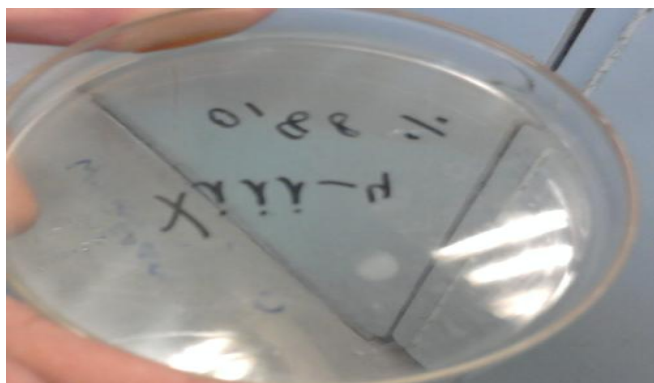
***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

un periodo de 48 horas, obteniendo resultados negativos, membranas sin formar y un hidrogel de por medio.

Las membranas obtenidas del Beaker C, con la atmósfera de 6 ml, se enjuagaron y se colocaron en el horno a 45°C durante 24 horas, una vez secas estas membranas se procede a la segunda etapa de producción de membranas, la cual corresponde al hinchamiento-entrecruzamiento.

Las membranas preparadas, se les realizó una prueba de espesor, la cual consistía en agregar agua destilada para el hinchamiento de la membrana, estas membranas por observación se llegó a la conclusión que no resistirían el momento del entrecruzamiento, una vez agregada el agua destilada estas se deformaron por completo, por consiguiente, las mismas no se pueden entrecruzar.

Al ver los resultados obtenidos, se aumentó la concentración de quitosano en la preparación de las disoluciones, de tal forma que se eligió preparar membranas al 0,88% m/m y 1% m/m de quitosano, esto para aumentar el espesor de la membrana, ambas sin glicerina y en 200ml de ácido acético 1,5%v/v. Además considerando las pruebas realizadas por el Ingeniero Ricardo Starbird, el cual trabajó con concentraciones de 1,5% m/m de quitosano y 2% m/m de quitosano se decide preparar una disolución intermedia la cual corresponde a 1,75% de quitosano.



**Figura 3.** Membrana sin entrecruzar después del secado, 0,88% de quitosano.

**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**

**Tabla 5.** Códigos y masas de Solución 1% m/m de quitosano en placas petri.

Código	Masa ( $\pm 0,01$ ) g	Código	Masa ( $\pm 0,01$ ) g
X <sub>i-1</sub>	20,02	X <sub>i-6</sub>	20,00
X <sub>i-2</sub>	20,06	X <sub>i-7</sub>	20,03
X <sub>i-3</sub>	20,09	X <sub>i-8</sub>	20,10
X <sub>i-4</sub>	20,08	X <sub>i-9</sub>	20,01
X <sub>i-5</sub>	20,07	X <sub>i-10</sub>	20,02

**Fuente:** Laboratorio experimental de aguas potables, CEQIATEC e ITCR.

Al realizar varios ensayos con diferentes cantidades de hidróxido de amonio en la preparación de la atmósfera de amoniaco se llegó a la conclusión de 12 mL para membranas de 1% de quitosano, de 10 mL para membranas de 0,88% de quitosano, de 9 mL para membranas de 0,75% de quitosano y de 15 mL para producir membranas de 1,75% m/m, esto siempre se da considerando el recipiente para producir las mismas el cual no varía en el proyecto, este recipiente es un desecador utilizado en el CEQIATEC.



**Figura 4.** Desecador para producción de membranas, formador de atmósfera de amoniaco.

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

A ciencia cierta la producción de la membrana es simple, involucra preparar las disoluciones, verter en las placas petri, dejar en reposo en la atmósfera de amoniaco y luego secar, esta parte resultó problemática debido a que la atmósfera de amoniaco fue difícil de controlar para las diferentes concentraciones de quitosano, sin embargo, la segunda etapa correspondiente al entrecruzamiento, es la fundamental para determinar una membrana óptima entrecruzada con propiedades físico mecánicas apropiadas.

Al haber controlado la atmósfera en relación a las concentraciones de quitosano se logró cumplir el primer objetivo del proyecto el cual consistió en estandarizar la producción de una membrana, esto bajo la mismas condiciones de preparación de las disoluciones de quitosano, pero variando la atmósfera de amoniaco según la concentración de quitosano.

Al preparar las membranas de quitosano al 1,75% surge una mejora en el proyecto, la cual está dada en el momento del secado de las membranas, obteniendo el mismo resultado de 24 horas a 45°C, estas se pueden obtener en 12 minutos a 100°C y luego dejándolas en reposo durante 20 minutos, esto para antes de entrecruzar y luego de entrecruzar, lo cual correspondió a una mejora ambiental del proyecto ahorrando aproximadamente 47 horas con 36 minutos de energía eléctrica, reduciendo el uso del horno y a su vez disminuyendo el efecto invernadero. Por ende al establecer esta medida la producción de 10 membranas sería reducida de 4 días a tan solo un día y medio.

*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

## **Parte B. Entrecruzamiento de membranas de quitosano 0,75% m/m, 0,88% m/m, 1% m/m y 1,75% m/m**

En la preparación de las membranas algunas de ellas se lograron rescatar hasta llegar a esta fase, la cual corresponde al entrecruzamiento de las mismas.

### **Entrecruzamiento de las membranas de quitosano al 0,75% m/m, 0,88% m/m, 1% m/m**

Al inicio de esta prueba existió un gran problema con las membranas que se lograron preparar, el espesor de las mismas no fue el necesario para que la membrana resistiera los 2 minutos de hinchamiento y luego agregar el glutaraldehído. Las membranas sufren un proceso reversible, es decir, una vez agregada el agua desionizada estas se deterioran por completo y la membrana se destruye formando un hidrogel, para todos los casos, es decir, el material se vuelve aparentemente soluble al entrar en contacto con el agua.



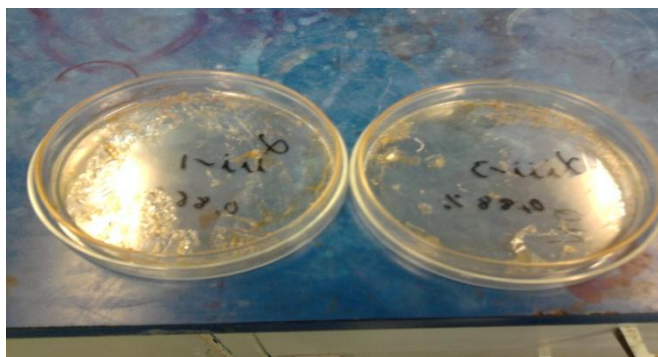
**Figura 5.** Membrana 0,88% m/m quitosano, después 2 minutos de hinchamiento.

No existe una definición precisa del término hidrogel, la descripción más usual se refiere a ellos como materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético, que se hinchan en contacto con el agua formando materiales blandos y elásticos, y que retienen una fracción significativa de la misma en su estructura sin disolverse (Vara v, A. (s. f.)).

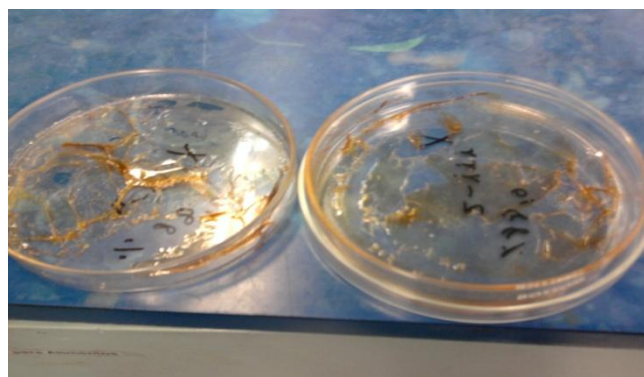
Por otro lado se disminuyó el tiempo de hinchamiento a 1 minuto, lo cual resultó igual para todas las concentraciones, en un 90 % de las membranas que se

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

lograron producir a estas concentraciones, se deterioraban, el otro 10% se entrecruzó al 1/16 y 1/32 de glutaraldehído, 0,0156 v/v y 0,0078 v/v de glutaraldehído respectivamente, lo cual dio como resultado membranas de quitosano con exceso de tensión, donde la cristalización y el rompimiento de las mismas fue inevitable después del secado.



**Figura 6.** Membrana quitosano 0,88% m/m, entrecruzada 1/32, 0,0078v/v glutaraldehído.



**Figura 7.** Membrana quitosano 0,88% m/m, entrecruzada 1/16, 0,0156 v/v glutaraldehído.

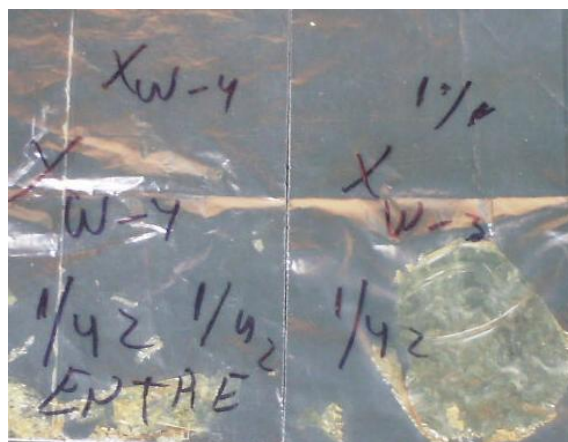
En los polímeros no entrecruzados existe un entramado de origen físico (no permanente), puesto que las cadenas se enredan unas con otras en una maraña tridimensional que puede albergar y retener moléculas de líquido (Vara v, A. (s. f.)).

Por lo que respecta al hinchamiento, la diferencia fundamental entre polímeros entrecruzados y no entrecruzados reside en que, en los primeros, la entrada de líquido no puede separar las cadenas por estar covalentemente unidas mientras

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

que en los segundos, la entrada de líquido puede desenmarañar las cadenas, separándolas, debido a que las fuerzas que las mantienen unidas son de origen físico (Vara v, A. (s. f.)).

Se intentó con 2 membranas entrecruzarlas 1/48 ó 0,0052 v/v de glutaraldehido pero el resultado fue el mismo, las membranas se cristalizan después del secado y no son suficientemente fuertes, además con una prueba en el sistema de filtración las mismas no resisten la presión y se destruyen por completo, por observación en el cambio de color entre una membrana entrecruzada y una sin entrecruzar, se notó que las membranas entrecruzadas en 1/48 presentaban mayor flexibilidad y no se cristalizan después del secado, más que las membranas entrecruzadas 1/32 y 1/16, por lo cual al aumentar la concentración de quitosano sería ideal esta concentración de glutaraldehido según lo observado.



**Figura 8.** Membrana quitosano 0,88% m/m, entrecruzada 1/48.

De este apartado se establece que la concentración de entrecruzamiento adecuada corresponde a 1/48, ya que por observaciones físicas en la coloración de las membranas entrecruzadas, fue de menor intensidad y a su vez las membranas resultaban más elásticas y resistentes a la presión, la cual es una propiedades de buenos materiales, en especial necesaria para el proceso de filtración.

En el caso de los polímeros entrecruzados, los geles mantienen su aspecto de sólidos elásticos. Pero en el caso de polímeros no entrecruzados, a medida que

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

aumenta la proporción de líquido se va pasando desde dicho aspecto de sólido elástico al de líquido viscoso (Vara v, A. (s. f.)).

De aquí se llega a la conclusión que las membranas de 0,75, 0,88 y 1,00% m/m de quitosano no son eficientes debido a su espesor, por lo tanto, esto se facilitaría con membranas de 1,75% de quitosano, las cuales presentan un espesor intermedio y a su vez han sido probadas en otros ensayos, realizados por Ricardo Starbird, donde las mismas resisten el hinchamiento, pero la concentración de glutaraldehído en ese entonces no había sido probada en 1/48, la cual será la implementada en membranas de quitosano 1,75% m/m.



**Figura 9.** Membranas quitosano 1% m/m, entrecruzadas 1/16.

Según los códigos, estas membranas corresponden a membranas de quitosano preparadas al 1% de quitosano, las membranas con los códigos  $X_{i-7}$ ,  $X_{i-8}$ ,  $X_{i-6}$ ,  $X_{i-5}$  son membranas recuperadas después del secado de las mismas, de ahí se puede observar la cristalización de estas por exceso de tensión molecular. Por otra parte las membranas con los códigos  $X_{i-1}$ ,  $X_{i-2}$ ,  $X_{i-4}$ , corresponde a la formación de un hidrogel, el cual se presenta luego del hinchamiento y al agregar el glutaraldehído.



**Figura 10.** Membranas al 1% de quitosano.

En esta imagen se nota la diferencia en la coloración entre una membrana entrecruzada al 1/48 ( $X_{i-10}$ ), una membrana entrecruzada 1/32 ( $X_{i-9}$ ) y una membrana sin entrecruzar.

Estos resultados se tienen almacenados en bolsas plásticas para resguardar la información, aquellas membranas que no se pudieron almacenar de esta forma son descartadas en recipientes especiales para ser tratados adecuadamente, a pesar de ser tóxico el agente entrecruzante o glutaraldehído, este por estar muy diluido no representa un gran peligro pero la prevención es lo más importante en el ámbito ambiental y tomar algún riesgo, podría terminar en un impacto ambiental significativo.

#### ***Entrecruzamiento de las membranas de quitosano al 1,75 %m/m***

Una vez conocidas las pruebas de concentración de agente entrecruzante a diferentes concentraciones de quitosano, se logró establecer la concentración de glutaraldehído en 1/48 para entrecruzar las membranas, esto debido a que las membranas respondían con mayor elasticidad y no se rompían después del proceso de hinchamiento y entrecruzamiento con el glutaraldehído, en comparación con las membranas preparadas a concentraciones menores.



***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

Las membranas de quitosano al 1,75% m/m, resistieron el proceso de hinchamiento de 2 minutos y a su vez resistieron el entrecruzamiento, brindando propiedades elásticas y de fortaleza físico mecánica de las mismas, esto se logró probar con tres filtraciones, donde se utilizó membranas entrecruzadas 1/48 a 1,75% m/m de quitosano, estas membranas resistían la presión en el sistema de filtración y a su vez resistían mayormente el proceso de filtración que las otras membranas entrecruzadas, a esta concentración de glutaraldehído pero a concentraciones menores de quitosano. Lo cual con este proceso se logró cumplir el objetivo de lograr encontrar una concentración en la cual las membranas presenten una mejor propiedad para filtrar después de ser entrecruzadas.

El proceso de entrecruzamiento buscaba mejorar las propiedades mecánicas de las membranas, además de variar la relación superficie-área para maximizar la capacidad de adsorción y modificar además las limitaciones hidrodinámicas como son la obstrucción de la columna y pérdida de fricción. (Liam N. Robinson, 2008).

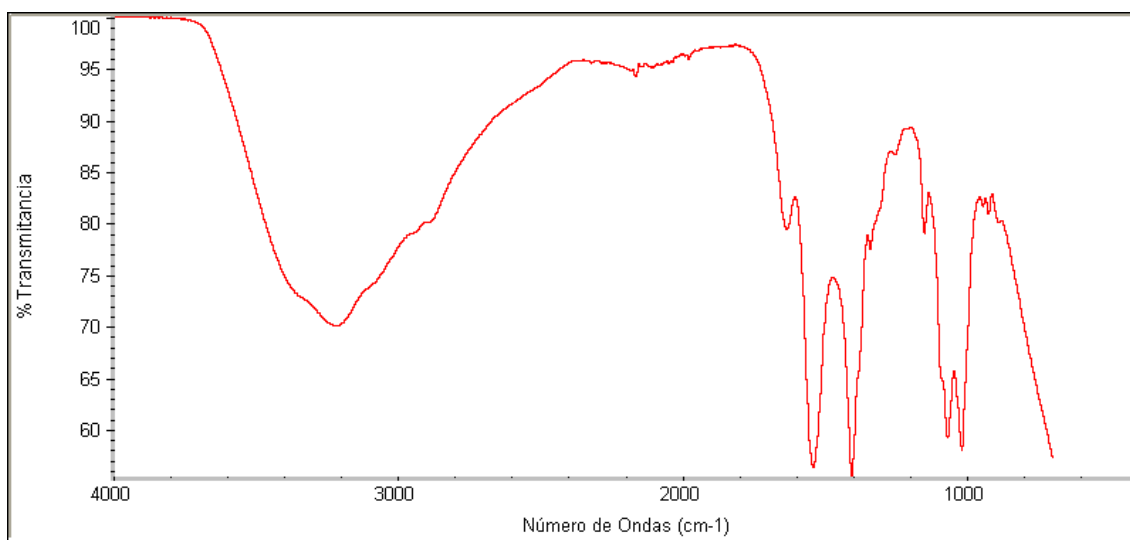


**Figura 11.** Membrana de quitosano 1,75% m/m, entrecruzada 1/48 de gutaraldehído.

## **Parte C. Pruebas Físico-Mecánicas membranas al 1,75 %m/m de quitosano Entrecruzadas 1/48, 0,0052 v/v y sin entrecruzar, modelos para filtración.**

### **Análisis de espectroscopia infrarroja**

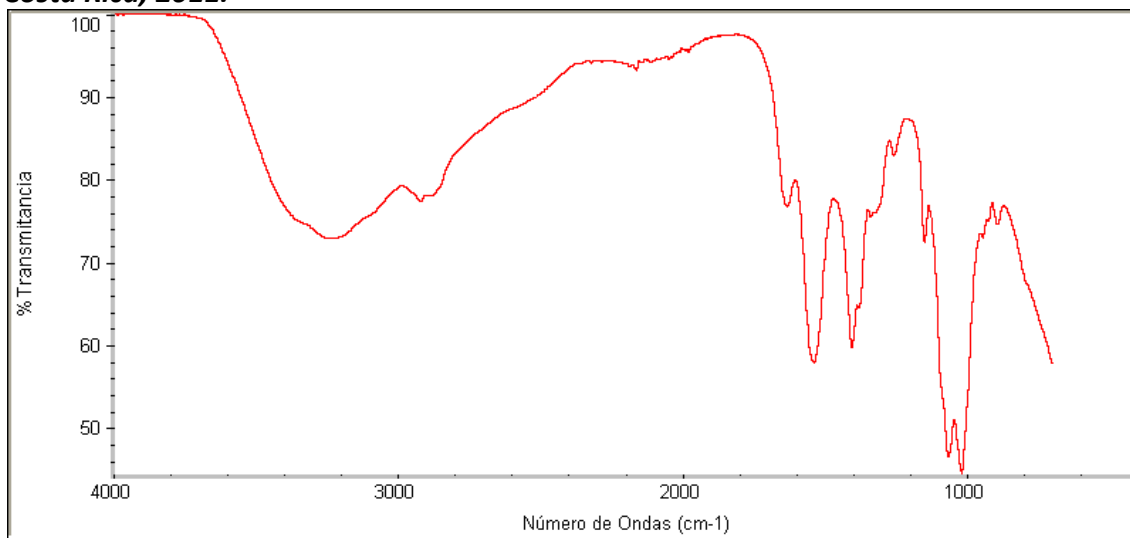
En las siguientes figuras se muestran los espectros correspondientes a una membrana 1,75 %m/m de quitosano entrecruzada y sin entrecruzar respectivamente.



**Fuente:** Laboratorio Experimental de aguas potables, CEQIATEC e ITCR.

**Figura 12.** Membrana de quitosano al 1,75% m/m, entrecruzada con glutaraldehído al 1/48 ó 0,0052 v/v.

**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**



**Fuente:** Laboratorio Experimental de aguas potables, CEQIATEC e ITCR.

**Figura 13.** Membrana de quitosano al 1,75% m/m, sin entrecruzar.

Al trabajar con sustancias orgánicas (glutaraldehído, ácido acético, glicerina) y poliméricas como lo es el quitosano, estas permiten la utilización de bandas de absorción conocidas, a su vez la interpretación de la composición química de la membrana, la cual no se encuentra definido un espectro infrarrojo en relación a la preparación de las mismas, más se conoce la estructura química del quitosano y las sustancias utilizadas.

Por otra parte, como se han estudiado aproximadamente 125 000 espectros de productos conocidos, se han deducido muchas correlaciones empíricas, aplicables a espectros infrarrojos de compuestos de estructura desconocida (Allinger, N. 1984.) en este caso las membranas de quitosano. Tomando como base la frecuencias características de adsorción infrarroja de grupos funcionales, es posible determinar la relación existente entre una membrana entrecruzada con glutaraldehído al 1/48 y una membrana de quitosano sin entrecruzar, ambas preparadas al 1,75 % m/m de quitosano.

**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**

Grupo	Clase de compuesto	Región, $\text{cm}^{-1}$	Intensidad
C—H	Alcano	2965–2850 (tensión)	fuerte
	—CH <sub>3</sub>	1450 (deformación)	media
		1380 (deformación)	media
	—CH <sub>2</sub> —	1465	media
	Alquenos	3095–3010 (tensión)	media
		700–1000 (deformación)	fuerte
C=C	Alquinos	3300 (aproximadamente)	fuerte
	Aldehídos	2900–2820	débil
C=O <sup>a</sup>		2775–2700	débil
	Alcanos	700–1200 (sin utilidad)	débil
	Alquenos <sup>a</sup>	1680–1620	variable
	Alquinos <sup>a</sup>	2260–2100	variable
	Cetonas	1725–1705	fuerte
	Aldehídos	1740–1720	fuerte
C—O	Ácidos carboxílicos	1725–1700	fuerte
	Esteres	1750–1730	fuerte
	Amidas	1700–1630	fuerte
	Anhídridos	1850–1800	fuerte
	Alcoholes, esteres, ácidos carboxílicos, éteres	300–1000	fuerte
—O—H	Alcoholes		
	Monómero	3650–3590	variable y estrecha
	Asociado	3400–3200	fuerte y ancha
—N—H	Ác. carboxílico asociado	3300–2500	variable y ancha
	Aminas y amidas primarias	3500 (aprox.) (tens.) <sup>b</sup>	media
C≡N	Aminas y amidas secundarias	3500, (tensión) <sup>b</sup>	media
	Nitrilos <sup>a</sup>	2260–2240	media
C—X	Fluoruros	1400–1000	fuerte
	Cloruros	800–600	fuerte
	Brómuros	600–500	fuerte
	Yoduros	500 (aprox.)	fuerte

<sup>a</sup> No conjugado. La conjugación de un enlace múltiple disminuye la frecuencia de tensión en unos 30  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Inferior si existe asociación por puentes de hidrógeno.

**Fuente:** Cap-9-Espectroscopia-infrarroja. Allinger, N. (1984). Química Orgánica (Segunda ed.) España: Reverte.

**Figura 14.** Frecuencias características de espectros infrarrojos de grupos funcionales.

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

Los espectros de infrarrojo obtenidos para las membranas de quitosano, entrecruzadas y sin entrecruzar, permitieron una caracterización cualitativa de la estructura química presente en las membranas. Las bandas presentes en la zona de 3400  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente corresponden a las vibraciones de los múltiples grupos hidroxilo de la estructura, así como los grupos amino ( $-\text{NH}_2$ ) presentes. A 1600  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, se observan bandas para grupos carbonilo, cerca de 1000  $\text{cm}^{-1}$  se pueden observar las bandas para los enlaces C-O que funcionan como puente de unión de los monómeros que forman al quitosano (figura 16). En dichos espectros, se puede observar que el entrecruzamiento con glutaraldehído no provocó cambios drásticos en la configuración de las bandas en los espectros realizados.

Esto se debe a que el glutaraldehído se utilizó en concentraciones bajas con el principal objetivo de mejorar propiedades de elasticidad y resistencia de las membranas. Dichas modificaciones no alteran en gran medida las bandas que se muestran en el espectro, salvo la intensidad de la banda a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es mayor en las membranas entrecruzadas, debido a la formación de un doble enlace C=N. De este análisis cabe rescatar que la espectroscopia infrarroja no resulta un método eficiente para determinar realmente si existe una diferencia entre las membranas, debido a que ambos espectros son muy similares, por lo tanto, no se determina a ciencia cierta la diferencia entre la membrana entrecruzada y la sin entrecruzar bajo IR, de tal forma que lo anteriormente comentado corresponde a una hipótesis de lo que pudo ocurrir, lo cual se puede comprobar con el análisis de tensión y elasticidad de las membranas.

## **Análisis de tamaño de poro membranas o microscopia SEM**

La clasificación de las membranas basadas en mecanismos de separación las cuales corresponden a las operaciones fundamentales de MF (micro filtración), UF (Ultrafiltración) y DIA (Diálisis), donde las grandes diferencias de tamaños dependen de las propiedades específicas de los componentes que serán removidos, en este caso los metales pesados en aguas residuales o disoluciones modelos.

Utilizando la definición de tamaños de poros adoptada por la IUPAC (1985) las membranas se clasifican en:

- ✓ Macroporos, mayores de 50 nm.
- ✓ Mesoporos, en el rango de 2 a 50 nm.
- ✓ Microporos, menores de 2 nm.

Esto significa que las membranas de MF (micro filtración), UF (Ultrafiltración), NF (Nano filtración), y DIA (Diálisis) corresponden a membranas porosas. Estas definiciones pueden causar problemas ya que las membranas de MF contienen macroporos, mientras que las de NF contienen microporos.

En cuanto a los análisis de microscopía SEM, se observó que no hubo diferencias importantes entre las membranas entrecruzadas y sin entrecruzar. En ambos casos, se pudo observar membranas con tamaño de poro pequeño, mediano y mayor. En este análisis no se encontró relación alguna entre el tamaño de poro y el entrecruzamiento.

De tal forma, las membranas de quitosano no se pueden clasificar en alguno de estos procesos, por la relación existente entre el tamaño de poro y la oscilación entre Macroporos y microporos de las mismas.

Para este apartado se puede observar el anexo 3, en el cual se presentan los análisis de microscopia SEM, para el tamaño de poro de las membranas de quitosano, entrecruzada y sin entrecruzar.

*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

### **Análisis de propiedades elásticas**

**Tabla 6.** Resultados obtenidos en la determinación de las propiedades elásticas de las membranas de quitosano.

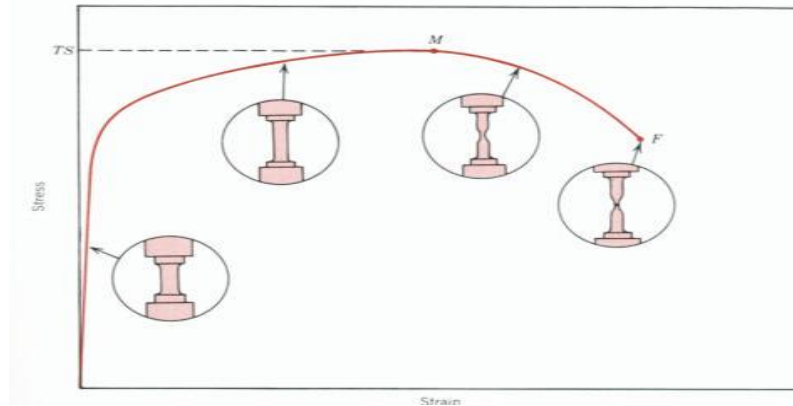
<b>Identificación</b>	<b>Medición</b>	<b>Resultado obtenido</b>
<b>Membrana entrecruzada</b>	Resistencia a la tensión máxima (%)	<b>41,6</b>
	Elongación (%)	<b>10,7</b>
<b>Membrana sin entrecruzar</b>	Resistencia a la tensión máxima (%)	<b>12,9</b>
	Elongación (%)	<b>20,7</b>

**Fuente:** Instituto Nacional de Aprendizaje. (INA)

La resistencia a la tensión es la tensión máxima alcanzada en la curva de tensión- deformación. Si la muestra desarrolla un decrecimiento localizado en su sección (un estrangulamiento de su sección antes de la rotura), la tensión decrecerá al aumentar la deformación hasta que ocurra la fractura puesto que la tensión se determina usando la sección inicial de la muestra. Mientras más dúctil sea el material, mayor será el decrecimiento de la tensión máxima (García, C. (s. f.)).

La resistencia a la tensión de un material se determina dibujando una línea horizontal desde el punto máximo de la curva tensión- deformación hasta el eje de las tensiones (punto Ts en la figura17). La tensión a la que la línea intercepta al eje de tensión se denomina resistencia máxima a la tensión, o a veces simplemente resistencia a la tensión o tensión de fractura (García, C. (s. f.))

**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**



**Fuente:** Propiedades mecánicas de los materiales.

**Figura 15.** Gráfica típica de tensión deformación.

La cantidad de elongación o porcentaje de elongación proporciona un valor de la ductilidad de un material. En general, a mayor ductilidad (más deformable es el metal), mayor será el porcentaje de la elongación. Esto es muy utilizado en ingeniería debido a que nos brinda información acerca de la calidad del material (García, C. (s. f.)).

El proceso de producción de membranas, específicamente en el entrecruzamiento entre el quitosano y glutaraldehído, tiende a disminuir las propiedades elásticas de las membranas de quitosano (20,7 %) en comparación con las membranas entrecruzadas (10,7%). Sin embargo se incrementa el módulo en las membranas entrecruzadas (41,6 Newton) en más de tres veces respecto a las membrana sin entrecruzar (12,9 Newton). Esto coincide con lo reportado para procesos de entrecruzamiento donde se busca incrementar la resistencia (incremento del módulo elástico), rigidez y tenacidad (disminución del porcentaje de elongación).



*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

#### **Parte D. Prueba Filtración para membranas 1,75 %m/m de quitosano Entrecruzadas 1/48 de glutaraldehido y sin entrecruzar, para aguas residuales.**

En primera instancia se recolectaron muestras de agua residuales provenientes de industrias de tenerías; una vez tomadas estas, se procedió a determinar los niveles de cromo, cobre y cadmio, debido al enfoque en la eliminación de metales pesados de aguas residuales, los niveles de detección se encontraban por debajo de la curva de calibración del equipo de adsorción atómica del CEQIATEC, basándose en la legislación de canon de vertido de aguas residuales especiales ( con metales pesados), los niveles presentes en las muestras se encontraban por debajo de la norma, la cual establece que el límite del efluente debe ser de máximo de 2,5 ppm para cromo, 0,1 ppm para cadmio y 2 ppm para cobre, si este es en un alcantarillado sanitario, por otra parte, si es en un cuerpo receptor debe ser de 1,5 ppm para cromo, 0,5 ppm para cobre y 0,1 ppm para cadmio (MINAE,DIGECA).

En consideración con la muestra del influente (entrada de agua residual al tratamiento en la industria) recolectada se encontraba en niveles de concentración por debajo del efluente en legislación, por consiguiente el agua recolectada en el sitio no serviría significativamente en la prueba de filtración, debido a que el objetivo es cumplir con la normativa ambiental y a su vez comprobar la eficiencia de las membranas en la remoción de metales pesados de aguas residuales, donde estas se encuentren por encima de lo tolerado por el medio ambiente, basado en la legislación.

Al considerar este evento, se prepararon disoluciones estándar bajo concentraciones superiores, al límite de vertido de aguas residuales con metales pesados, con el fin de trabajar con niveles posibles en las industrias y enfocado a comprobar la eficiencia de las membranas de quitosano en la eliminación de metales pesados de aguas residuales.

**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**

Las concentraciones utilizadas en la prueba de filtración se establecieron de la siguiente forma:

**Tabla 7.** Concentraciones en partes por millón (ppm) para tres metales pesados en disolución.

Disolución	C <sub>1</sub> (ppm)	C <sub>2</sub> (ppm)	C <sub>3</sub> (ppm)	C <sub>4</sub> (ppm)
Cromo	25,75	50,54	75,81	101,8
Cadmio	1,00	4,50	8,50	11,5
Cobre	1,00	4,50	8,50	11,5

**Fuente:** Preparación laboratorio CEQIATEC.



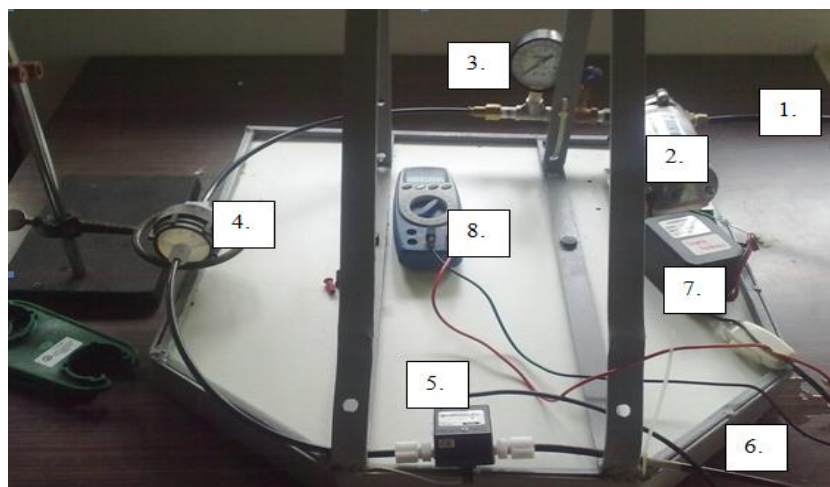
**Figura 16.** Preparación solución de cromo, a partir de dicromato de potasio.

**Sistema de filtración**

Este equipo se muestra en la figura 19. Consta de una bomba eléctrica de alimentación, la cual transfiere el agua desde un contenedor principal hacia una llave de paso acoplada a un manómetro, en el cual se mide la presión, esta presión es de 80 psi donde es equivalente a 5,44 atm de presión, esta a su vez es una constante en el proceso de filtración. Posteriormente, el agua pasa a través del módulo de la membrana, en el cual se encuentra la membrana en posición horizontal para realizar la filtración. Luego de la filtración, el agua atraviesa un medidor eléctrico de flujo, acoplado a un medidor de voltaje. Este sistema permitió trabajar con un flujo de 1,21 litros por minuto aproximadamente y finalmente el

**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**

agua después de la filtración es recolectada para realizar el análisis de adsorción atómica. A continuación se presenta un diagrama del equipo utilizado en las pruebas de filtración.



**Figura 17.** Equipo de laboratorio con membrana de quitosano

**Descripción de equipo:** (1) manguera de alimentación del agua residual; (2) bomba para membranas; (3) manómetro; (4) módulo de la membrana; (5) medidor de flujo; (6) manguera salida del filtrado; (7) transformador de corriente; (8) medidor de voltaje.

Una vez preparadas las disoluciones de metales pesados, se procedió a corroborar el flujo del sistema de filtración realizando pruebas de mediciones de volumen recolectado en la salida del sistema, en tiempos promediados.

**Tabla 8.** Volúmenes y tiempos en salida del sistema de filtración.

Tiempos (segundos) s	Volumen colectado mL
24,83	500
24,99	500
24,76	500
<b>Promedio: 24,86</b>	<b>Promedio: 500 mL</b>

**Fuente:** Laboratorio Experimental de aguas potables, ITCR.

**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**

Al obtener estos datos se calculó el caudal dividiendo el volumen promedio entre el tiempo.

$$\frac{500ml}{24.86 s} * \frac{60 s}{1min} * \frac{1 l}{1000ml} = 1.21 \frac{l}{min}$$

Por otra parte la temperatura fue constante a 24 °C, mientras se realizó la filtración. Al estar el equipo listo para filtrar y controlados estos aspecto, se procedió a realizar las filtraciones de las tres disoluciones modelos. Luego de filtrar, las muestras se recolectaron en frascos con códigos respectivos a la concentración y el tipo de membrana utilizada, esto para realizar análisis de absorción atómica en el laboratorio del CEQIATEC.



**Figura 18.** Recolección de muestras después de filtrar.

**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**

**Tabla 9.** Filtración de disolución modelo de cromo con membranas de quitosano 1,75 %m/m, sin glicerina, Entrecruzadas 1/48 de glutaraldehido y sin entrecruzar.

<i>Código</i>	<i>Muestra Recolectada.</i>	<i>Concentración de disolución antes de filtrar (ppm)</i>	<i>Tipo membrana</i>	<i>Concentración de disolución después de filtrar (ppm)</i>
<i>Cr<sub>1</sub></i>		4,47	<i>Entrecruzada</i>	3,49
<i>Cr<sub>2</sub></i>		4,47	<i>Sin entrecruzar</i>	3,76
<i>Cr<sub>3</sub></i>		8,93	<i>Entrecruzada</i>	6,32
<i>Cr<sub>4</sub></i>		8,93	<i>Sin entrecruzar</i>	6,50
<i>Cr<sub>5</sub></i>		13,40	<i>Entrecruzada</i>	10,89
<i>Cr<sub>6</sub></i>		13,40	<i>Sin entrecruzar</i>	11,34
<i>Cr<sub>7</sub></i>		17,87	<i>Entrecruzada</i>	13,88
<i>Cr<sub>8</sub></i>		17,87	<i>Sin entrecruzar</i>	13,65

**Fuente:** Laboratorio Experimental de aguas potables, CEQIATEC e ITCR.

*Observaciones:* Para las membranas sin entrecruzar estas se deterioran y se forma un hidrogel, este proceso sucede inmediatamente después de la filtración, por otro lado, las membranas entrecruzadas se cristalizan y se quiebran después de la filtración.

**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**

**Tabla 10.** Filtración de disolución modelo de cadmio con membranas de quitosano 1,75 %m/m, sin glicerina, Entrecruzadas 1/48 de glutaraldehido y sin entrecruzar.

<i>Código</i>	<i>Muestra Recolectada.</i>	<i>Concentración de disolución antes de filtrar (ppm)</i>	<i>Tipo membrana</i>	<i>Concentración de disolución después de filtrar (ppm)</i>
<b><i>Cd<sub>1</sub></i></b>		1,0	<i>Sin Entrecruzar</i>	0,68
<b><i>Cd<sub>2</sub></i></b>		1,0	<i>Entrecruzada</i>	0,85
<b><i>Cd<sub>3</sub></i></b>		4,5	<i>Entrecruzada</i>	3,85
<b><i>Cd<sub>4</sub></i></b>		4,5	<i>Sin entrecruzar</i>	4,10
<b><i>Cd<sub>5</sub></i></b>		8,5	<i>Entrecruzada</i>	7,08
<b><i>Cd<sub>6</sub></i></b>		8,5	<i>Sin entrecruzar</i>	7,39
<b><i>Cd<sub>7</sub></i></b>		11,5	<i>Entrecruzada</i>	10,32
<b><i>Cd<sub>8</sub></i></b>		11,5	<i>Sin entrecruzar</i>	10,63

**Fuente:** Laboratorio Experimental de aguas potables, CEQIATEC e ITCR.

*Observaciones:* Para las membranas sin entrecruzar estas se deterioran y se forma un hidrogel, este proceso sucede inmediatamente después de la filtración, por otro lado, las membranas entrecruzadas se cristalizan y se quiebran después de la filtración.

*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

**Tabla 11. Filtración de disolución modelo de Cobre con membranas de quitosano 1,75 %m/m, sin glicerina, Entrecruzadas 1/48 de glutaraldehido y sin entrecruzar.**

<i>Código Muestra Recolectada.</i>	<i>Concentración de disolución (ppm)</i>	<i>Tipo membrana</i>	<i>Concentración de disolución después de filtrar (ppm)</i>
<b><i>Cu<sub>1</sub></i></b>	1,0	<i>Entrecruzada</i>	0,85
<b><i>Cu<sub>2</sub></i></b>	1,0	<i>Sin entrecruzar</i>	0,88
<b><i>Cu<sub>3</sub></i></b>	4,5	<i>Entrecruzada</i>	3,73
<b><i>Cu<sub>4</sub></i></b>	4,5	<i>Sin entrecruzar</i>	3,80
<b><i>Cu<sub>5</sub></i></b>	8,5	<i>Entrecruzada</i>	6,77
<b><i>Cu<sub>6</sub></i></b>	8,5	<i>Sin entrecruzar</i>	7,03
<b><i>Cu<sub>7</sub></i></b>	11,5	<i>Entrecruzada</i>	10,13
<b><i>Cu<sub>8</sub></i></b>	11,5	<i>Sin entrecruzar</i>	10,39

***Fuente:*** Laboratorio Experimental de aguas potables, CEQIATEC e ITCR.

*Observaciones:* Para las membranas sin entrecruzar estas se deterioran y se forma un hidrogel, este proceso sucede inmediatamente después de la filtración, por otro lado, las membranas entrecruzadas se cristalizan y se quiebran después de la filtración.

**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**



**Figura 19.** Membranas después de filtración.

Para las membranas F<sub>1</sub>, F<sub>3</sub>, F<sub>5</sub>, F<sub>7</sub>, corresponden a membranas entrecruzadas, las cuales se quiebran o cristalizan después de la filtración, por otra parte las membranas F<sub>2</sub>, F<sub>4</sub>, F<sub>6</sub>, F<sub>8</sub>, corresponden a membranas sin entrecruzar, las cuales forman un hidrogel después de filtrar. En la siguiente figura se observa mejor como la membrana se quiebra o se cristaliza después de la filtración.



**Figura 20.** Membranas después de filtración.



## **Parte E. Valoración de la Eficiencia de Membranas en la eliminación de metales pesados de Disoluciones modelos.**

Para obtener la eficiencia de las membranas de quitosano, es necesario saber cuánto porcentaje removi6 cada membrana, es decir, cu6nto de los metales pesados logr6 atrapar la membrana despu6s de filtrar. Este porcentaje se obtiene de una forma sencilla, es la resta de la concentraci6n inicial menos la final, ambas divididas entre la concentraci6n inicial, luego multiplicamos por cien para obtener la eficiencia o porcentaje de remoci6n.

$$\% \text{ Remoci6n} = \frac{\text{Concen. antes de filtrar} - \text{Concen. despues de filtrar}}{\text{Concen. antes de filtrar}} * 100$$

### **Eficiencia en la remoci6n de cromo**

**Tabla 12.** *Eficiencia en la remoci6n de cromo con membranas de quitosano 1,75% m/m sin entrecruzar y entrecruzadas 1/48.*

<b>C6digo membrana</b>	<b>% Eficiencia</b>	<b>C6digo membrana</b>	<b>% Eficiencia</b>
<i>Cr<sub>1</sub></i>	21,92	<i>Cr<sub>2</sub></i>	15,88
<i>Cr<sub>3</sub></i>	29,13	<i>Cr<sub>4</sub></i>	27,21
<i>Cr<sub>5</sub></i>	18,73	<i>Cr<sub>6</sub></i>	15,37
<i>Cr<sub>7</sub></i>	22,32	<i>Cr<sub>8</sub></i>	23,61
<b>Promedio</b>	23,05	<b>Promedio</b>	20,52

**Fuente:** Laboratorio Experimental de aguas potables, CEQIATEC e ITCR.

Seg6n los resultados obtenidos las membranas entrecruzadas resultaron ser m6s efectivas, sus porcentajes promedios de remoci6n son mayores que las membranas sin entrecruzar, sin embargo, se obtiene un resultado el cual no cumple con el objetivo de obtener una membrana con un porcentaje de remoci6n superior al 50%, por lo tanto, la rentabilidad en cuanto a producci6n de la misma no es suficiente.

**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**

**Eficiencia en la remoción de cadmio**

**Tabla 13.** *Eficiencia en la remoción de Cadmio con membranas de quitosano 1,75% m/m sin entrecruzar y entrecruzadas 1/48.*

<b>Código membrana</b>	<b>% Eficiencia, entrecruzadas</b>	<b>Código membrana sin entrecruzar</b>	<b>% Eficiencia</b>
<b><i>Cd<sub>2</sub></i></b>	15,00	<b><i>Cd<sub>1</sub></i></b>	32,00
<b><i>Cd<sub>3</sub></i></b>	14,44	<b><i>Cd<sub>4</sub></i></b>	8,88
<b><i>Cd<sub>5</sub></i></b>	16,71	<b><i>Cd<sub>6</sub></i></b>	13,06
<b><i>Cd<sub>7</sub></i></b>	10,26	<b><i>Cd<sub>8</sub></i></b>	7,56
<b>Promedio</b>	14,10	Promedio	15,37*

**Fuente:** Laboratorio Experimental de aguas potables, CEQIATEC e ITCR.

\* Nota: Este promedio no es significativo debido a que los resultados varían dentro de un rango mayor a 15 unidades, contrario a las membranas entrecruzadas, las cuales oscilan en unidades cercanas.

Si se comparan los resultados obtenidos uno a uno es decir, las concentraciones de las membranas entrecruzadas y sin entrecruzar, se observa que las membranas entrecruzadas responden con mayor eficiencia, esto descartando las membranas *Cd<sub>2</sub>* y *Cd<sub>1</sub>*, las cuales no presentan esta relación.

Por otra parte si se promedian los resultados de las membranas sin entrecruzar, descartando la *Cd<sub>1</sub>*, el promedio sería de 9,83, el cual se encontraría por debajo del promedio de las membranas entrecruzadas demostrando así, las membranas entrecruzadas son más eficientes en la remoción de cadmio.

**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**

**Eficiencia en la remoción de Cobre**

**Tabla 14.** Eficiencia en la remoción de Cobre con membranas de quitosano 1,75% m/m sin entrecruzar y entrecruzadas 1/48.

<b>Código membrana</b>	<b>% entrecruzadas</b>	<b>Eficiencia,</b>	<b>Código membrana sin entrecruzar</b>	<b>% Eficiencia</b>
<b><i>Cu<sub>1</sub></i></b>	15,00		<b><i>Cu<sub>2</sub></i></b>	12,00
<b><i>Cu<sub>3</sub></i></b>	17,11		<b><i>Cu<sub>4</sub></i></b>	15,57
<b><i>Cu<sub>5</sub></i></b>	20,35		<b><i>Cu<sub>6</sub></i></b>	17,29
<b><i>Cu<sub>7</sub></i></b>	11,91		<b><i>Cu<sub>8</sub></i></b>	9,65
<b>Promedio</b>	16,09		<b>Promedio</b>	13,63

**Fuente:** Laboratorio Experimental de aguas potables, CEQIATEC e ITCR.

Al igual que los resultados anteriores las membranas de quitosano entrecruzadas removieron un mayor porcentaje que las membranas sin entrecruzar, siendo a la vez este menor al 50% que se esperaba en las membranas.

Comparando los resultados obtenidos entre los tres metales, no se puede establecer la efectividad de la membrana en concentraciones menores o mayores, es decir, se esperaba que a concentraciones menores la membrana fuese más eficiente, lo cual no ocurrió, por otra parte, ningún resultado sigue este patrón, por eso, se realizó el análisis meramente en porcentajes promedios, ya que en relación uno a uno, entre una membrana entrecruzada y otra sin entrecruzar, la entrecruzada removió mayores porcentajes para casi todos los casos a excepción de *Cd<sub>2</sub>*, *Cd<sub>1</sub>* y *Cr<sub>7</sub>*, *Cr<sub>8</sub>*.

Según los resultados obtenidos las membranas removieron con mayor eficiencia el cromo, que el cobre y la menor eficiencia se encontró para el caso del cadmio, esto para casos donde la membrana se encontraba entrecruzada y sin entrecruzar.

Se logró comprobar el tercer objetivo el cual establece determinar la eficiencia en la remoción de metales pesados con las membranas de quitosano,

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

dicha eficiencia no superó las expectativas de un 50% ,debido a factores que deben de controlarse, como el tamaño de poro en función del metal pesado, y a su vez el tiempo de vida de la membrana, la cual va en función de su máxima capacidad de saturación, la cual debe de probarse a concentraciones menores por unidad de contacto de la membrana lo cual no se estableció.

Lo relevante de esta parte se enfoca en la aplicación del quitosano en tecnología de tratamiento de membranas, la cual busca ser más amigable con el ambiente y desarrollar un ambito nuevo en la aplicación de sustancias naturales, una eficiencia de 23,05% para cromo, 14,10% cadmio , 16,09% cobre en membranas entrecruzadas indica un gran logro, el cual es la aplicación de membranas de quitosano con búsqueda a una opción donde las mismas superen el 50% de eficiencia, controlando los factores anteriormente mencionados.

## **Conclusiones**

- Se logró producir membranas de quitosano, controlando la preparación de solución de quitosano y la atmósfera de amoniaco, así como la concentración de quitosano en la cual las membranas responden con mejores propiedades físico-mecánicas.
- La concentración de glutaraldehído o agente entrecruzante donde las membranas responden con mejores propiedades, corresponde a 1/48, las membranas logran remover metales pesados de las disoluciones modelos.
- Las membranas presentan un déficit en eficiencia y tiempo de vida, a pesar de estas condiciones lo importante surge al lograr obtener una membrana capaz de retener metales pesados.
- Para las membranas de quitosano no se pueden definir el tipo de filtración a la que corresponden, según la IUPAC, debido a que las membranas presentan un tamaño promedio de poro con distribución muy amplia. Al entrecruzar las membranas se logró obtener mejores propiedades en cuanto a resistencia de las mismas en el proceso de filtración.
- La espectroscopia infrarroja no es un método adecuado para definir la estructura o composición de estas membranas debido a que no brinda una información específica respecto a su composición, debido a la baja concentración de glutaraldehído utilizado.
- Se logró aplicar la tecnología de membranas en la eliminación de metales pesados de aguas residuales, con una sustancia amigable con el ambiente.
- Se logró retener con una eficiencia de 23,05% para cromo, 14,10% cadmio y 16,09% cobre, en membranas entrecruzadas, lo cual indica la efectividad del entrecruzamiento de las mismas, ya que la eficiencia es mayor a la obtenida en las membranas sin entrecruzar, las cuales presentan una retención de 13,63% para cobre, 9,83% para cadmio y 20,52% para cromo.

## **Recomendaciones**

- ✓ Al trabajar las membranas de quitosano estas presentan eficiencias no superiores al 25%, por ende, es necesario encontrar la forma de elevar esta eficiencia en más de un 50%, esto se podría lograr buscando el punto máximo de entrecruzamiento versus el tiempo de vida de la membrana.
- ✓ Modificar la metodología de preparación de las membranas en cuanto a los reactivos o procedimiento, existen opciones de agentes entrecruzante aún no probados, como por ejemplo la Acrilamida y bis-acrilamida, los cuales han sido utilizados en geles de análisis molecular, donde uno forma fibras y el otro se encarga de entrecruzar, en este caso el quitosano.
- ✓ Realizar otros ensayos con diferente concentración, estas superiores a un 5 % de quitosano para así aumentar el espesor de la membrana y darle mayor resistencia a la misma.
- ✓ Entre otras opciones se encuentra utilizar el quitosano en forma de columna de retención, haciendo pasar el fluido atreves de esta y así retener los metales pesados.

## **Bibliografía**

1. Allinger, N. (1984). Química Orgánica (Segunda ed.) España: Reverte. Aroua MK ZF, Sulaiman NM. Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*. AUG 25; 2007; 147(3):752-758.
2. APHA-AWWA-WEF.1999.*Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th Edition.Washington.
3. García, C. (s. f.). Propiedades Mecánicas (1) Medellín: Universidad Nacional de Colombia.2008.
4. Mallevalle J OP, Wierner M. *Tratamiento del agua por procesos de membrana*. primera ed. España: Mc Graw Hill; 1998.
5. Ministerio de ambiente y energía (MINAE), Dirección de gestión de Calidad del Ambiente (DIGECA). Canon Ambiental de vertido. Decreto 34431-MINAE.Gaceta 74 del 17 de abril del 2008.
6. Paulino AT GM, Reis AV, Tambourgi EB, Nozaki J, Muniz EC Capacity of adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solutions by Chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of desacetylation. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*. AUG 17; 2007; 147 (1-2):139-147.
7. Schmuhl R. KH, Keizer K. Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by Chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Water SA*. January 2001; 27(1).
8. Song S. YB, Shim W., Hudson S., Hwang T. . Synthesis of Biocompatible CS-g-CMS ion exchangers and their adsorption Behaviour for heavy metal ions. *JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY* NOV 2007; 13(6):1009-1016.
9. Trimukhe KD, Varma, A. J. Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydrates Polymers* JAN 5; 2008; 71 (1):66-73.
10. Vara v, A. (s. f.). Hidrogeles España: Escuela de Ingenierías Industriales - UVa.
11. Velásquez CL. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en Química*. 2006; 1(2):15-21.

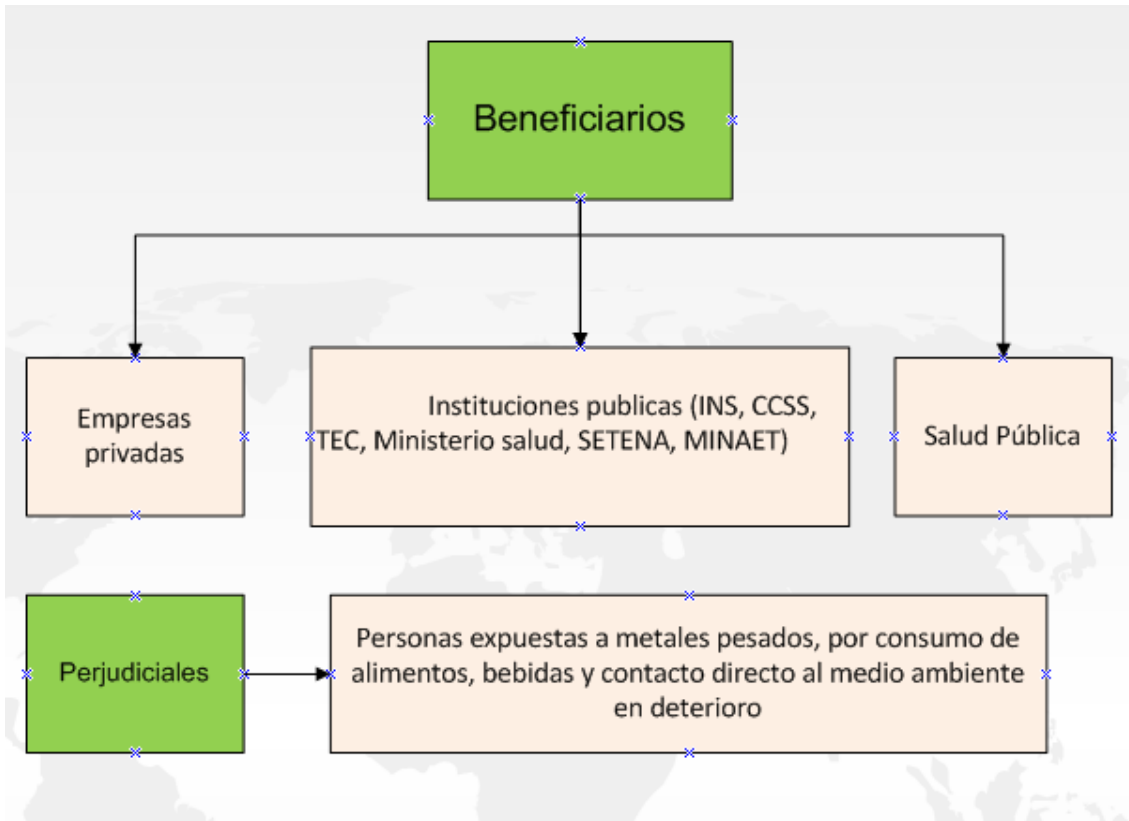
***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

12. Von Liam. N. Robinson. Water Resources Research Progress, 2008, NOVA Sciences Publishers. pag 156.



*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

## Anexo 1. Árbol de Beneficiarios del Proyecto



**Figura 21.** Árbol de beneficiarios del proyecto

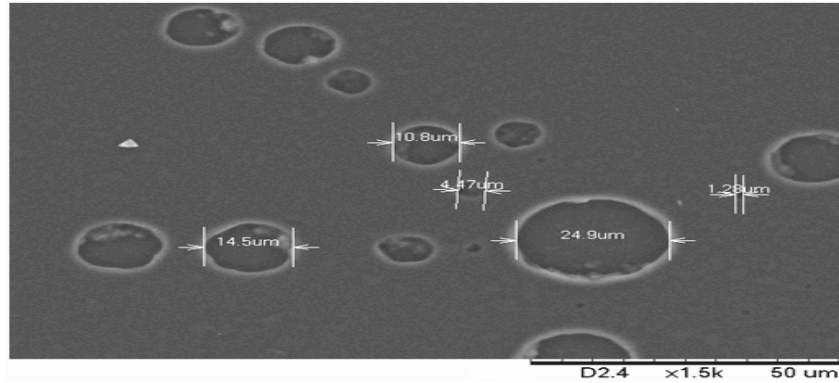
## **Anexo 2. Cuadros de resultados**

**Cuadro 2.** Códigos de membranas para pruebas fisicoquímicas.

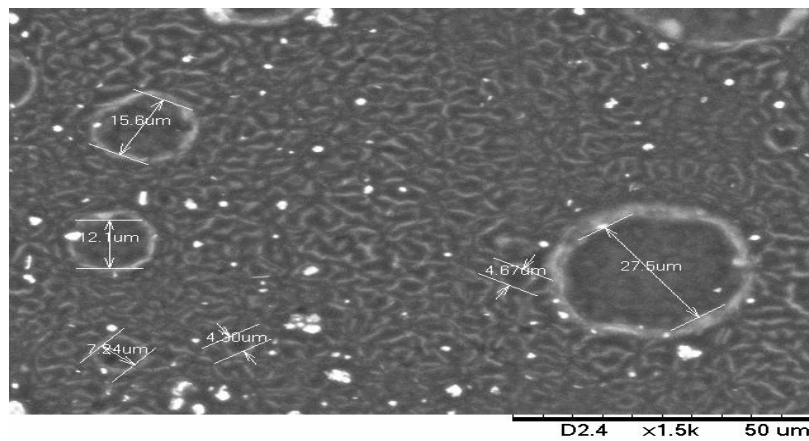
<b>Código de Identificación membrana</b>	<b>de</b>	<b>Identificación</b>	<b>Lugar de envió para análisis</b>
xx-1		1,75%, Sin entrecruzar, Sin glicerina	INA
xx-2		1,75%, Sin entrecruzar, Sin glicerina	INA
xx-3		1,75%, Sin entrecruzar, Sin glicerina	INA
xx-4		1,75%, Sin entrecruzar, Sin glicerina	Materiales
xx-5		1,75%, Sin entrecruzar, Sin glicerina	Materiales
xx-6		1,75%, Entrecruzada; 1-64	INA
xx-7		1,75%, Entrecruzada;1-64	INA
xx-8		1,75%, Entrecruzada;1-64	INA
xx-9		4-2-10; Entrecruzada	Materiales
xx-10		4-2-10; Entrecruzada	INA
xx-11		4-2-10; Entrecruzada	INA
xx-12		4-2-10; Entrecruzada	Materiales
xx-13		4-2-10; Entrecruzada	Materiales
xx-14		8-2-10; Entrecruzada	INA
xx-15		1,75%, sin glicerina, Sin entrecruzar	Materiales
xx-16		1,75%, sin glicerina, Sin entrecruzar	Materiales
xx-17		1,75%, sin glicerina, Sin entrecruzar	Materiales
xx-18		1,75%, sin glicerina, Sin entrecruzar	Materiales
xx-19		1,75%, sin glicerina, Sin entrecruzar	INA
xx-20		XK-4 1%	Materiales
xx-21		XJ-40.88%	INA
xx-22		11-5-10	INA
xx-23		12-3-10 membrana entrecruzada	Materiales
xx-24		22-2-10 entrecruzada 1 gramo	INA
xx-25		1,75% ; Sin entrecruzar, sin glicerina	Materiales

### **Anexo 3. Anexo de Figuras.**

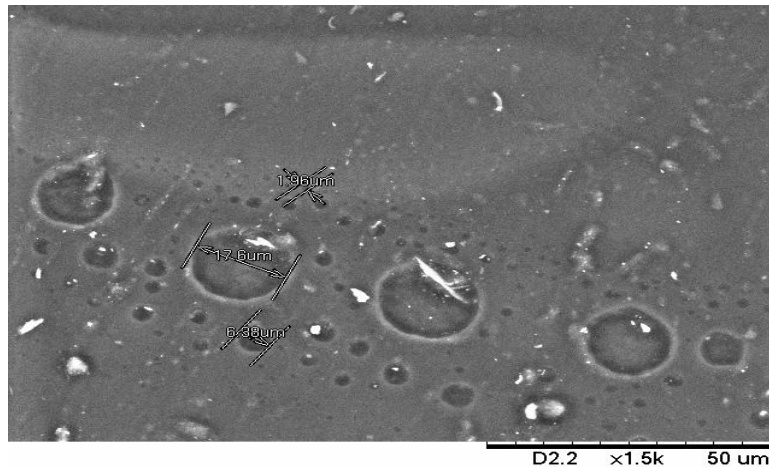
#### **Análisis de Microscopia electrónica de Barrido.**



**Figura 22.** Código XX-25, 1,75% m/m quitosano; Sin entrecruzar, sin glicerina.

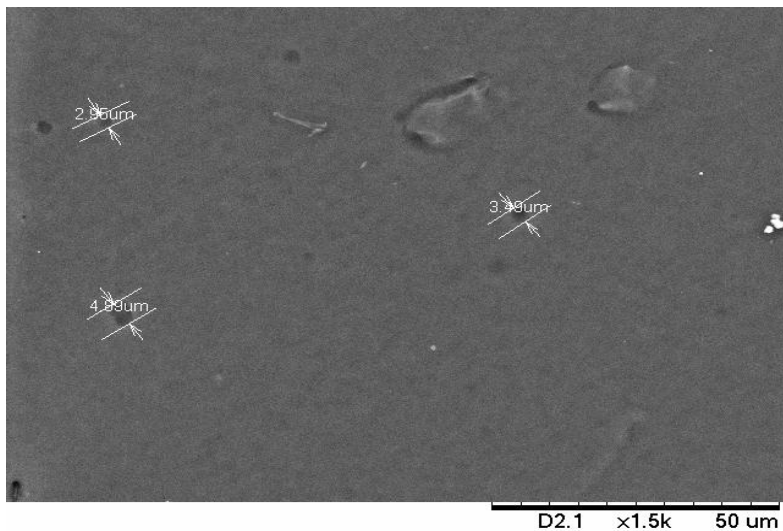


**Figura 23.** Código XX-23, 12-3-10 membrana entrecruzada, 2% quitosano 1/16 glutaraldehido.

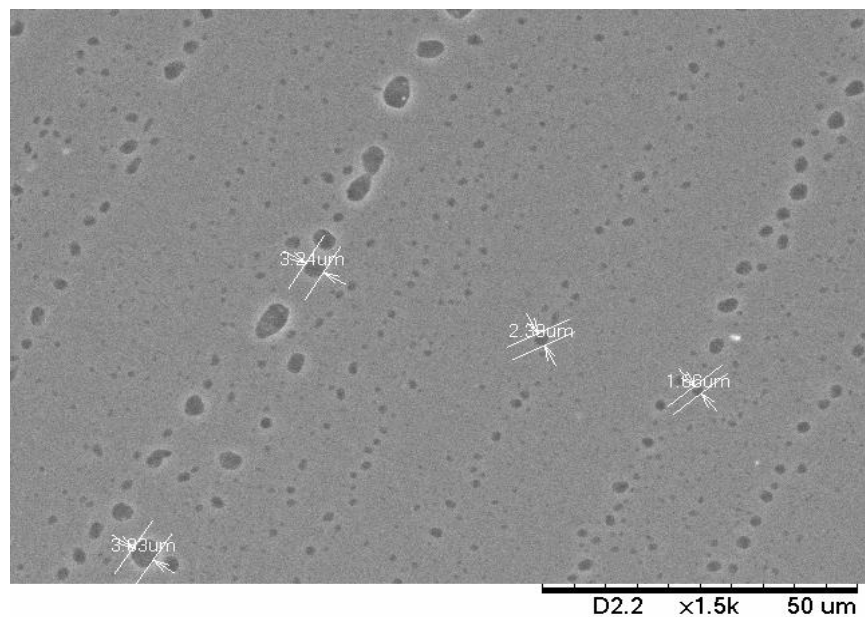


**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**

**Figura 24.** Código XX-20, Membrana X<sub>K-4</sub> 1% m/m quitosano, con glicerina entrecruzada.

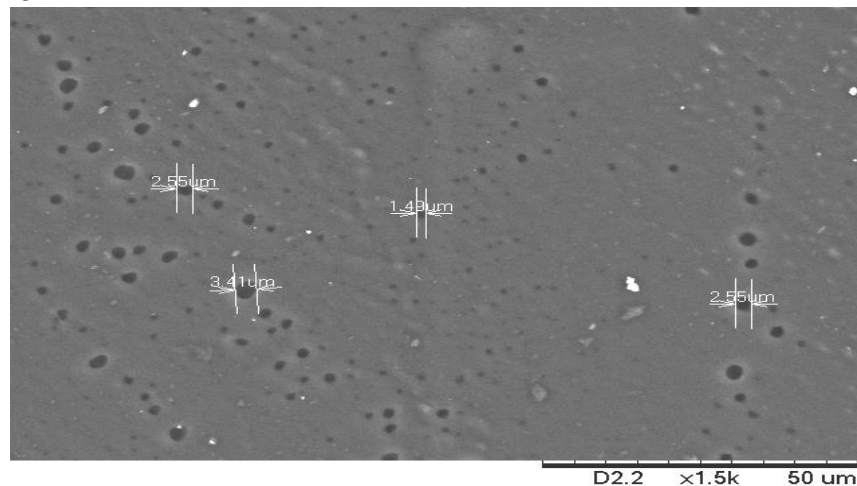


**Figura 25.** Código. XX-18, 1,75% quitosano, sin glicerina, Sin entrecruzar.

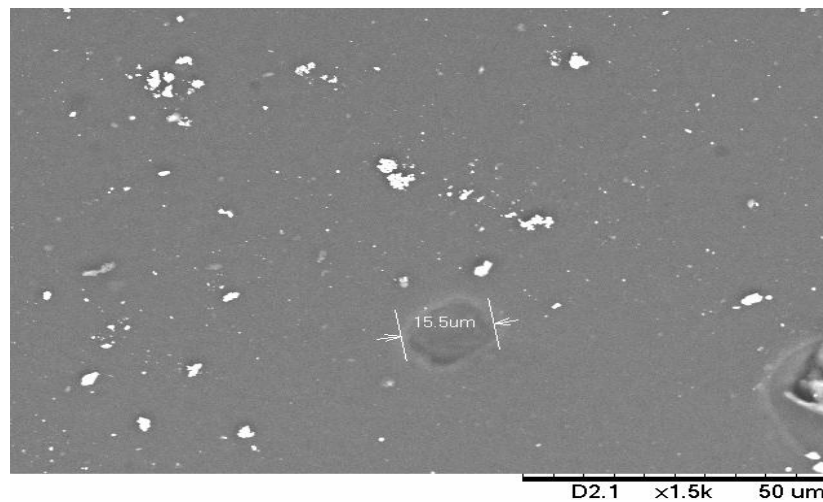


**Figura 26.** Código. XX-17, 1,75% quitosano, sin glicerina, Sin entrecruzar.

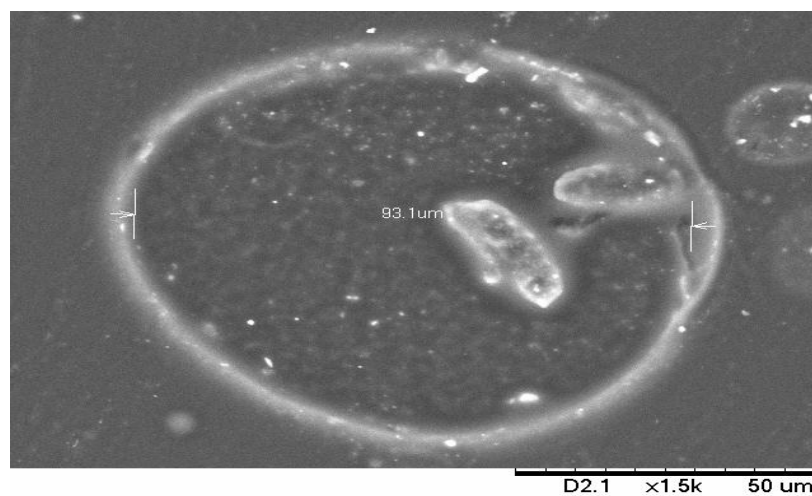
**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**



**Figura 27.** Código. XX-16, 1,75% quitosano, sin glicerina, Sin entrecruzar.

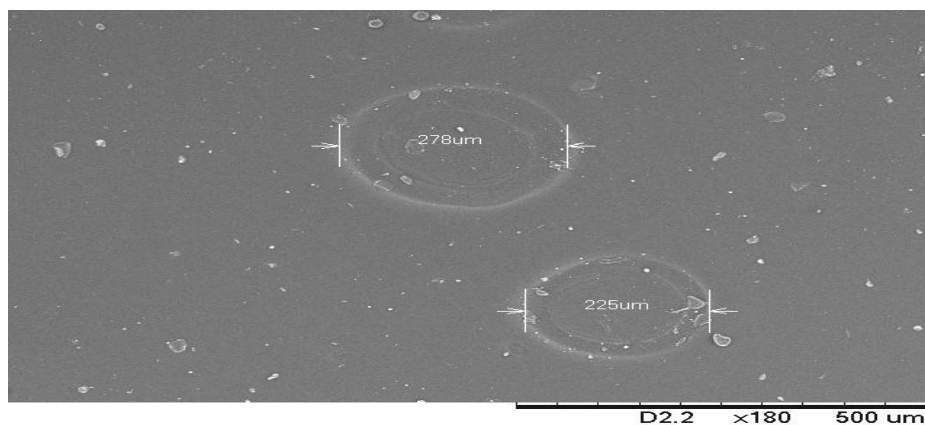


**Figura 28.** Código. XX-15, 1,75% quitosano, sin glicerina, Sin entrecruzar.

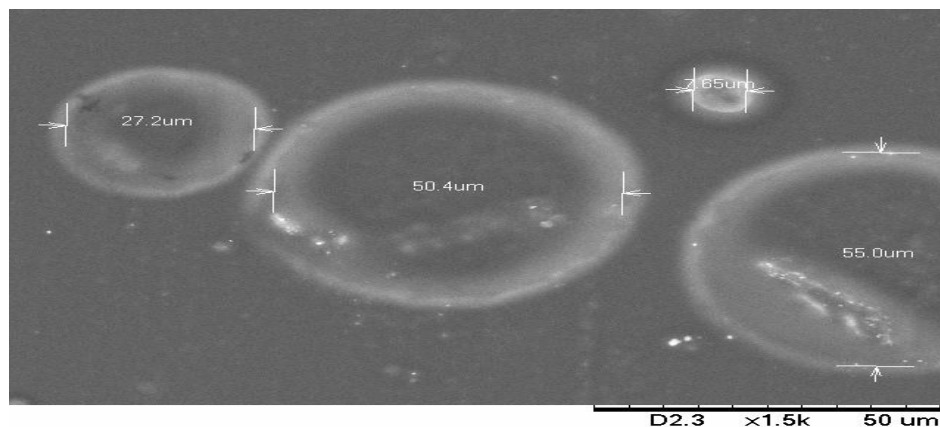


**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**

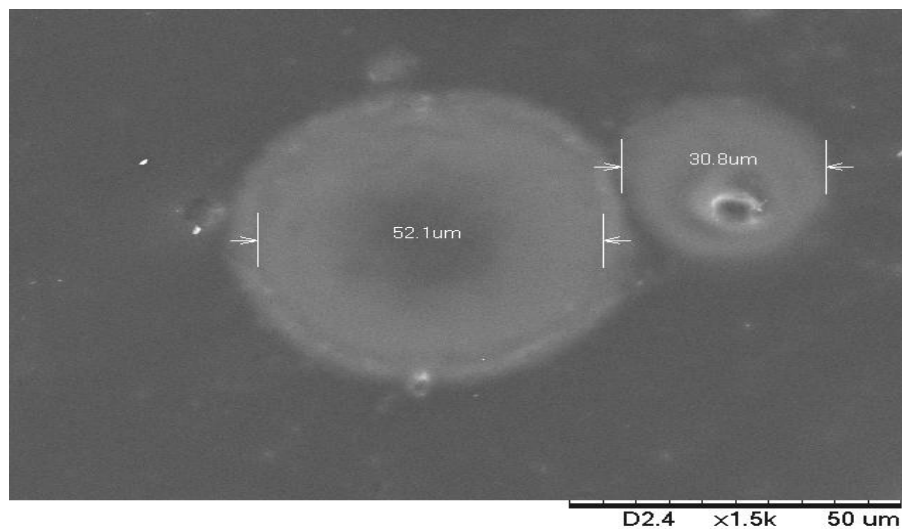
**Figura 29.** Código. XX-13, 4-2-10; Entrecruzada, al 2% de quitosano, sin glicerina.



**Figura 30.** Código. XX-12, 4-2-10; Entrecruzada, al 2% de quitosano, sin glicerina.

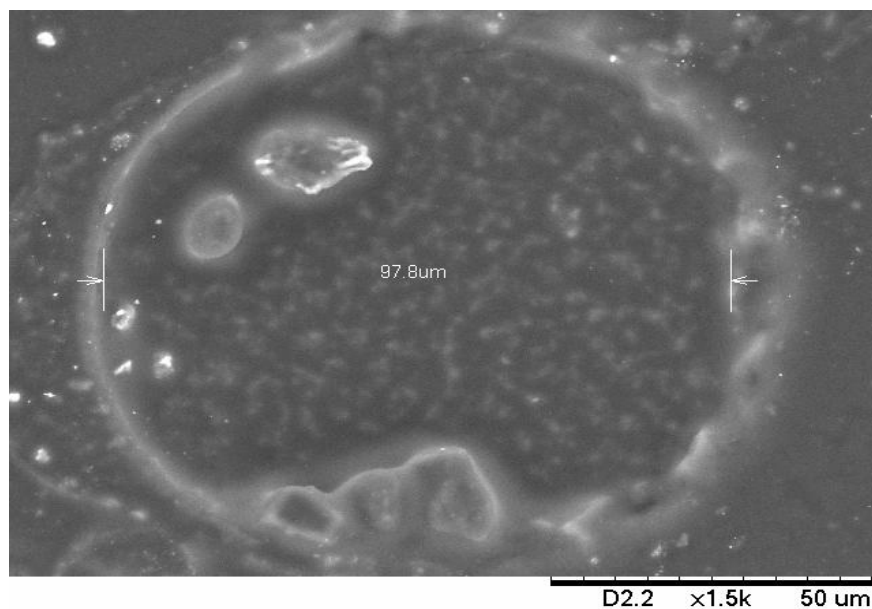


**Figura 31.** Código. XX-9, Código. XX-12, 4-2-10; Entrecruzada, al 2% de quitosano, sin glicerina



*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

**Figura 32.** Código. XX-5, 1,75% quitosano, Sin entrecruzar, Sin glicerina







**Figura 33.** Código. XX-4, 1,75% quitosano, Sin entrecruzar, Sin glicerina.

*Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.*

## Anexo 4 Presupuesto del proyecto

**Cuadro 3.** Presupuesto del proyecto de Eliminación de metales pesados de aguas residuales con membranas de quitosano.

<b>Reactivos</b>	<b>Ingreso</b> 	<b>Egreso</b> 
quitosano medio peso molecular	Contribución del CEQIATEC y CIPA	250.000
Acido Acético Glacial		15.000
Glutaraldehido		25.000
Glicerina		12.000
Hidróxido de amonio		15.000
<b>Materiales e instrumentos</b>	<b>Ingreso</b> 	<b>Egreso</b> 
Placas petri	Para estos puntos se presentan como ingresos ya que no existe compra de los mismos, el proyecto cuenta con la contribución del CEQIATEC y de CIPA en lo que respecta a cristalería y materiales	25.000 (adquisición de nuevas placas) <b>Costos por uso</b>
Pastillas magnética		1.500
Beaker		7.000
Erlenmeyer		15.000
Agitadores		25.000
Policías		2.000
Pipetas		30.000
Espátulas		2.500
Buretas		15.000
Cámara de amoniaco		5.000
Horno		70.000
Papel aluminio		1.000
Balanza granataria		20.000
Flujometro		25.000
pH-metro		40.000
Equipo de filtración	50.000	30.000 (modificación del equipo, llave de paso, prensa y filtro).
Manómetros	20.000	15360 (30 dolares) cambio 3/4/2010



**Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.**

<b>Análisis de laboratorio</b>	<b>Ingreso</b> 	<b>Egreso</b> 
Espectroscopia	150.000	150.000
Absorción atómica	.....	500.000
Tensión de membrana	.....	300.000
Tamaño de poro (microscopio electrónico de barrido).	.....	300.000
<b>Transporte y muestreo</b>	<b>Ingreso</b> 	<b>Egreso</b> 
Uso automóvil en visitas	.....	300.000
Toma de muestra	.....	50.000
Viáticos	.....	20.000
<b>Servicios profesionales</b>	2.120.000 (investigador)	400.000 (colaboradores e investigador)
<b>Impresiones, encuadernado y otros</b>	15.000	45.000
<b>Total</b> 	2.355.000	2.466.360

## Descripción del presupuesto

Ante todo proyecto el costo viene a formar parte fundamental del mismo. Para la elaboración meramente de las membranas de quitosano se requirió de reactivos químicos necesarios como los son el ácido acético, quitosano medio peso molecular, hidróxido de amonio, glicerina, espray lubricante, además, sin dejar de lado una variedad de cristalería necesaria para llevar a cabo la labor. Considerando que el proyecto conto con la colaboración en este ámbito con el CEQIATEC y el CIPA se determina un posible egreso considerado por el deterioro de la cristalería de los laboratorios, por el uso de las mismos, por otra parte, en la utilización de reactivos, con el fin de contribuir con los laboratorios por la utilización de los diferentes reactivos se establece un egreso significativo.

En lo anterior se enfatiza principalmente en la primera fase del proyecto la cual constituyo la optimización del agente entrecruzante y la creación de las membranas de quitosano. Seguidamente se consideraran algunas modificaciones al equipo de filtración actual, por lo tanto se necesitara de un egreso de 45 360

***Eliminación de Metales Pesados de Aguas Residuales con Membranas de quitosano, Escuela de Química, ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica, 2011.***

colones para dichas modificaciones, las cuales abarcan en la inversión de compra de un manómetro, adaptador para filtración y una presa.

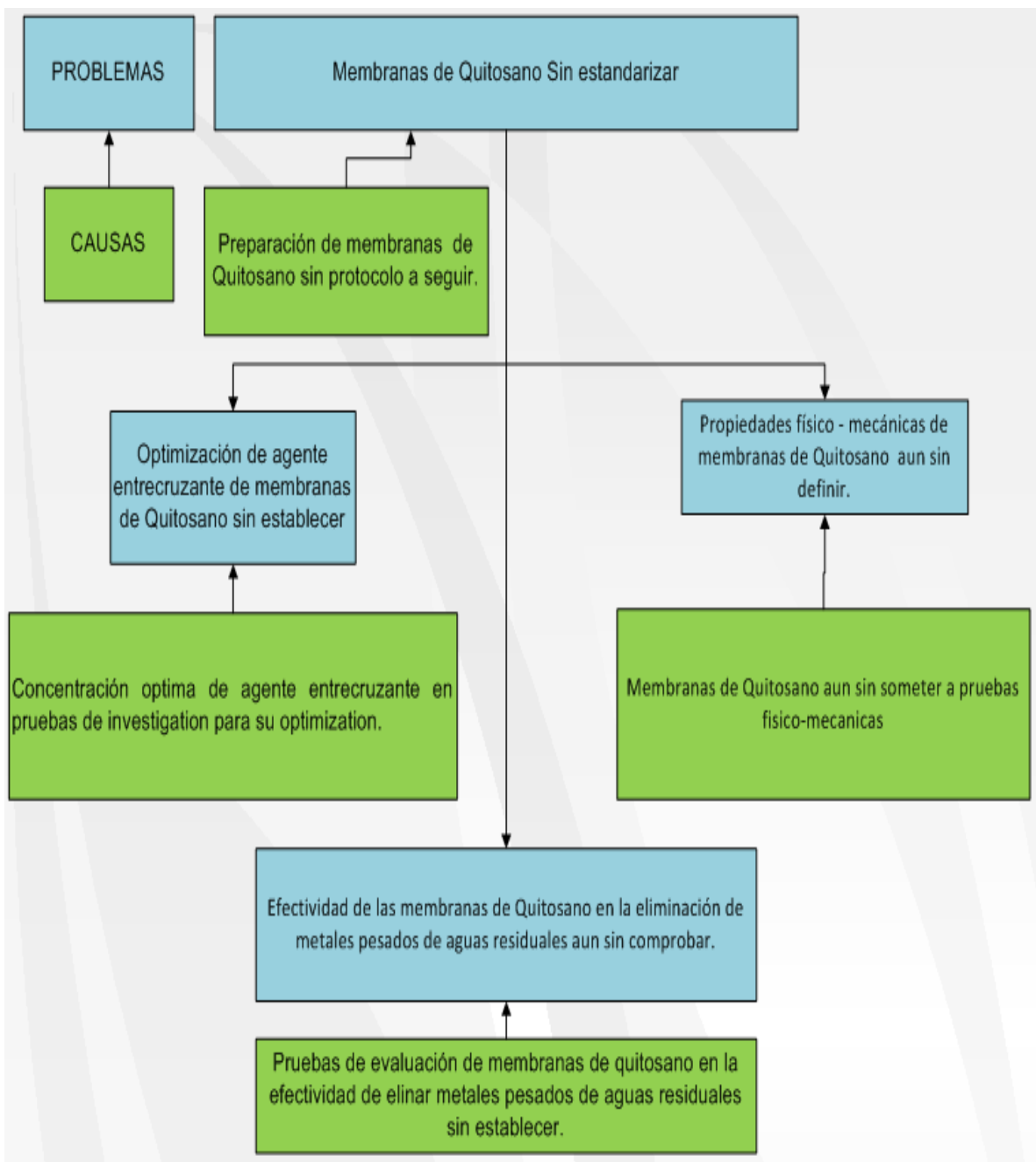
En la definición de algunas de las propiedades físico-mecánicas de las membranas de quitosano se necesitó el uso de equipo de espectroscopía infrarroja, tensión y microscopio electrónico de barrido, para estos puntos se contó con el presupuesto para realizar dichos análisis a las membranas de quitosano en diferentes laboratorios.

En la fase 3 del proyecto, la cual consistió en la comprobación de la efectividad de las membranas de quitosano, se necesitó de presupuesto necesario para el transporte en automóvil con el fin de tomar muestras de diferentes industrias que vierten aguas residuales con metales pesados, así como el necesario para cubrir el costo de toma que realiza el asistente de laboratorio y los viáticos del personal en la gira a las empresas.

En lo que respecta a servicios profesionales se tomó como un ingreso de 2.120.000 colones por parte de la contribución de la persona encargada de llevar a cabo la investigación y un egreso de 400.000 colones los cuales cubren el tiempo de contribución al proyecto por parte de profesores o personas colaboradoras al mismo.

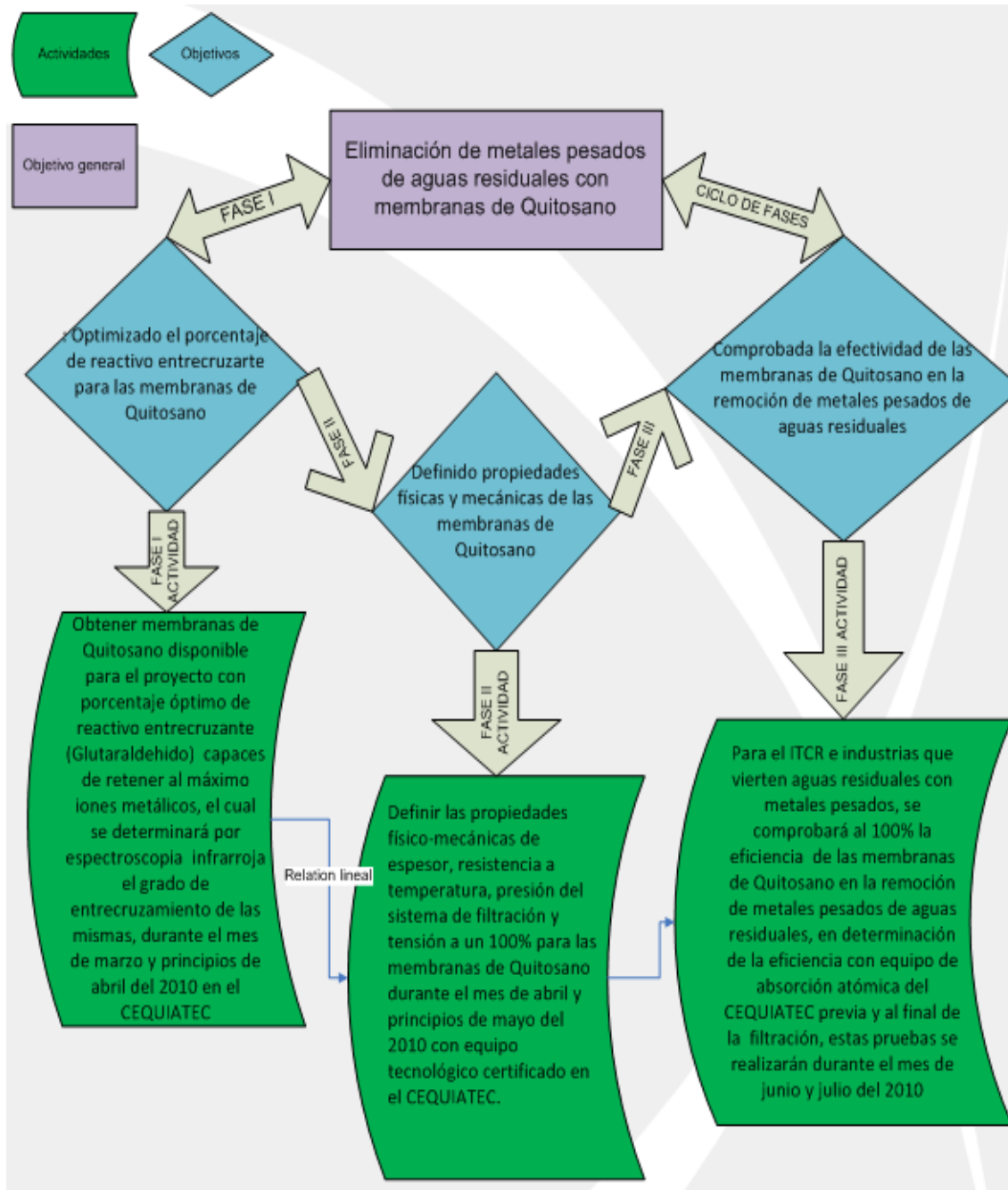
Por último en impresiones y encuadernado se establece la suma de 45.000 colones como egreso para la impresión y copias de análisis de laboratorio así como las bitácoras necesarias para la comprobación del proyecto.

## Anexo 5. Árbol de problemas y causas



**Figura 34.** Árbol de problemas y causas.

## Anexo 6 Diagrama de Actividades



**Figura 35.** Diagrama de actividades del proyecto y vinculación con los objetivos.

## **Anexo 7. Riesgos y Supuestos del Proyecto**

**Cuadro 4.** Riesgos y supuestos del proyecto de eliminación de metales pesados de aguas residuales con membranas de quitosano.

<b>Objetivos</b>	<b>Riesgos</b>	<b>Descripción</b>
<b><i>Optimizado el porcentaje de reactivo entrecruzante para las membranas de quitosano</i></b>	<p>Equipo de laboratorio no disponible.</p> <p>Reactivos para la preparación no al alcance.</p> <p>Espectroscopio infrarrojo fuera de servicio o dañado.</p>	<p>En la producción de membranas de quitosano es indispensable el equipo de laboratorio, ya que sin él no se llevaría a cabo la creación de las mismas, por ende prepararlas sin la disponibilidad de reactivos sería como tratar de viajar al espacio caminando por el aire. Por otra parte el Espectroscopio infrarrojo permite confirmar realmente si las membranas se encuentran con un óptimo entrecruzamiento, no disponer del mismo llevaría a no alcanzar el objetivo.</p>

<p><b>Definido propiedades físicas y mecánicas de las membranas de quitosano</b></p>	<p>Manómetro no disponible.</p> <p>Tensilón no disponible.</p> <p>Válvula reguladora de flujo no disponible.</p> <p>Equipo de filtración no disponible.</p> <p>Equipo para medir elongación de la membrana no disponible.</p> <p>No se cuenta con termómetro y equipo para medir pH.</p>	<p>Definir las propiedades físico-mecánicas de las membranas de quitosano requiere de la disponibilidad de una diversidad de equipos de laboratorio. La tensión de la membrana debe de ser lo suficiente para que la misma permita el paso del fluido y esta a la vez no se rompa, por lo tanto, al no disponerse de un medidor de tensión de la misma, no se podría establecer una de las propiedades físicas de gran importancia la cual va de la mano con la mecánica de filtración de las membranas. Estos puntos presentan un enlace común ya que son dependientes unos de otros. Sin equipo de filtración no se puede determinar el flujo al cual la membrana brinda su mejor rendimiento y de igual manera, no se podría determinar la</p>
--------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

		presión a la cual la membrana ejerce un mejor desempeño. Es decir se consideran riesgos estos puntos ya que sin ellos no se lograría estandarizar las membranas.
<b><i>Comprobada la efectividad de las membranas de quitosano en la remoción de metales pesados de aguas residuales.</i></b>	<p>Equipos y transporte no disponible para el muestreo en las diferentes industrias y preparación de disoluciones modelo.</p> <p>No Colaboración por parte de empresas o industrias que vierten metales pesados.</p> <p>Equipo de absorción no disponible.</p> <p>No se puede determinar la efectividad de las membranas de quitosano.</p>	<p>La disponibilidad de las empresas para realizar la investigación es fundamente ya que lograr obtener las muestras depende de la colaboración de las mismas. Por otra parte el equipo de absorción atómica nos permitirá realizar un análisis exacto de la efectividad de las membranas de quitosano, en la remoción de metales pesados, ya que el análisis debe realizarse previo y pos filtrado de la muestra.</p>